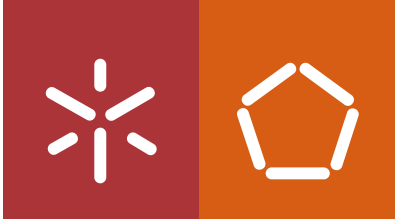


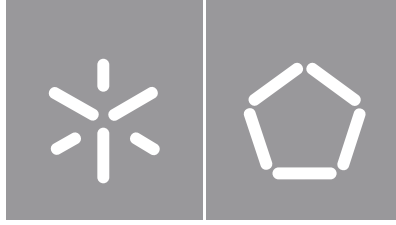


Francisca da Silva Marinho

**Termoformação de compósitos de
biopolímeros com desperdícios de
cartão**

Universidade do Minho
Escola de Engenharia





Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Francisca da Silva Marinho

Termoformação de compósitos de biopolímeros com resíduos de cartão

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia de
Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do
Professor Doutor Fernando Moura Duarte



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Francisca da Silva Marinho

Termoformação de Compósitos de biopolímeros com desperdícios de cartão

Dissertação de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação do

Professor Doutor Fernando Moura Duarte

Outubro de 2022

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

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

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

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição

CC BY

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

AGRADECIMENTOS

Este último ano revelou-se um ano desafiante, difícil, com muitos altos e baixos, tornando-se num ano fulcral para a finalização desta longa etapa de cinco anos. Contudo, não poderia deixar de agradecer a todos os que nela participaram, que ajudaram a que esta chegasse ao fim.

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, por me apoiarem, por me acompanharem e pela confiança que depositaram em mim ao longo de todo o meu percurso académico, pois sem eles não seria possível.

Ao meu orientador, Professor Doutor Fernando Duarte, pela paciência, atenção, partilha de conhecimento e disponibilidade ao longo deste último ano.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros, pela disponibilidade e auxílio nos ensaios e processos realizados.

Aos meus amigos em particular àqueles que partilharam o mesmo nestes últimos 5 anos, um agradecimento especial à Beatriz Castro, ao Gonçalo Osório, à Carolina Campos, ao Diogo Serra e à Sara Barbosa, pelo apoio, companheirismo e interajuda demonstrados ao longo destes 5 anos.

Aos meus avós, aos meus tios e primos, pelo apoio inabalável de demonstram para comigo, o meu obrigado.

Por fim, um especial agradecimento ao meu namorado, por não ter desistido de mim nos momentos mais difíceis, pela sua infinita paciência e carinho.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

RESUMO

Neste trabalho desenvolveu-se compósitos de biopolímeros com resíduos de cartão provenientes de indústria da embalagem, nomeadamente, de embalagens de ovos, para a produção de embalagens termoformadas. A incorporação destes numa matriz de um biopolímero tem como principal objetivo desenvolver embalagens reutilizáveis que no seu fim de vida útil sejam compostáveis, mitigando o impacto ambiental.

O cartão foi caracterizado morfológicamente e termicamente, de modo a avaliar a sua apetência para ser processado por extrusão. Os resultados do TGA mostraram estabilidade térmica do cartão até cerca de 200°C. Prepararam-se compósitos com o biopolímero Inzea F38 da Nurel e cartão com diferentes taxas de incorporação, nomeadamente, 5%, 10% e 15%. Inicialmente, preparam-se dois masterbatch com 50% de carga, um com F38 de injeção e outro com Vinnex8880, um agente compatibilizador que visa melhorar a interação entre carga-polímero adequado para biopolímeros. Seguidamente, foram preparadas por extrusão as várias composições em forma de folha, diluindo nas proporções adequadas os masterbatch para se obter composições com 5%, 10% e 15% de carga. Para as composições de 15% de carga, estudou-se ainda a influência da adição de outros polímeros, nomeadamente do biopolímero da Inzea o F10 e do Vinnex 2504, com ductibilidade superior ao F38, para mitigar o possível aumento de rigidez provocado pela incorporação das cargas.

Para a caracterização mecânica dos materiais compósitos foram cortados provetes no sentido da extrusão e no sentido perpendicular à extrusão. Os resultados mostraram que os compósitos são materiais com menor deformação à rotura. A adesão carga-matriz foi observada por SEM em amostras cortadas em folhas antes de termoformar e em regiões das peças termoformadas que sofreram maior deformação. Em ambas as situações, mostram uma excelente compatibilidade e adesão entre carga e a matriz polimérica. A presença do aditivo, também identificada nas imagens de SEM como uma fase não miscível e muito bem distribuída, facilitando o processo de adesão. A termoformabilidade dos materiais compósitos foi estudada termoformando as folhas obtidas, usando um molde protótipo com diferentes razões de estiramento e a várias temperaturas. Os resultados mostraram que a termoformabilidade depende da percentagem de incorporação de carga, obtendo-se um rácio de área máximo de 2 para 5% e de 7 para 15% de carga em molde fêmea.

Palavras-Chave: Resíduos de cartão; Biopolímeros; Compósitos de fibras naturais; Termoformação

ABSTRACT

In this dissertation biopolymers composites were developed with cardboard waste sourced from the packing industry, particularly, egg packaging, to produce thermoformed packaging. The incorporation of this waste into a polymeric matrix has as its main objective the development of reusable packaging which, at the end of their useful life are compostable, to mitigate their environmental impact.

The cardboard was characterized morphologically and thermally in order to evaluate its capability to be processed by extrusion. The results of TGA shows thermal stability of cardboard up to 200°C. Composites were prepared with Nurel's Inzea F38 biopolymer and cardboard wastes with different incorporation rates, specifically, 5%, 10% and 15%. In a first phase, two masterbatches with 50% filler were prepared one with injection grade F38 and other with Vinnex8880, a dispersant and coupling agent, aiming the improvement of fillers-polymer interaction, and it is compatible with biopolymers. In a second phase of the work, were extruded sheets, diluting the masterbatch in the adequate proportions, of both F38 and Vinnex 8880, to obtain compositions with 5%, 10% and 15% of fillers. For compositions with 15% filler, the influence of the addition of other polymers was also studied, particularly, Nurel's Inzea F10 biopolymer and Vinnex8880, whose ductility is higher than F38, to minimize the possible rigidity increment due to the incorporation. For the mechanical characterization of composite materials test samples were cut from the extruded sheets, in the direction of extrusion and perpendicular to the extrusion. The results showed that the materials present lower strain at break and higher elastic modulus when compared the neat materials, keeping the ductile behaviour. The filler-polymers adhesion was observed by SEM in samples collected from sheets before thermoforming and in regions of thermoformed parts that suffered the highest deformation. In both situations, they show an excellent compatibility and adhesion between the filler and the polymeric matrix. The presence of the additive, also identified in the SEM images as an immiscible phase and with a good distribution, enhance the adhesion process. The thermoformability of composite materials was studied by thermoforming the extruded sheets, using a prototype mould with different stretch ratios and various temperatures. The results show that the thermoformability is strongly dependent on the percentage of filler incorporation, obtaining a maximum area ratio of 2 for 5% and 7 for 15% load on the female part of the mould.

KEYWORDS: CARDBOARD WASTE; BIOPOLYMERS; NATURAL FIBBER COMPOSITES; THERMOFORMING

ÍNDICE

<i>Licença concedida aos utilizadores deste trabalho</i>	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos	xix
1. Introdução	21
1.1 Enquadramento e motivações	21
1.2 Organização da dissertação	23
2. Estado de Arte	24
2.1 Termoformação	24
2.2 Materiais compósitos	29
3. Procedimento Experimental	31
3.1 Materiais	32
3.2 Preparação do masterbatch	38
3.3 Extrusão de folha	39
3.4 Caracterização dos compósitos	43
3.4.1 Caracterização mecânica: Ensaios de tração	43
3.4.3.2 Testes para avaliação da termoformabilidade	48
3.4.4 Adesão carga/matriz	56

3.4.5	Testes de biodegradabilidade	56
4.	Discussão de resultados	57
4.1	Caracterização dos compósitos	57
4.1.1	Caracterização mecânica: Ensaio de tração	57
4.1.2	Distribuição das cargas antes de termoformar	64
4.1.3	Distribuição das cargas depois de termoformar	66
4.1.4	Avaliação da termoformabilidade	67
4.1.5	SEM	81
4.1.6	Ensaio de biodegradabilidade	93
5.	Conclusões e propostas de trabalhos futuros.....	96
	Bibliografia.....	99
	Anexo I – Ficha técnica do Biopolímero da Inzea F38.....	103
	Anexo II – Ficha técnica do Biopolímero da Inzea F10	104
	Anexo III – Ficha técnica Vinnex 8880	105
	Anexo IV – Ficha técnica do Vinnex 2504.....	107
	Anexo V – Gráficos de tensão-deformação: Ensaio de tração	109
	Anexo VI – Imagens SEM: Folha antes de termoformar	117
	Anexo VII – Imagens SEM: Peças termoformadas.....	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema das etapas do processo de termoformação	24
Figura 2: Representação de um molde macho (positivo) e fêmea (negativo), respetivamente [5]	25
Figura 3: Aquecedores de termoformação por radiação [8]	25
Figura 4: Variação da temperatura ao longo da folha antes da termoformação [9]	26
Figura 5: Variação do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura que definem as janelas de operatórias dos polímeros amorfos vs semicristalinos [13]	27
Figura 6: Equipamento de tração a quente com uma câmara termoestática acoplada [65]	28
Figura 7: Efeito do aumento da temperatura nas características do material (a) Tensão em função da temperatura (b) Deformação em relação à temperatura [64]	28
Figura 8: Matriz polimérica com adição de cargas [22]	29
Figura 9: Organização do procedimento experimental	31
Figura 10: Carga proveniente dos resíduos de cartão a ser utilizada	33
Figura 11: Ensaios de microscopia de campo claro (1) Fibras dispersas (2) Medição de algumas fibras dispersas	34
Figura 12: Ensaio de termogravimetria dinâmica em ambiente de ar	35
Figura 13: Curvas isotérmicas a 160°C, 180°C, 200°C e 220°C - Percentagem de perda de massa em função do tempo	36
Figura 14: Doseadores de material, Departamento de Engenharia de Polímeros.....	38
Figura 15: Linha de produção da folha	41
Figura 16: Frente de fluxo mais abundante ao centro	41
Figura 17: Cortante em forma de provete com medidas standarizadas	43
Figura 18: Prensa.....	43
Figura 19: Ilustração de um provete obtido para o os ensaios de tração	43
Figura 20: Equipamento de tração, INSTRON 5969	44
Figura 21: Colocação da amostra nas amarras do equipamento	44
Figura 22: Disposição do molde no interior do equipamento	45

Figura 23: Dimensões da primeira placa	45
Figura 24: Molde completo	46
Figura 25: Layout dos furos de vácuo em cada orifício, com dimensões em mm.....	47
Figura 26: Vista interna do molde completo com respectivos furos de vácuo e dos respectivos furos de remoção	48
Figura 27: Máquina termográfica FLIR [68]	49
Figura 28: Software que permite a obtenção da temperatura média da folha antes de termoformar.....	49
Figura 29: Esquema ilustrativo da designação de cada placa no molde, com a respetiva vista do topo.....	51
Figura 30: Esquema ilustrativo da parte fêmea do molde	51
Figura 35: Esquema ilustrativo do perfil do molde com os patamares referentes a cada placa	52
Figura 32: Micrótopo	54
Figura 33: Amostra entre duas lamelas, embebida em bálsamo do Canadá.....	54
Figura 34: Amostras com pesos de 0,5kg.....	54
Figura 35: Seleção da zona a analisar da peça termoformada	54
Figura 36: Amostras envolvidas em resina dentro de um molde indicado para o efeito ..	55
Figura 37: Equipamento de polimento Minitex 233 da Presi	55
Figura 38: Gráfico de barras do valor médio da tensão à tração para as composições com 5% de carga	58
Figura 39: Gráfico de barras do valor médio da percentagem de deformação para as composições com 5% de carga	59
Figura 40: Gráfico de barras do valor médio do módulo de elasticidade para as composições com 5% de carga	59
Figura 41: Gráfico de barras do valor médio da tensão à tração para as composições com 10% de carga.....	60
Figura 42: Gráfico de barras do valor médio da percentagem de deformação para as composições com 10% de carga	60
Figura 43: Gráfico de barras do valor médio do módulo de elasticidade para as composições com 10% de carga	61

Figura 44:Gráfico de barras do valor médio da tensão à tração para as composições com 15% de carga	62
Figura 45: Gráfico de barras do valor médio da percentagem de deformação para as composições com 15% de carga	63
Figura 46:Gráfico de barras do valor médio do módulo de elasticidade para as composições com 15% de carga	63
Figura 52: Imagens ilustrativas do processo de análise microscópica de microscopia por reflexão	67
Figura 48: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_5%carga	68
Figura 49: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_10%carga	69
Figura 50: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_15%carga	70
Figura 51: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_5%carga	72
Figura 52: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_10%carga	72
Figura 53:Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_15%carga	73
Figura 54: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_5%carga	74
Figura 55: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_10%carga	75
Figura 56: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_15%carga	75
Figura 57: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_5%carga	77
Figura 58: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_10%carga	77
Figura 59: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_15%carga	78

Figura 60: Processo de termoformação das composições - Registos fotográficos	80
Figura 61: Amostra com 5% de carga(Vinnex8880)_Terra	94
Figura 62: Amostra com 15% carga(F38)_Terra	94
Figura 63: Amostra com 15% carga(F38)_Água doce	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns estudos já elaborados na incorporação de fibras em matrizes poliméricas [24] [25]	29
Tabela 2: Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais (adaptada) [26]	30
Tabela 3: Dados obtidos através das medições das fibras de cartão.....	34
Tabela 4: Perfil de temperaturas masterbatch baseado em F38, na extrusora de duplo fuso com movimento corotativo Leistritz AG.....	38
Tabela 5: Perfil de temperaturas masterbatch baseado em Vinnex 8880, na extrusora de duplo fuso com movimento corotativo Leistritz AG.....	39
Tabela 6: Composições a serem produzidas	40
<i>Tabela 7: Perfil extrusora duplo fuso com movimento corrotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) – Composições com F38 como base do masterbatch</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 8: Perfil extrusora duplo fuso com movimento corrotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) – Composições com F38 como base do masterbatch e F10</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 9: Perfil extrusora duplo fuso com movimento corrotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) – Composições com Vinnex 8880 como base do masterbatch</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 10: Perfil extrusora duplo fuso com movimento corrotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) – Composições com Vinnex 8880 como base do masterbatch e Vinnex 2504.....</i>	<i>42</i>
Tabela 11: Dimensões de cada placa do molde	45
Tabela 12: Furos de vácuo e suas respectivas dimensões	47
Tabela 13: Características mecânicas do F38 - Ensaio de tração	57
Tabela 14: Características mecânicas do F10 - Ensaio de tração	57
Tabela 15: Características mecânicas do 5%carga(F38) - Ensaio de tração.....	58
Tabela 16: Características mecânicas do 5%carga(Vinnex 8880) - Ensaio de tração	58
Tabela 17: Características mecânicas do 10%carga(F38) - Ensaio de tração	59
Tabela 18: Características mecânicas do 10%carga(Vinnex8880) - Ensaio de tração....	60
Tabela 19: Características mecânicas do 15%carga(F38) - Ensaio de tração	61
Tabela 20: Características mecânicas do 15%carga(Vinnex8880) - Ensaio de tração....	61

Tabela 21: Características mecânicas do 15%carga(F38) + 10%F10 - Ensaio de tração	61
Tabela 22: Características mecânicas do 15%carga(Vinnex8880) + 10%Vinnex2504 - Ensaio de tração	62
Tabela 23: Ensaio de microscopia de campo claro_Folha antes de termoformar	64
Tabela 24: Cálculo das razões entre as áreas por patamar: Parte macho	68
Tabela 25: Cálculo das razões entre as áreas por patamar: Parte fêmea	71
Tabela 26: Cálculo das razões entre comprimentos por patamar: Parte macho	74
Tabela 27: Cálculo das razões entre comprimentos por patamar: Parte fêmea	76
Tabela 28: Imagens retiradas pela análise SEM: 5% carga(F38)	82
Tabela 29: Imagens retiradas pela análise SEM: 5% carga(Vinnex8880)	84
Tabela 30: Imagens retiradas pela análise SEM: 10% carga(F38)	86
Tabela 31: Imagens retiradas pela análise SEM: 15% carga(Vinnex8880)	88
Tabela 32: Imagens retiradas pela análise SEM: 15% carga(F38)_F10	90
Tabela 33: Imagens retiradas pela análise SEM: 15% carga(Vinnex8880)_Vinnex2504	92

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

ABS	Acrilonitrila Butadieno Estireno
HIPS	Poliestireno de alto impacto
PE	Polietileno
PLA	Poliácido lácteo
PMMA	Polimetilmetacrilato
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Policloreto de vinil
RC	Cargas provenientes de resíduos de cartão
TPE	Elastómero termoplástico (composto de co-poliéster
TPO	Elastómero termoplástico (oleolefinas)

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento e motivações

No mercado atual existe um número elevado de indústrias que geram uma elevada quantidade de desperdícios. De forma, a amenizar esse problema surgiram diversas opções que visam a valorização desses desperdícios. Este projeto teve então como base, o aproveitamento de resíduos provenientes da indústria da cartonagem, com a sua incorporação em matrizes poliméricas, utilizando como amostra o cartão de embalagens de ovos trituradas. Sendo os materiais obtidos, materiais compósitos, estes não são facilmente recicláveis pelos processos atualmente disponíveis. De modo a amenizar este problema, recorreu-se à utilização de biopolímeros como base dos compósitos. A criação destes biocompósitos têm como objetivo a produção de embalagens que possam ser reutilizáveis, mas, aquando do seu fim de vida, possam ser compostáveis, possuindo um impacto ambiental menor. Efetivamente, a sua incorporação de fibras naturais numa matriz polimérica pode originar pontos de descontinuidade. Pois estas, quando sujeitas a esforços não se deformam, sendo arrastadas aquando da deformação do polímero. Podendo, posteriormente, desintegrarem-se com maior facilidade se não houver uma adesão considerável entre carga-polímero. Com vista a minimizar a fraca adesão entre a carga-polímero, foram adicionados em algumas composições alguns agentes compatibilizadores, que tinham como principal finalidade melhorar a adesão entre carga-polímero, atuando também como um agente dispersante. A utilização de aditivos iniciou-se com vista a que os materiais compósitos que os incluam possuam uma maior versatilidade, isto é, estes auxiliam o desempenho do polímero compósito obtendo-se, assim, produtos com maior complexidade a nível estético e funcional [1]. Numa fase inicial, foram criados dois tipos de concentrados, sendo um primeiro com 50% de cargas com a adição de um biopolímero Inzea F38 com grau de injeção, e um segundo, com 50% de cargas com 50% de um aditivo, o Vinnex8880. A utilização de um biopolímero com grau de injeção teve como principal objetivo o controle da viscosidade do concentrado devido à sua elevada percentagem de cargas, sendo que, a produção deste masterbatch visa facilitar o doseamento da percentagem das cargas no processo de produção de chapa. A utilização do aditivo Vinnex8880 num segundo masterbatch deste tem por vista a acoplar as cargas à matriz polimérica auxiliando a interface, criando uma melhor ligação polímero-carga, como se trata de um

aditivo com baixa massa molecular encontra-se apto para a produção de um concentrado sem se verificar uma viscosidade demasiado elevada para o processo de extrusão do mesmo.

1.2 Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida por cinco capítulos a introdução, estado de arte, procedimento experimental e discussão de resultados e, por fim, conclusões e propostas para trabalhos futuros. No capítulo um, 'Introdução', são abordados os objetivos e motivações que levaram à elaboração deste projeto e, também a de que forma se procedeu à sua realização. Seguidamente, no capítulo dois, 'Estado de Arte', é elaborado um enquadramento teórico que auxiliará a forma como se irá proceder no trabalho experimental. Efetivamente, possuindo uma base teórica que cite estudos já existentes permitirá definir um limite de percentagem máxima de carga a adicionar nas misturas, assim como, o conhecimento mais detalhado do processo de produção influenciará no modo em que este será desenvolvido. Posteriormente, no capítulo três, 'Procedimento experimental', será descrito o procedimento de preparação das cargas, materiais usados, mistura polímero/carga, produção da folha e técnicas usadas para a caracterização dos materiais desenvolvidos. Será ainda apresentada a elaboração de um molde para avaliar a termoformabilidade de cada composição. No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados e por fim, no capítulo quatro, 'Conclusões e propostas de trabalhos futuros', serão apresentadas as conclusões obtidas durante a execução do trabalho e algumas propostas de trabalhos futuros, de modo.

2. ESTADO DE ARTE

2.1 Termoformação

A termoformação é um conjunto de processos, Figura 1, que permite a moldação de materiais poliméricos mais utilizados na indústria, maioritariamente utilizada na indústria da embalagem [3] [4]. É muitas vezes denominada como um processo secundário pois, apenas ocorre aquando da existência de uma folha/ filme previamente extrudidas [3]. Efetivamente, este processo consiste na moldação através do estiramento de uma folha aquecida, previamente encastrada no equipamento, paralelamente auxiliada com a aplicação de vácuo e/ou ar sob pressão de modo a reproduzir todos os contornos do molde, como se pode observar na Figura 2. As etapas mais relevantes da moldação por termoformação são o aquecimento da folha, a enformação e o arrefecimento da peça, para que esta se encontre pronta a ser retirada do molde sem que ocorra qualquer tipo de deformação [5].

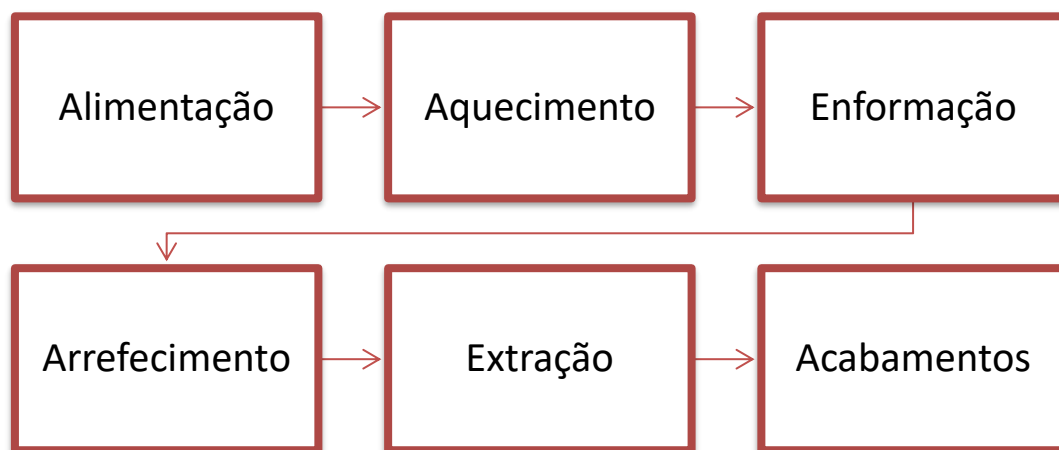


Figura 1: Esquema das etapas do processo de termoformação

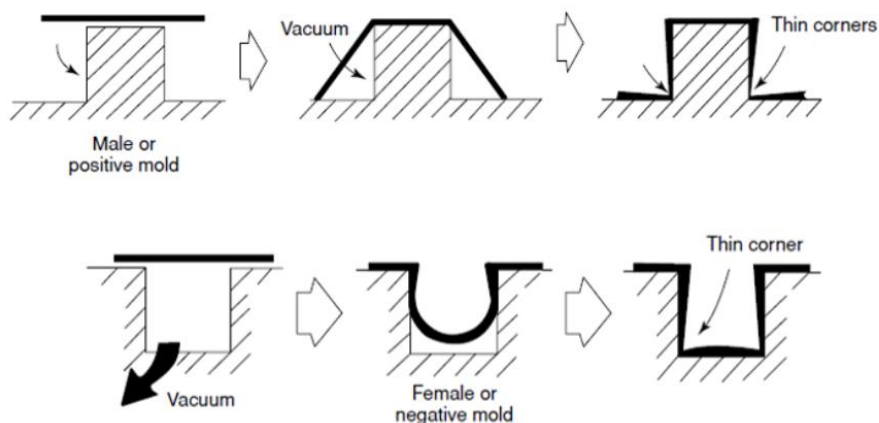


Figura 2: Representação de um molde macho (positivo) e fêmea (negativo), respetivamente [5]

De facto, a fase de aquecimento é crucial pois, é nesta fase que a folha é aquecida de modo a adquirir a capacidade para termoformar tornando-se apta a esticar na fase de enformação. Nesta fase, é necessário um aquecimento controlado de modo a garantir que o material possua uma temperatura ideal para a enformação, isto é, uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea (T_g) e não muito superior à temperatura de fusão, de modo que o material estire sem a rotura precoce da folha [6] [7]. Efetivamente, existem três métodos de aquecimento da folha a termoformar, sendo estas, o aquecimento por contacto, por convecção e por radiação. O aquecimento por radiação, Figura 3, confere maior taxas de eficiência na transferência de calor do que os outros processos. Contudo, este tipo de aquecimento confere um gradiente de temperaturas ao longo da folha.

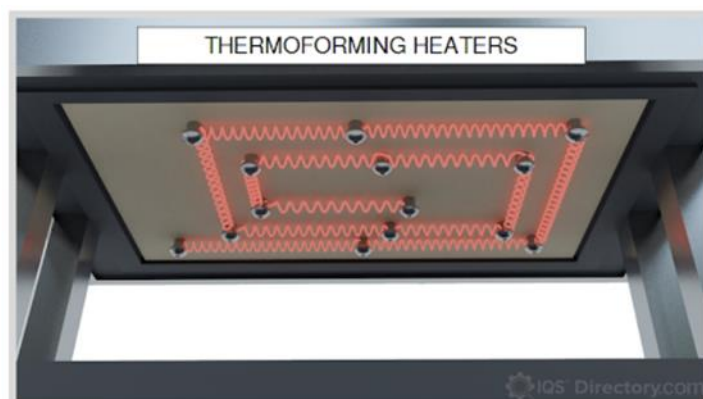


Figura 3: Aquecedores de termoformação por radiação [8]

Na Figura 4 encontra-se exposto o gradiente de temperaturas de uma folha aquecida ao longo dos eixos P1 e P2, em graus Celcius, é possível verificar que a folha encontra-se mais aquecida ao centro da mesma do que na periferia, ou seja, a quantidade de radiação que incide na parte central da folha é

superior à que incide na sua periferia, se a potência dos radiadores for constante. De forma a uniformizar este aquecimento desigual ao longo da folha, diminui-se a temperatura dos aquecedores ao centro e aumenta-se a temperatura dos restantes, de forma controlada e devidamente calculada. De notar, que os materiais poliméricos são maus condutores de calor, pelo que, será difícil obter uma temperatura uniforme ao longo do comprimento e espessura. Diferentes materiais requerem diferentes quantidades de energia para atingir a temperatura desejada.

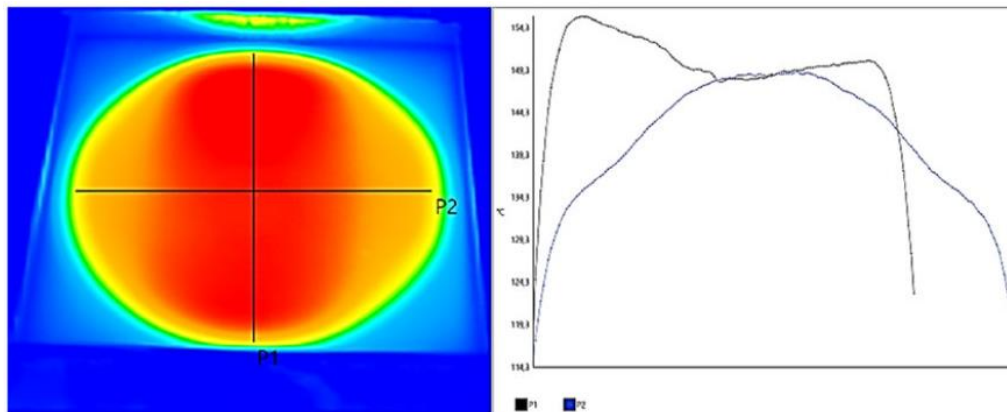


Figura 4: Variação da temperatura ao longo da folha antes da termoformação [9]

Dentro dos materiais utilizados para a termoformação existem duas subcategorias. Os polímeros amorfos que, como se encontra explícito na Figura 5, são materiais com uma ampla janela operatória de temperaturas para enformação, ou seja, com uma transição sólido-líquido mais suave ao contrário da outra subcategoria. Os polímeros semicristalinos, estes apresentam um transição sólido-líquido abrupta, como se encontra representado na Figura 5, e, consequentemente, uma janela operatória visivelmente mais estreita [10] [11]. De notar que, nestes últimos polímeros mencionados, é necessária uma especial atenção no controlo da temperatura aquando do processamento, estes devem ser, então, operáveis a uma gama de temperaturas muito próxima da sua temperatura de fusão [11] [12].

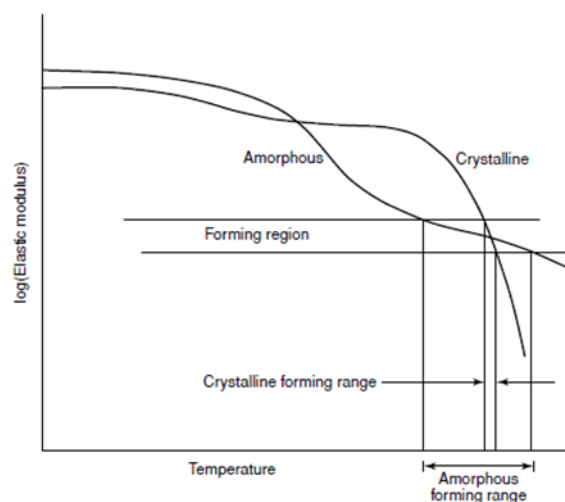


Figura 5: Variação do módulo de elasticidade com o aumento da temperatura que definem as janelas de operatórias dos polímeros amorfos vs semicristalinos [13]

Um material ideal para termoformação terá de possuir um bom equilíbrio entre o comportamento da componente elástica e a componente viscosa presentes em cada polímero [10] [11]. Sendo assim, a componente elástica encontra-se responsável pela resposta do material à cedência por peso próprio, este deve possuir uma elevada resistência à deformação pelo próprio peso, sob ação da gravidade, aquando do aquecimento da folha [10] [11]. Por outro lado, a componente viscosa também possui um papel importante no processo de termoformação, encontrando-se responsável pela fluidez do material aquando da enformação, isto é, permite que o polímero flua com facilidade reproduzindo todos os contornos do molde [10] [11]. Sendo a massa molecular, a fração de massa das moléculas num mesmo intervalo de volume, pode-se aferir que, outra característica que deve estar presente nos materiais para termoformação é que estes devem possuir uma massa molecular relativamente elevada, apresentando-se assim, como materiais mais viscosos.

Numa fase prévia à produção de uma peça para uma determinada aplicação, existe a necessidade de verificar a viabilidade da folha a termoformar, isto é, conhecer a sua termoformabilidade. Este conceito retrata a capacidade da folha de um material se deformar quando aquecido, de modo, a reproduzir todos os contornos do molde. Na literatura encontram-se presentes diversas propostas de ensaios com vista a avaliação do comportamento dos materiais a quente, dentro dos quais, a tração a quente, o DMA, teste à deformação por peso próprio a quente, entre outros [14] [15] [16] [17].

No ensaio de tração a quente, tem-se como principal objetivo a simulação do comportamento dos materiais a uma temperatura semelhante à temperatura efetuada no processo de termoformação, quando sujeitos a esforços. De notar, que no ensaio de tração não se consegue replicar os esforços

presentes durante a fase de enformação do processo de termoformação. Deste modo, um ensaio de tração tem por base o estiramento uniaxial de um corpo de teste, previamente preparado, com uma velocidade de estiramento da amarra superior previamente estipulada [18] [19]. O equipamento possui um dispositivo de condicionamento por temperatura, como se encontra representado na Figura 6, será possível estipular uma temperatura à qual a amostra deverá ser aquecida para realizar o ensaio sob as condições pretendidas. Nos gráficos representados na Figura 7, é possível observar de que modo a temperatura influencia as características de um polímero estando este sujeito a esforços de tração uniaxial, de notar que estes gráficos são meramente ilustrativos e os seus valores não foram obtidos no âmbito deste projeto [18].

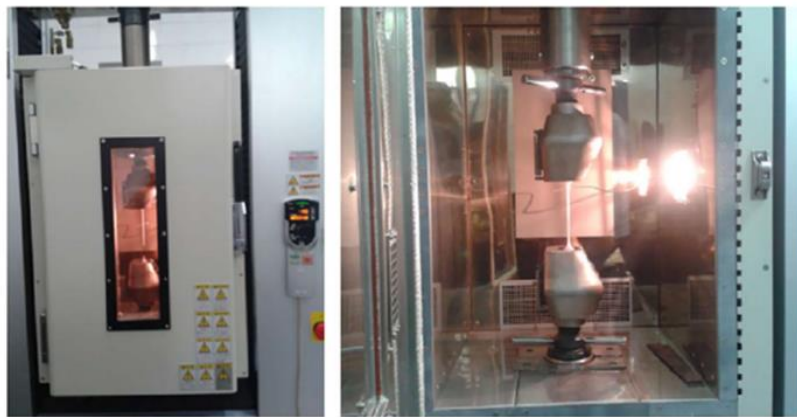


Figura 6: Equipamento de tração a quente com uma câmara termoestática acoplada [65]

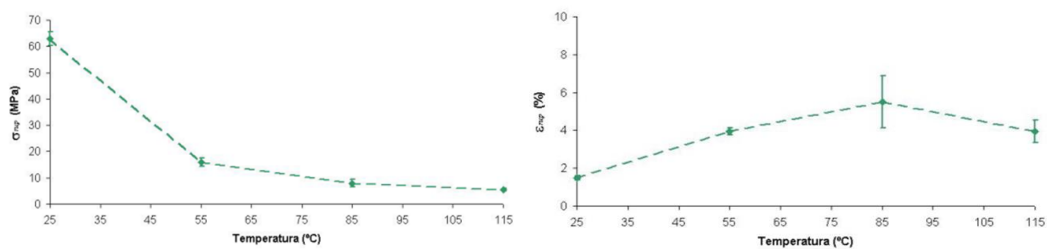


Figura 7: Efeito do aumento da temperatura nas características do material (a) Tensão em função da temperatura (b) Deformação em relação à temperatura [64]

O ensaio de DMA, Dynamic Mechanical Analyser), tem como objetivo a obtenção de elementos que permitam quantificar as propriedades mecânicas e viscoelásticas dos diversos tipos de materiais [16]. Deste modo, é aplicada numa amostra com geometria conhecida, previamente preparada, uma deformação periódica sinusoidal [16] [21]. A amostra é sujeita a uma força oscilatória predefinida ao longo do tempo de aquecimento, obtendo-se resultados como o módulo de elasticidade ou o módulo viscoso [21].

2.2 Materiais compósitos

Um material compósito é constituído por diferentes componentes, como se pode observar na Figura 9, a matriz, as cargas e a interface carga-matriz. A matriz é a base do composto, é responsável pela união integral do composto, sendo esta, a que determinará a forma do produto final, assim como, a sua aparência superficial, e também conferirá a sua resistência a fatores externos adversos [22] [23]. As cargas/fibras desempenham, neste caso, a função de enchimento do composto. Por fim, a interface entre a matriz e as cargas é responsável pela boa adesão carga-polímero, pois é nesta que existe a transmissão de tensões/esforços às cargas [22] [23]. De notar, que, uma vez que as cargas não se deformam, é de extrema importância a existência de uma boa interface de adesão carga/polímero, para que quando o material se encontre sujeito a esforços o polímero se deforme “arrastando” a carga sem que ocorra a rotura do material na zona da interface. Para melhorar a adesão entre a carga e a matriz podem ser utilizados aditivos. Em suma, os parâmetros que determinam as propriedades futuras de um material compósito são o tipo de carga e matriz utilizadas, assim como, as quantidades adicionadas à mistura, a geometria das cargas, o processo de produção ao qual o compósito foi submetido e a qualidade da interface, Figura 8[22].

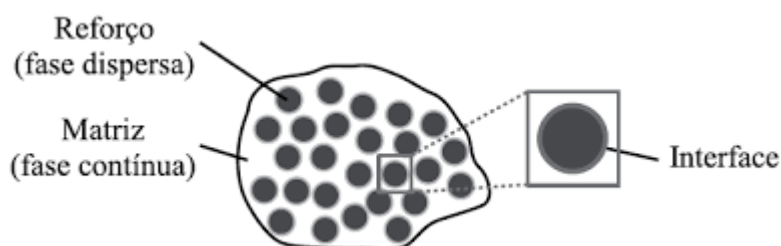


Figura 8: Matriz polimérica com adição de cargas [22]

Na Tabela 1 é possível observar-se uma compilação de algumas pesquisas existentes na literatura de possíveis formulações de compósitos para termoformação envolvendo, biopolímeros e cargas/resíduos de origem natural.

Tabela 1: Alguns estudos já elaborados na incorporação de fibras em matrizes poliméricas [24] [25]

Composição	Tipo de cargas	Comprimento das cargas	Percentagem de cargas máxima empregue
TPO+cargas	Fibras de coco	500-1000 μ m	15%
TPO+cargas	Fibras de sisal	500-1000 μ m	15%
PLA+cargas	Grãos de café infundidos	Não especificado	10%

Encontra-se presente na Tabela 1, uma compilação de alguns estudos de biocompósitos para termoformação já elaborados. Num primeiro estudo, é possível observar o comportamento de alguns compósitos contendo algumas fibras longas durante o processo de termoformação. Neste estudo, foram analisados, separadamente, compósitos com fibras de coco e com fibras de sisal, verificando-se, assim, que o material se deformava até a uma taxa de deformação não superior a 150% do seu tamanho inicial. De notar, que como se trata de compósitos com fibras longas, quanto maior a percentagem de fibras maior a dificuldade de enformação durante o processo de termoformação, devido ao facto das fibras não se deformarem.

Num segundo estudo, presente na mesma tabela, observou-se o comportamento dos materiais biocompósitos com cargas provenientes de resíduos de borras de café numa matriz de PLA, observando-se que até 10% de carga a folha de biocompósito tem capacidade de enformar. Em ambos os estudos não se verificou a utilização de aditivos.

Deste modo, no procedimento experimental de produção de folha para o processo de extrusão, estipulou-se uma percentagem máxima de carga de 15%. Como discriminado na Tabela 2, verifica-se que, a incorporação das fibras naturais nas matrizes poliméricas reduz de uma forma considerável as suas propriedades mecânicas, o que possui um elevado impacto ao nível do processo de termoformação.

Tabela 2: Propriedades mecânicas de algumas fibras naturais (adaptada) [26]

Fibras	Massa Específica (g/cm³)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de rutura (MPa)	Alongamento após rutura (%)
Fibras do Caule				
Linho	1,5	27,6 - 80	345 – 1500	1,2 - 3,2
Juta	1,3	26,5	393 – 773	1,5 - 1,8
Kenaf	1,45	53	930	1,6
Rami	1,5	61,4 - 128	400 - 938	3,6 - 3,8
Cânhamo	1,48	70	550 – 900	1,6
Fibras das folhas				
Sisal	1,5	9,4 - 22	511 – 635	2 - 2,5
Fibras do Fruto				
Algodão	1,5 - 1,6	5,5 - 12,6	287 – 597	3,0 - 10,0
Coco	1,2	4,0 - 6,0	175 – 220	3

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O trabalho experimental deste projeto foi realizado em várias etapas de acordo com o apresentado na Figura 9.

Preparação das cargas

Caracterização das cargas

- Microscopia de transmissão por campo claro
- Ensaios de termogravimetria: dinâmica e estática

Produção de um masterbatch

Produção da folha

Caracterização dos compósitos e peças termoformadas

- Avaliação da termoformabilidade
- Caracterização mecânica: Ensaios de tração
- Distribuição das cargas no compósito antes e depois da termoformação:
 - Microscopia por transmissão por campo claro
 - Microscopia de reflexão
- Adesão carga/matriz antes e depois da termoformação: ensaios SEM

Ensaios de biodegradabilidade

Figura 9: Organização do procedimento experimental

Na etapa inicial, recolhem-se e preparam-se as cargas a serem utilizadas na produção de compósitos. Estas cargas provêm da indústria da embalagem, e como caso de estudo considerou-se as embalagens de cartão de caixas de ovos. Apesar de usar como caso de estudo as caixas de ovos, pretende-se que os resultados obtidos sejam usados no futuro para a utilização de desperdícios gerados nas indústrias que produzem caixas de cartão em geral. Seguidamente, as cargas serão submetidas a ensaios de termogravimetria para se averiguar o potencial de degradação térmico aquando da produção dos compósitos. As cargas serão também observadas por microscopia de transmissão por campo claro para uma melhor compreensão da morfologia. Depois de caracterizadas as cargas, será produzido um masterbatch, ou seja, um concentrado com 50% de carga e 50% de polímero. Um dos masterbatch foi preparado usando como matriz o polímero base a estudar e o outro, um agente de acoplamento e dispersão. Na preparação dos masterbatch foram usados polímeros com menor viscosidade (maior MFI/MVR), tanto do polímero da matriz como do agente de acoplamento, de modo a permitir uma melhor

mistura carga/polímero e simultaneamente minimizar o risco de excesso de amperagem do equipamento. Na fase seguinte serão produzidas folhas, por extrusão, com diferentes concentrações de carga diluindo adequadamente os masterbatch previamente preparados, de modo a obterem-se folhas com 5%, 10% e 15% de carga. As folhas produzidas serão cortadas em porções, aquecidas a diferentes temperaturas e termoformadas usando um molde protótipo com diversas razões de estiramento, de modo, a avaliar a sua termoformabilidade. As porções de folhas serão também usadas para cortar provetes de forma a avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos. Será também avaliada a dispersão das cargas e a adesão entre cargas e a matriz polimérica, antes e depois da termoformação. Por fim, serão realizados alguns ensaios de degrabilidade, com o intuito de se observar de que modo estes compósitos se comportaram, durante um período de tempo definido, em contacto direto com três componentes distintos, água doce (canalizada), água salgada (mar) e terra. Estes procedimentos serão abordados de uma forma mais precisa ao longo deste capítulo de procedimento experimental.

3.1 Materiais

3.1.1 Cargas de cartão

No presente trabalho, utilizou-se cartão proveniente de embalagens de ovos, como sendo representativa de desperdícios de cartão de diversas indústrias de embalagem/ cartonagem. De modo a permitir o seu manuseamento aquando da extrusão e de modo a ser possível utilizar estes desperdícios nos alimentadores, as embalagens, previamente recolhidas, foram trituradas até se obter uma espécie de pó fibroso com o auxílio do triturador Grindo.

Dada à baixa densidade aparente do pó gerado, e de modo a permitir a alimentação por gravidade, as cargas foram compactadas com o auxílio de água, originando pequenos aglomerados, secos posteriormente à temperatura ambiente, Figura 10.

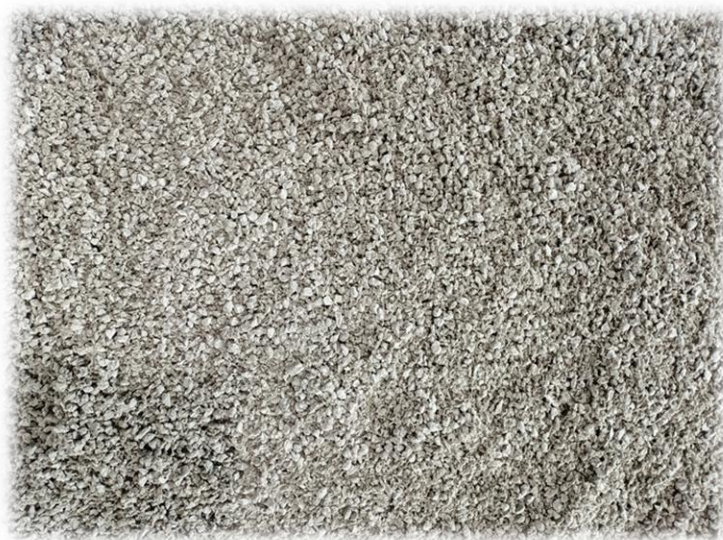


Figura 10: Carga proveniente dos resíduos de cartão a ser utilizada

3.1.1.1 Medição do tamanho das fibras/partículas

O ensaio de microscopia de transmissão por campo claro visa a percepção ótica da morfologia das cargas, e perceber de que modo estas poderão se distribuir na matriz polimérica, a sua tendência ou não na criação de emaranhados de fibras, e também obter algumas dimensões das fibras presentes nas cargas.

Dada a dificuldade em dispersar as fibras das cargas, prepararam-se amostras em ambientes seco e húmido. As amostras em ambiente seco foram preparadas colocando uma pequena porção do material em lamelas separando-as manualmente com pequenos toques. As amostras em ambiente húmido foram preparadas diluindo uma pequena porção de cartão em água destilada num disco de Petri, posteriormente evaporada. Ambas as amostras foram observadas ao microscópio utilizando uma ótica de ampliação de 2,5. As dimensões das fibras foram registadas usando um software acoplado ao microscópio.

Na Figura 11 (1) e (2) encontra-se representada as fibras dispersas com algumas medições retiradas com o auxílio do software acoplado ao microscópio.

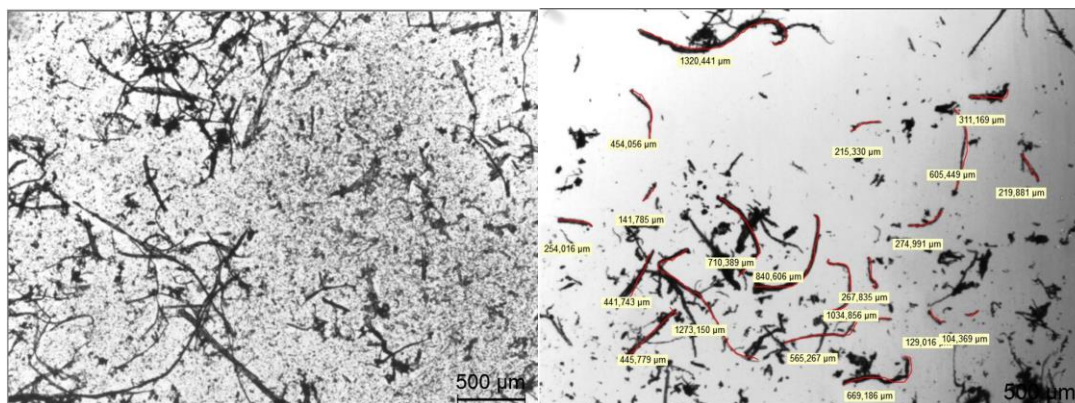


Figura 11: Ensaios de microscopia de campo claro (1) Fibras dispersas (2) Medição de algumas fibras dispersas

Foram retiradas diversas medições para se conseguir obter uma gama mais ampla e dimensões, como se pode observar na Tabela 3.

Tabela 3: Dados obtidos através das medições das fibras de cartão

	Nº de medições	Média (µm)	Máximo (µm)	Mínimo (µm)	Desvio padrão (µm)
Amostra lamela	143	507,407	1175,628	77,626	336,502
Amostra caixa de Petri	109	907,428	4090,047	108,915	647,905

Tendo em conta os dois procedimentos experimentais verifica-se, que em ambos, existe uma grande dificuldade em separar todas as fibras para conseguir ter uma gama de medidas mais ampla e realista que a obtida.

No entanto, é possível verificar uma ampla distribuição de comprimentos, sendo que as fibras de maior comprimento foram retiradas da medição das cargas dispersas em ambiente húmido.

3.1.1.2 Termogravimetria

Os ensaios de termogravimetria dinâmica foram realizados de modo a conhecer a perda de massa das cargas em temperatura, enquanto que, no ensaio de termogravimetria estática, também conhecida pelas suas curvas isotérmicas, foi realizado de modo a observar a estabilidade térmica e a percentagem de componentes voláteis presentes na amostra, e conhecer, deste modo, a sua estabilidade no contexto do processamento aquando da sua incorporação na matriz polimérica. Por essa razão os ensaios foram realizados utilizando ar como gás de purga. Os ensaios foram realizados no equipamento de

termogravimetria presente no departamento de engenharia de polímeros, TGA Q 500 em ambiente de ar, entre os 30°C e os 800°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto. Para os ensaios de termogravimetria estática foi utilizada uma temperatura de setup de 30°C, iniciando-se, posteriormente, aquecimento da amostra a uma velocidade de 20°C/minuto até a uma determinada temperatura, permanecendo a amostra a essa temperatura durante um período de tempo predefinido de 20 minutos. Foram realizados quatro ensaios distintos com as temperaturas patamar escolhidas de 160°C, 180°C, 200°C e 220°C, respetivamente, que representam os valores limite das temperaturas de processamento dos biopolímeros a usar.

Na Figura 12, encontra-se representada a curva de perda de massa e a sua respetiva derivada ao longo do aumento da temperatura. Estas curvas permitem avaliar a perda de massa aquando do aumento de temperatura e, no caso das isotérmicas, a perda de massa a uma temperatura constante ao longo de um período de tempo pré-definido.

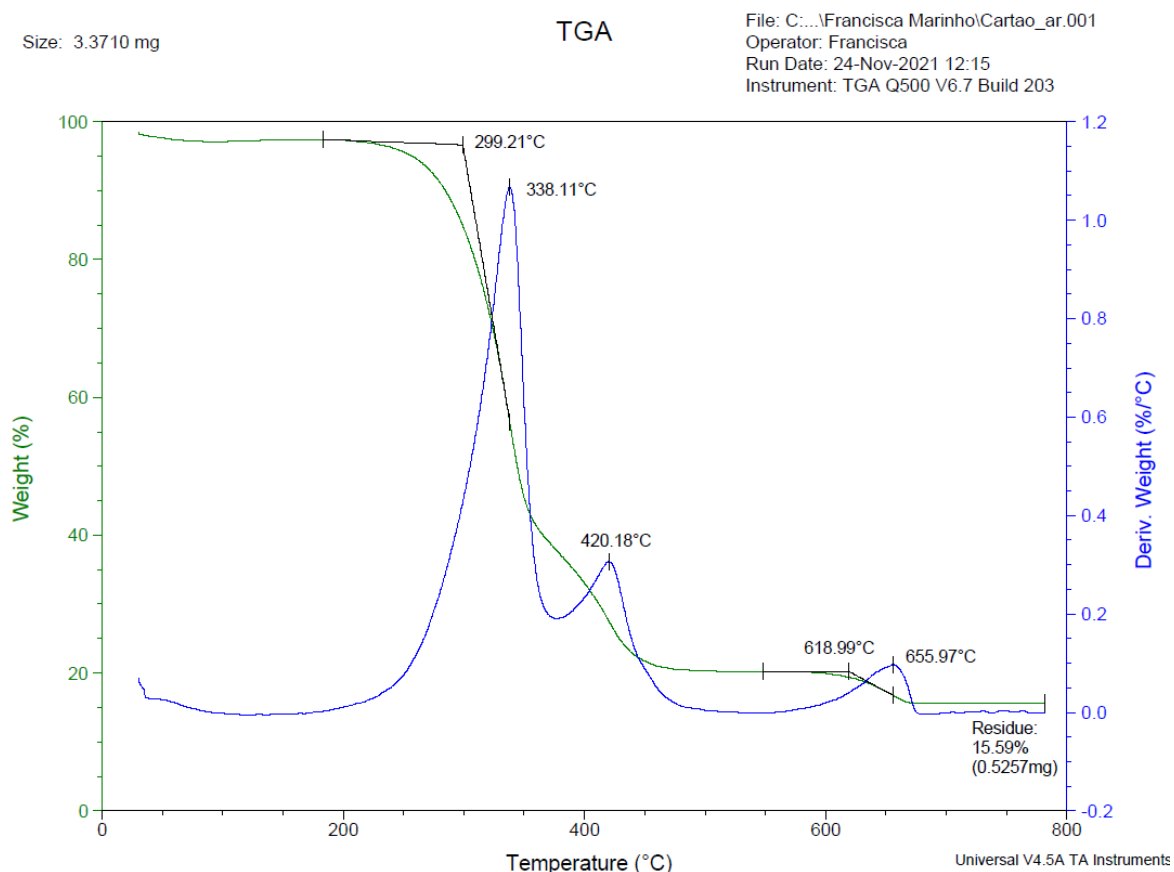


Figura 12: Ensaio de termogravimetria dinâmica em ambiente de ar

Os resultados mostram que, inicialmente há uma perda de massa correspondente à humidade e a outros componentes voláteis presentes na amostra, observa-se também que a amostra começa a degradar-se perto dos 250°C. Com a análise da derivada da curva da perda de massa é possível aferir que a degradação decorre em três fases, com os respetivos picos de degradação aos 338,1°C, aos 420,2°C e aos 656,0°C. As curvas do comportamento isotérmico das amostras encontram-se representadas no gráfico da Figura 13.

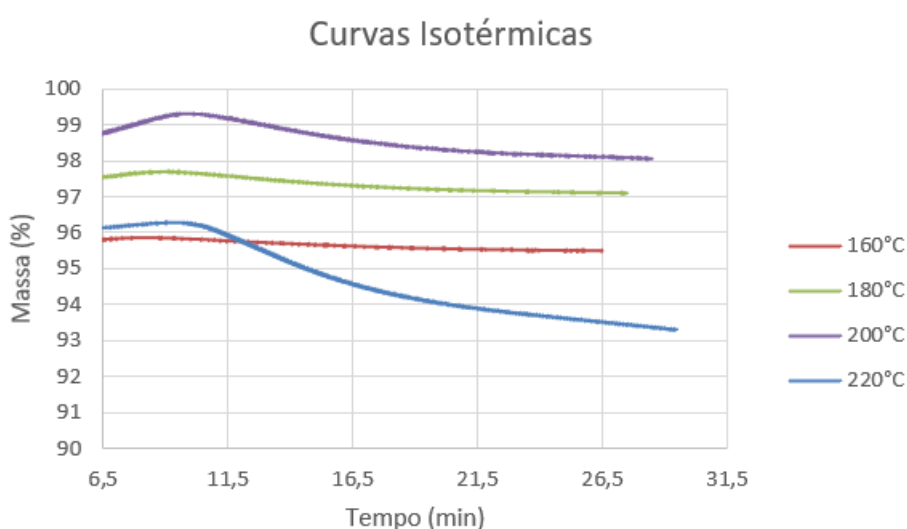


Figura 13: Curvas isotérmicas a 160°C, 180°C, 200°C e 220°C - Percentagem de perda de massa em função do tempo

Verifica-se um ligeiro aumento da massa inicial devido ao facto destes ensaios serem realizados em ambiente de ar. Sendo assim, devido à utilização do ar como gás de purga, poderá existir a interação entre os componentes da amostra e os componentes presentes no ar, verificando-se um ligeiro aumento da massa inicial. De notar, que o ensaio inicia-se aos 0min, contudo, e para facilitar a observação apresentam-se as curvas apenas a partir do minuto 6,5, pois até esse minuto a temperatura ainda está a estabilizar até atingir a temperatura patamar pré-definida. Ao longo do ensaio, observa-se por fim, um ligeiro decréscimo da massa ao longo do tempo. Contudo, a perda de massa ao longo destes ensaios é praticamente nula, sendo na sua maioria, a evaporação dos voláteis presentes na amostra, pelo que se pode considerar que as cargas de RC encontram-se aptas para serem submetidas ao processo de extrusão, cujas temperaturas envolvidas não ultrapassam os 200°C.

3.1.2 Biopolímeros

Os biopolímeros utilizados são da gama Inzea, uma gama de biopolímeros pertencentes à empresa Nurel.

- **Biopolímero - F38**

O biopolímero F38, da gama de biopolímeros Nurel da Inzea, foi utilizado em duas etapas diferentes. Utilizou-se com o grau de injeção com um MVR (Melt Volume-flow Rate) de 20cm³/10min a 190°C/2,16Kg para produção do masterbatch, e F38, grau de extrusão com MVR de 1,8cm³/10min a 190°C/2,16Kg, para extrusão da folha.

Este biopolímero é constituído pela mistura do políácido lácteo (PLA) com o polissacarídeo amido termoplástico (PSAC) [27] [28]. No Anexo 1 encontra-se a ficha técnica do fornecedor com as principais características deste material [29]. Este biopolímero contém na sua composição 70% de material renovável e a sua temperatura de fusão situa-se entre os 140-155°C.

- **Biopolímero - F10**

O biopolímero F10, da gama de biopolímeros Nurel da Inzea, constituído pela mistura do políácido lácteo (PLA) com o polissacarídeo amido termoplástico (PSAC). [28] [30] Como se encontra presente na ficha técnica do fornecedor, presente no Anexo 2, possui na sua composição cerca de 40% de conteúdo renovável, 32% de conteúdo de base biológica. A sua temperatura de fusão inicia-se aos 120°C. O fabricante indica, ainda que este material é compostável em ambiente caseiro e possui excelentes propriedades de barreira.

3.1.3 Aditivos

Os aditivos utilizados neste projeto foram o Vinnex 8880 e o Vinnex 2504, com as respetivas fichas técnicas apresentadas nos anexos 3 e 4, respetivamente. O Vinnex 8880 que possui uma massa molecular relativamente baixa, e será apenas utilizado na produção do concentrado. O Vinnex 2504, apenas será utilizado na produção da chapa. Trata-se de um aditivo com um elevado peso molecular, que visa auxiliar a produção de folhas de forma a obter melhores características de termoformabilidade e serem mais aptas para o processo de termoformação.

3.2 Preparação do masterbatch

O masterbatch das cargas e polímero foram preparados na extrusora de duplo fuso com movimento corotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L). Foram preparadas duas misturas, uma de F38 e outra de Vinnex, ambas com 50% de polímero e 50% de carga pelas razões referidas anteriormente. Antes da extrusão todos os materiais foram secos numa estufa Binder, a 70°C, durante 3 horas. Inicialmente, procedeu-se à calibração dos doseadores, presentes na linha de produção, de modo, a perfazer o débito previamente estipulado de 3kg/h, ou seja, 1,5kg/h de RC e 1,5kg/h de F38 ou Vinnex 8880. Estes doseadores foram os responsáveis pelo doseamento do material na tremonha da extrusora, pois este tipo de extrusora não apresenta um doseador acoplado à tremonha, como é possível observar na Figura 14.



Figura 14: Doseadores de material, Departamento de Engenharia de Polímeros

A velocidade de rotação dos fusos foi de 150 r.p.m., de modo a proporcionar uma mistura eficaz entre os materiais, e o perfil de temperaturas definido em função do material, Tabela 4 e Tabela 5. Os compósitos, recolhidos em forma de pequenos troços de varão, foram posteriormente granulados usando um moinho GRIND.

Tabela 4: Perfil de temperaturas masterbatch baseado em F38, na extrusora de duplo fuso com movimento corotativo Leistritz AG

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura (°C)	120	150	160	160	160	145	145	140

Tabela 5: Perfil de temperaturas masterbatch baseado em Vinnex 8880, na extrusora de duplo fuso com movimento corotativo Leistritz AG

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura (°C)	105	125	135	135	120	115	110	125

3.3 Extrusão de folha

Numa primeira fase, tendo por base valores já obtidos noutros trabalhos, mencionados anteriormente no capítulo do estado de arte, estipulou-se como limite de percentagem de carga 15%. Numa segunda fase, estipulou-se como base da matriz o biopolímero F38 com grau de extrusão, a este foi então adicionado, em diferentes fases 10%, 20% e 30% de masterbach com F38, 5%, 10% e 15% de carga, respetivamente. Em seguida, a uma base de matriz F38 grau de extrusão, foi adicionado o mastertbach com vinnex 8880 nas quantidades de 10%, 20% e 30%, que possui, respetivamente, 5%, 10% e 15% de aditivo e carga. Por fim, fixando a percentagem de 15% de carga, 30% masterbach, baseada em F38 ou em vinnex 8880, e o polímero base da matriz, F38. Acrescentou-se numa composição 10% de um outro biopolímero F10, também da Inzea, na composição com o masterbach baseado em F38 e noutra composição adicionou-se o aditivo vinnex 8880 e 10% do vinnex 2504, com o masterbach baseado em vinnex 8880.

Efetivamente, estas composições foram pensadas de modo a definir os limites de carga que cada composição é capaz de suportar para que esta possua uma boa termoformabilidade. De notar que, foram extrudidas folhas de biopolímeros virgens, que nos permitirão observar o efeito das cargas na matriz polimérica. Sendo que, em primeiro lugar se extrudiu folha do biopolímero F38, em seguida do biopolímero F10 e por fim uma mistura de ambos, 50%F38|50%F10.

Na Através da consulta das fichas técnicas dos materiais em questão, assim como os dados inerentes à caracterização das cargas, foi possível definir os perfis de temperatura ao longo da extrusora e da fieira, como se apresenta nas da Tabela 7 à Tabela 10.

Tabela 7, encontram-se, então, discriminadas as composições a serem produzidas.

Tabela 6: Composições a serem produzidas

Composições com masterbatch baseado no biopolímero F38 (grau de injeção)	Composição detalhada
10%masterbach + 90% F38	5% RC + 95% F38
20%masterbach + 80% F38	10% RC + 90% F38
30%masterbach + 70% F38	15% RC + 85% F38
30%masterbach + 10% F10 + 60% F38	15% RC + 10% F10 + 75% F38
Composições com masterbatch baseado no aditivo Vinnex 8880	Composição detalhada
10%masterbach + 90% F38	5% RC + 5% Vinnex8880 + 90% F38
20%masterbach + 80% F38	10% RC + 10% Vinnex8880 + 80% F38
30%masterbach + 70% F38	15%RC + 15% Vinnex8880 + 70% F38
30%masterbach + 10% Vinnex2504 + 60% F38	15% RC + 15%Vinnex8880 + 10%Vinnex2504 + 60%F38

Tendo por base as composições previamente apresentadas na Tabela 3, iniciou-se a preparação de cada composição, para, posteriormente, ser iniciado o processo de extrusão da folha, na extrusora de duplo fuso com movimento corotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L). Antes da extrusão, todos os materiais foram secos os numa estufa durante pelo menos duas horas a 70°C. Depois de secos, o masterbatch e o F38 foram pesados nas proporções devidas, para se obter a percentagem de carga pretendida, 5%, 10% ou 15%, e misturados manualmente até se obter uma mistura homogênea. O alimentador foi calibrado de modo a obter-se um débito mássico de extrusão de 3 kg/h. A velocidade de rotação dos fusos foi de 150 rpm, e a temperatura das resistências variou entre os 120°C junto à tremonha até 170°C, na fieira. Para a produção da folha plana foi acoplada à extrusora uma fieira, conjuntamente com a calandra composta pelos rolos de calibração e os rolos de puxo, Figura 15. A abertura dos lábios da fieira e abertura dos rolos da calandra foram ajustados de modo a produzir folha com espessura de

0.8 mm. As calandras situam-se próximas à fieira com uma temperatura de 70°C, sendo que, estas visam a calibração da folha e o arrefecimento da mesma por condução. Por fim, a folha será arrefecida por convecção à temperatura ambiente.



Figura 15: Linha de produção da folha

A fieira a ser utilizada durante o processo de extrusão terá de ser compatível com as dimensões mínimas correspondentes à largura da folha requerida. De notar, que o fluxo obtido através deste tipo de fieiras difere, possuindo um de fluxo mais abundante ao centro da folha do que na sua periferia. Este fenómeno é recorrente aquando da utilização deste tipo de fieiras pois, o material tende a seguir o percurso com menos resistência ao fluxo, como é possível observar na Figura 16. Uma particularidade presente na fieira, utilizada neste processo de produção de folha para posterior termoformação, é que esta possui uma zona de regulação do fluxo. Esta zona permite o aumento da resistência ao fluxo na zona central, fazendo que o material escoe pelas zonas com menor resistência ao fluxo.



Figura 16: Frente de fluxo mais abundante ao centro

Através da consulta das fichas técnicas dos materiais em questão, assim como os dados inerentes à caracterização das cargas, foi possível definir os perfis de temperatura ao longo da extrusora e da fieira, como se apresenta nas da Tabela 7 à Tabela 10.

Tabela 7: Perfil extrusora duplo fuso com movimento corrotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) – Composições com F38 como base do masterbatch

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura (°C)	170	170	170	160	160	160	170	170	170	170

Tabela 8: Perfil extrusora duplo fuso com movimento corrotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) – Composições com F38 como base do masterbatch e F10

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura (°C)	150	160	170	160	160	160	170	170	170	170

Tabela 9: Perfil extrusora duplo fuso com movimento corrotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) – Composições com Vinnex 8880 como base do masterbatch

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura (°C)	50	110	170	160	160	160	165	165	165	165

Tabela 10: Perfil extrusora duplo fuso com movimento corrotativo Leistritz AG (modelo LSM 34 6 L) – Composições com Vinnex 8880 como base do masterbatch e Vinnex 2504

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temperatura (°C)	50	100	170	160	160	160	165	165	165	165

3.4 Caracterização dos compósitos

3.4.1 Caracterização mecânica: Ensaios de tração

Para a avaliação mecânica dos materiais compósitos, foi necessário preparar provetes a partir das folhas previamente extrudadas. Para isso, utilizou-se um cortante com a forma desejada, Figura 17, Figura 18 e Figura 19. Foram cortados pelo menos 10 provetes no sentido longitudinal, sentido da extrusão, e no sentido transversal, sentido perpendicular à extrusão, com uma largura de 25mm e um comprimento de 120mm, Figura 19.



Figura 17: Cortante em forma de provete com medidas standardizadas



Figura 18: Prensa



Figura 19: Ilustração de um provete obtido para os ensaios de tração

Depois de cortados, mediu-se as espessuras de cada nos três pontos assinalados na Figura 19, com um micrómetro da MITUTOYO Absolute, com precisão de 0.01mm. Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios de tração universal, INSTRON 5969, considerando uma distância entre amarras de 75mm e uma velocidade de 50mm/min, Figura 20.



Figura 20: Equipamento de tração, INSTRON 5969



Figura 21: Colocação da amostra nas amarras do equipamento

3.4.2 Avaliação da termoformabilidade

3.4.2.1 Projeto de um molde para avaliação da termoformabilidade

Para melhor compreensão da termoformabilidade do material a ser utilizado, foi projetado um molde que permite simultaneamente incorporar a termoformação com molde macho e com molde fêmea. O molde retangular é constituído pela sobreposição de diversas placas com diferentes raios de curvatura em cada um dos quatro cantos e com um ângulo de saída constante de 60° . Pode ser utilizado com todas as placas em conjunto, ou com apenas algumas, permitindo deste modo induzir diferentes razões de estiramento. O molde foi projetado para a máquina de termoformar Formech 450DT que contém uma abertura para o molde com as seguintes dimensões, 230mm de comprimento por 140mm de largura. As dimensões da primeira placa do molde foram ajustadas de modo a assegurar uma distância de 10mm

às paredes do sistema de fixação da folha, Figura 22, de modo a permitir um bom funcionamento do conjunto. O projeto do molde foi realizado no programa SolidWorks.

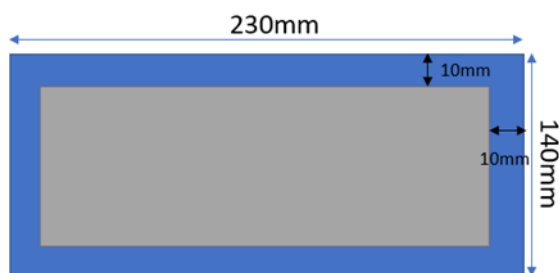


Figura 22: Disposição do molde no interior do equipamento

As placas, têm em comum os raios laterais e os fillets de arredondamento das arestas. A altura de cada placa é de 15 mm e contém uma cavidade interior com 3 mm de profundidade, permitindo a correta sobreposição entre placas e evitando, simultaneamente, o deslize entre elas. Esta solução permite ainda a utilização de vácuo lateral para que as partes macho do molde, exteriores, sejam replicadas. Na Figura 23, pode-se observar algumas das dimensões presentes na primeira placa, e os raios dos quatro vértices que serão igualmente colocados nas três placas restantes.

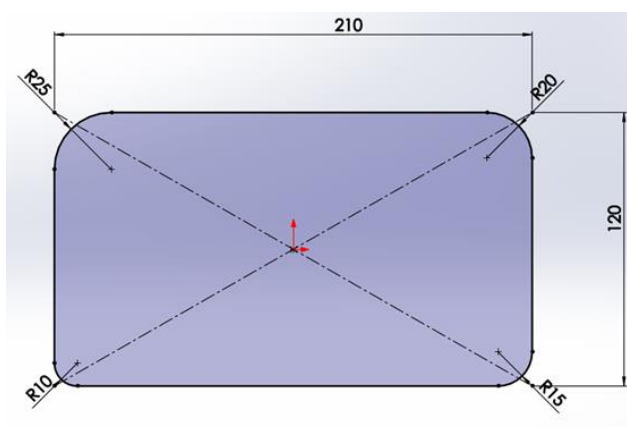
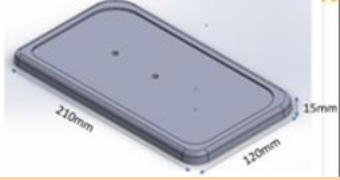
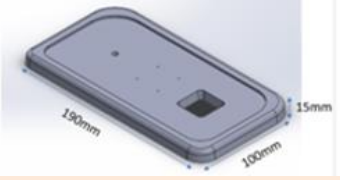
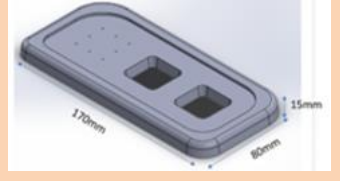
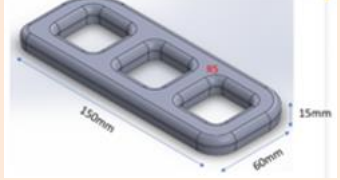


Figura 23: Dimensões da primeira placa

Na Tabela 11, encontram-se representadas as dimensões gerais de cada placa, enquanto que, na Figura 24 mostra-se o molde completo.

Tabela 11: Dimensões de cada placa do molde

Placa	Ilustração	C*I (mm ²)	Nº de cavidades	Dimensões da cavidade (mm ²)	Profundidade (mm)
-------	------------	------------------------	-----------------	--	-------------------

1		210*120	0	—	—
2		190*100	1	26,72*26,72	15
3		170*80	2	28,41*28,41	15
4		150*60	3	30*30	15

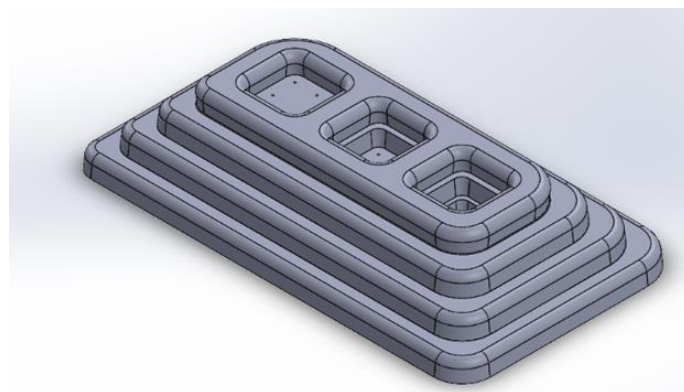


Figura 24: Molde completo

Furos de vácuo:

Os furos de vácuo do molde fêmea estão localizados nas extremidades de modo a permitir que a folha aquecida, aquando da sua moldação, reproduza de um modo mais adequado todas as características e

dimensões do molde. Usou-se furos de vácuo com 1mm com diâmetro, com a disposição representada na Figura 25.

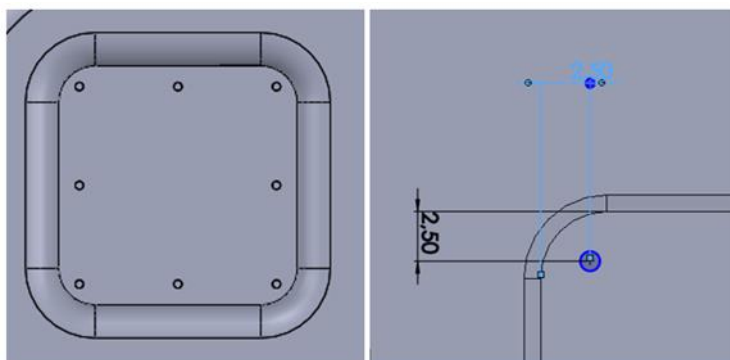
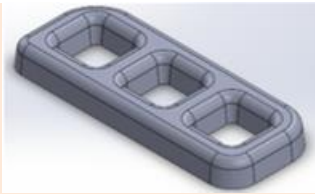


Figura 25: Layout dos furos de vácuo em cada orifício, com dimensões em mm

De notar que, os furos de vácuo criados são colocados na placa abaixo do orifício quadrangular aberto na placa acima. Nas placas abaixo dos furos de vácuo, existe um orifício com 5mm de diâmetro (back drill) que atravessa a(s) placa(s) restante(s) até à base do molde, como discriminado na Tabela 12 e observado na figura Figura 26.

Tabela 12: Furos de vácuo e suas respectivas dimensões

Placa	Ilustração	Nº de furos de vácuo	Ø furos de vácuo(mm)	Nº de back drills	Ø back drills (mm)	Nº de quadrados
1		8	1	2	5	0
2		8	1	1	5	1
3		8	1	0	—	2

4		0	—	0	—	3
---	---	---	---	---	---	---

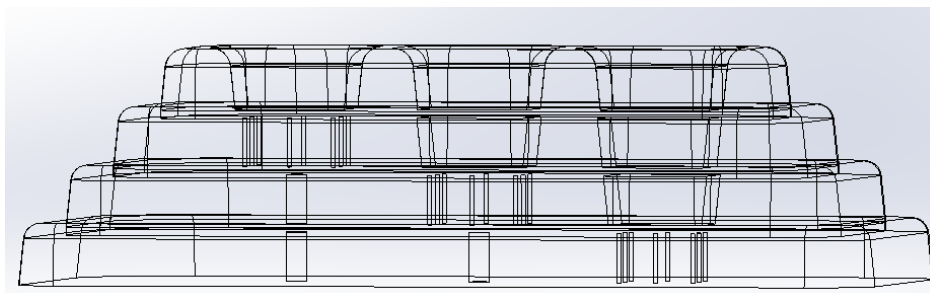


Figura 26: Vista interna do molde completo com respectivos furos de vácuo e dos respectivos furos de remoção

3.4.3.2 Testes para avaliação da termoformabilidade

Para a análise da termoformabilidade de cada compósito, submeteram-se as folhas previamente extrudidas ao processo de termoformação. As folhas previamente extrudidas foram cortadas nas dimensões pretendidas para se poder iniciar o processo de termoformação. A técnica inicia-se com o encastramento da folha no equipamento que será, posteriormente, aquecida por umas resistências presentes no equipamento com 70% da sua potência, durante um determinado período de tempo, denominado tempo de aquecimento. A potência de aquecimento foi ajustada, com experiências anteriores, de modo, a assegurar a temperatura uniforme da folha. Em seguida, o molde sobe e ativa-se o vácuo para que a folha aquecida consiga reproduzir todos os contornos do molde sendo, posteriormente, desmoldada e arrefecida com o auxílio de jatos de ar e à temperatura ambiente envolvente. A temperatura da folha antes da termoformação foi registada por uma câmara termográfica FLIR, Figura 27.



Figura 27: Máquina termográfica FLIR [68]

Antes do processo de enformação foram retirada imagens termográficas, que permitiram posteriormente a relação da temperatura média da folha a enformar, com a capacidade de enformação de cada folha. Para a obtenção do valor médio de temperatura de cada folha, as imagens previamente obtidas foram analisadas através do software ThermoCAM Researcher Professional, permitindo o cálculo da temperatura média de cada folha antes de termoformar, como se encontra representado na Figura 28.

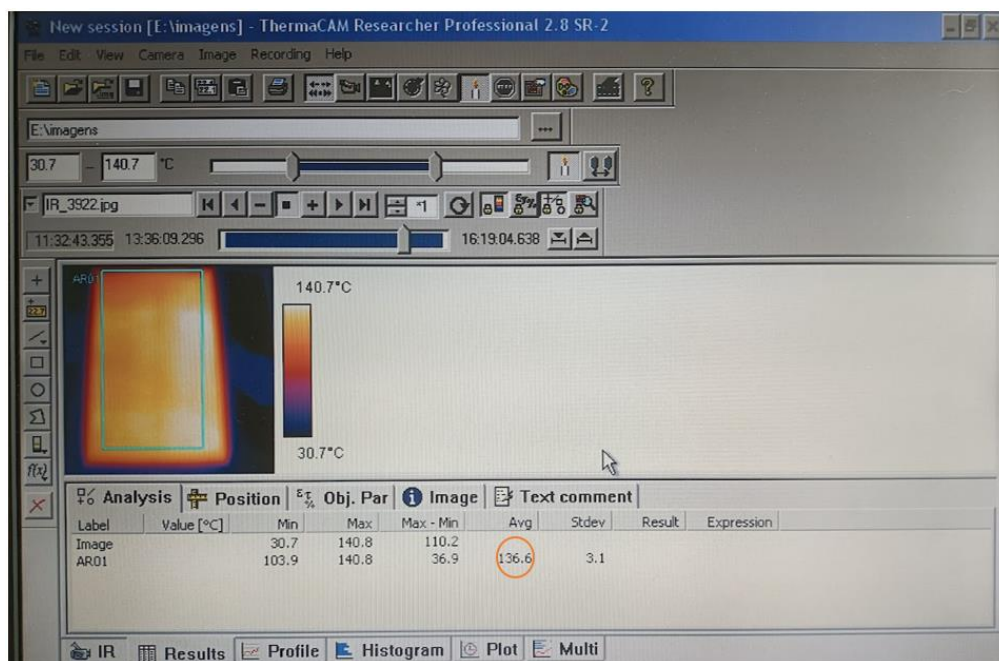


Figura 28: Software que permite a obtenção da temperatura média da folha antes de termoformar

A termoformação inicia-se com o molde completo, isto é, as 4 placas, sendo progressivamente removidas se a enformação não se der por completo ou se a folha romper. Este cenário de tentativa e erro no sentido de encontrar a razão de estiramento máxima para cada composição é acompanhado de alterações da temperatura da folha antes da enformação.

Para uma melhor caracterização e avaliação dos resultados obtidos, consideraram-se duas variáveis distintas, a capacidade de termoformar e a temperatura à qual ocorre. Isto é, com o auxílio do programa SolidWorks, no qual foi desenvolvido o projeto do molde, foi possível a obter a área da peça termoformada possui em cada um dos patamares que a peça atinge. Em seguida, procede-se a um cálculo de um rácio menos restritivo, o rácio de áreas, $R_{\text{áreas}}$. Este rácio provém da razão entre a área após o processo de enformação e a área inicial da folha. Será também elaborado um rácio mais restritivo, o rácio entre comprimentos, $R_{\text{comprimentos}}$, este será a razão entre o comprimento da peça enformada em relação ao comprimento inicial da folha. Por fim, através do cruzamento de dados entre a capacidade de cada enformação chegar a um determinado rácio e a temperatura da folha antes do processo de enformação. Serão elaborados dois tipos de gráficos para essa avaliação, um gráfico com a relação entre as áreas e a razão entre comprimentos, presentes nas equações (1) e (2), respetivamente, em função da temperatura. Na Figura 29, encontra-se presente um esquema ilustrativo da designação de cada placa do molde, para uma melhor compreensão dos dados calculados na Tabela 24. Na Figura 30, encontra-se presente um esquema ilustrativo para melhor compreensão do cálculo das áreas na parte fêmea do molde apresentadas na Tabela 25.

$$R_{\text{áreas}} = \frac{\text{Área peça enformada}}{\text{Área inicial da folha}} \quad (1)$$

Na Figura 29, encontra-se representado um esquema ilustrativo referente ao layout do molde, contabilizando apenas a sua parte macho.

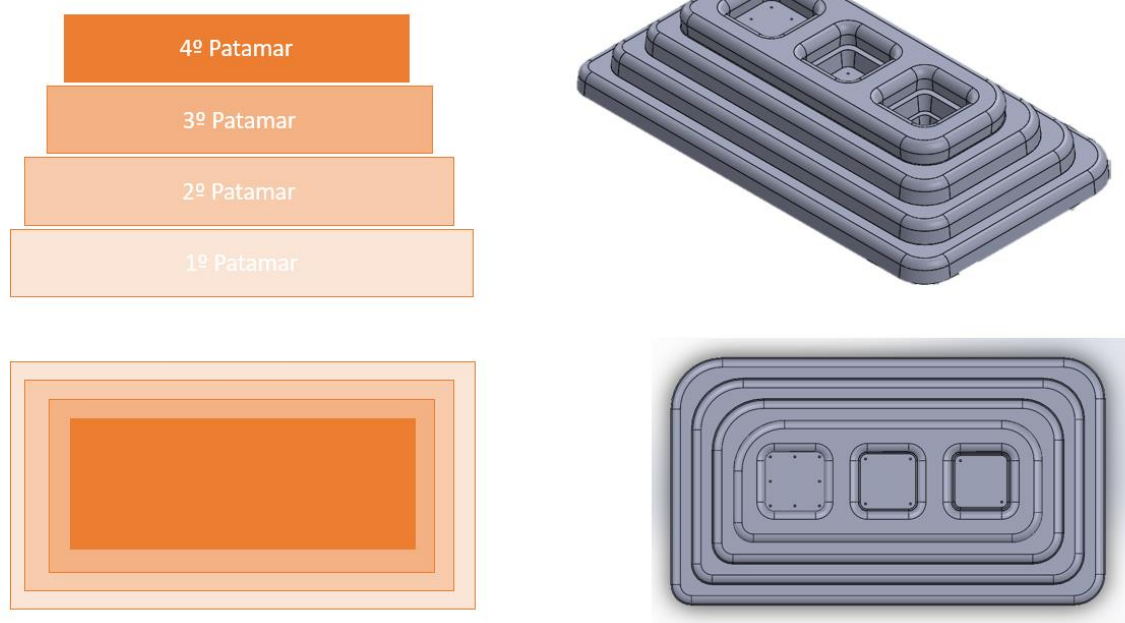


Figura 29: Esquema ilustrativo da designação de cada placa no molde, com a respetiva vista do topo

Na Figura 30 encontra-se representado um esquema ilustrativo que permite perceber de que modo a parte fêmea do molde está inserida no molde, contudo, tal como foi caracterizada a parte macho do molde, a parte fêmea do molde será caracterizada à parte.

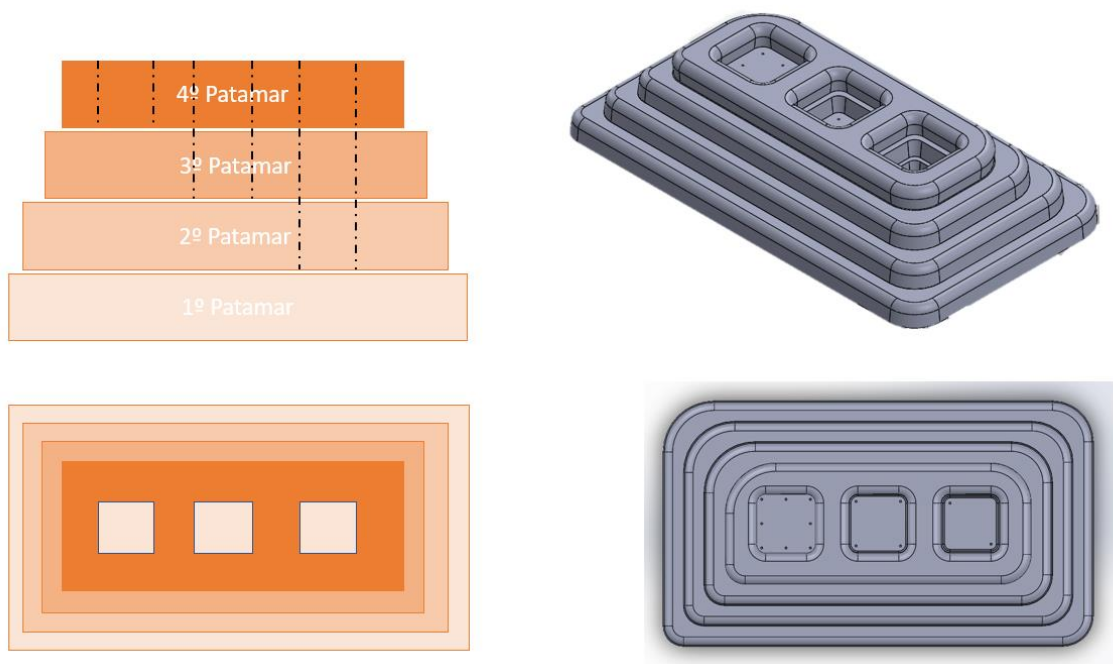


Figura 30: Esquema ilustrativo da parte fêmea do molde

Para o cálculo das razões de comprimento mediu-se o perfil de comprimentos como demonstrado na Figura 31, onde x_1 representa metade do comprimento inicial da folha, y_1 representa a altura de cada patamar e x_2 a distância longitudinal entre as placas do molde, considerando E como eixo de simetria do molde.

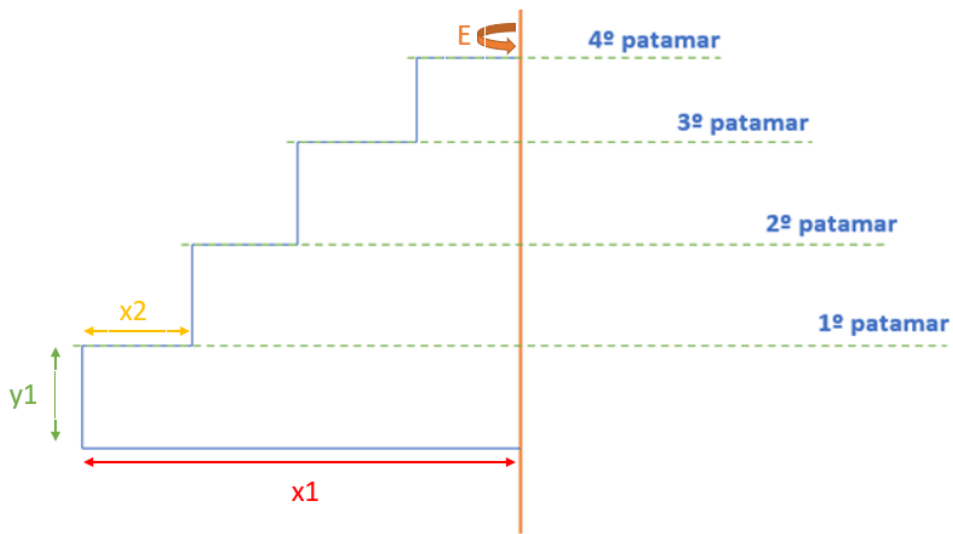


Figura 31: Esquema ilustrativo do perfil do molde com os patamares referentes a cada placa

Sendo assim, tem-se que o comprimento inicial da folha, transversal ao fluxo de extrusão, de 120mm, sendo o valor de $x_1=60$, $y_1=15$ mm e $x_2=10$ mm, Figura 31. Tendo por base estes valores será possível para cada patamar, inicialmente para a parte macho do molde e seguidamente para a parte fêmea do molde, calcular o comprimento final, que permitirá obter a razão entre comprimentos, $R_{\text{comprimentos}}$, equação (2), para cada patamar.

$$R_{\text{comprimentos}} = \frac{\text{comprimento peça enformada}}{\text{comprimento inicial da folha}} \quad (2)$$

Para o cálculo da razão de comprimentos incluindo a parte do molde fêmea procede-se de uma forma muito semelhante à que apenas inclui a parte macho, tendo como comprimento inicial 30 mm.

3.4.3 Distribuição das cargas

A avaliação da distribuição das cargas foi feita por microscopia de campo claro, para a folha antes de termoformar, e por microscopia de reflexão, para as peças depois de termoformar. A opção de se usar a microscopia de reflexão para analisar as peças depois de termoformar prende-se exclusivamente com a dificuldade na preparação das amostras, uma vez que estas se desintegravam facilmente devido à reduzida espessura.

Iniciou-se com a preparação das amostras antes de termoformar, cortando pequenas camadas com 10 μ m com o auxílio de um micrótomo, Figura 32. As secções foram cortadas da secção transversal das folhas de compósito, previamente extrudidas. Em seguida, os pequenos filmes de amostras foram colocados entre duas lamelas, utilizando o bálsamo do Canadá como auxílio para que as amostras se encontrassem planas, como se encontra representado na Figura 33. De forma, a remover as bolhas de ar presentes entre as duas lamelas, foram colocados pesos de 0,5kg durante um período de tempo, como se pode observar na Figura 34. Efetivamente, foram cortadas amostras das folhas de cada composição extrudida, estas amostras foram cortadas no sentido longitudinal e transversal ao fluxo. Após a preparação das amostras, procedeu-se à observação das mesmas através do microscópio Olympus BH2 com o software LAS, tendo uma câmara Leica com resolução de 1,67 com uma lente de ampliação a 10x.



Figura 32: Micrótomo



Figura 33: Amostra entre duas lamelas, embebida em bálsamo do Canadá



Figura 34: Amostras com pesos de 0,5kg

Para a caracterização morfologia das peças depois de termoformadas, embebeu-se as amostras de cada composição, retirada da zona assinalada na Figura 35, em resina e deixou-se endurecer à temperatura ambiente por um período de 24 horas, conforme representado na Figura 36.

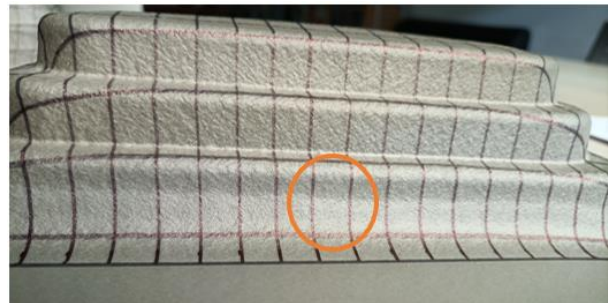


Figura 35: Seleção da zona a analisar da peça termoformada



Figura 36: Amostras envolvidas em resina dentro de um molde indicado para o efeito

As amostras foram de seguida polidas com a utilização de seis tipos de lixas de água, iniciando-se na mais abrasiva, com gramagem de 500, e a menos abrasiva, com gramagem de 4000. O equipamento utilizado para polir as amostras foi o Minitech 233 da Presi, com se encontra ilustrado na Figura 37 **Erro!** **A origem da referência não foi encontrada..** Para cada lixa, estipulou-se um período de tempo para polir, de forma, a garantir que os riscos criados pela lixa anterior eram retirados pela seguinte e que esta faça a sua função no polimento, e assim consequentemente. Posteriormente, coloca-se as amostras no microscópio Olympus BH2 com uma câmara Leica com resolução de 1,67 e inicia-se o processo de observação das amostras.



Figura 37: Equipamento de polimento Minitech 233 da Presi

3.4.4 Adesão carga/matriz

A avaliação da adesão entre carga e matriz das folhas obtidas por extrusão e nas peças termoformadas, i.e., depois de sofrerem o estiramento, foi realizada no microscópio eletrónico de varrimento (FEG/SEM), Nova Nano SEM 200, da marca FEI, do laboratório SEMAT/UM da Universidade do Minho.

Relativamente às folhas, foi analisada tanto a superfície como a secção transversal no sentido da direção do fluxo, de amostras cortadas do centro das folhas. As amostras das peças termoformadas foram cortadas das regiões apresentadas na Figura 35. Depois de cortadas as amostras foram colocadas em azoto líquido, partidas manualmente e observada a zona da fratura. Apesar de neste procedimento de preparação das amostras ser usual, é relevante mencionar que o esforço aplicado para fraturar as amostras pode influenciar alguns resultados, nomeadamente a adesão entre a carga e o polímero.

3.4.5 Testes de biodegradabilidade

Na impossibilidade da realização de ensaios de biodegradabilidade em ambientes controlados, procedeu-se à sua realização em ambiente doméstico. De realçar de que o período de tempo, no qual algumas amostras das diferentes composições foram sujeitas a estes ensaios, foi de apenas de três meses. Sendo assim, as amostras foram previamente pesadas para que no fim seja possível observar se houve perda de massa aquando da exposição das mesmas em três ambientes diferentes como amostras em água doce (canalizada), água salgada (mar) e também no solo. Foram cortadas seis amostras por composição em tiras a partir das folhas extrudidas de cada composição, sendo posteriormente, duas para água salgada, duas para água doce e duas para o solo. Para ser possível a observação a olho nu das alterações, possivelmente, provocadas pelo ambiente que no qual estavam inseridas, foi colocada uma marca que dividia a parte que se encontrava dentro de água ou terra, da parte da tira que se encontrava ao ar.

4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Caracterização dos compósitos

4.1.1 Caracterização mecânica: Ensaio de tração

Nas Tabela 13 à Tabela 22 e nas Figura 38 à Figura 46 encontram-se representados os valores médios da tensão à rotura, deformação à rotura e do módulo de elasticidade dos materiais avaliados, obtidos no sentido longitudinal e no sentido transversal. Os valores apresentados na Tabela 13 e Tabela 14 dizem respeito aos materiais sem adição de carga.

Tabela 13: Características mecânicas do F38 - Ensaio de tração

	0%carga_F38	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	46,8 ± 4,9	24,9 ± 1,1
Deformação (%)	49,94 ± 28,2	31,1 ± 6,3
Módulo de elasticidade (MPa)	1143,1 ± 113,7	894,6 ± 51,9

Tabela 14: Características mecânicas do F10 - Ensaio de tração

	0%carga_F10	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	10,4 ± 0,8	10,1 ± 0,2
Deformação (%)	51,6 ± 24,7	38,6 ± 5,7
Módulo de elasticidade (MPa)	91,1 ± 13,2	95,7 ± 8,2

A partir das fichas técnicas do F38 e F10, anexos 1 e 2, respetivamente, verifica-se que o módulo de elasticidade do biopolímero F10 é bastante inferior ao do F38, o que também se verifica nos módulos acima calculados na Tabela 13 e na Tabela 14. De salientar que, o valor do módulo de elasticidade que se encontra presente na ficha técnica do biopolímero F38 está afastado do valor calculado provavelmente devido ao processamento ao qual foi sujeito entre outras variáveis como a temperatura à qual o ensaio foi realizado, assim como, as condições inerentes ao equipamento. Posto isto, pode-se concluir que, o biopolímero F10 é mais flexível que o F38 e que a junção deste a uma mistura no processamento visa suavizar a rigidez presente na chapa a termoformar. Como se trata de corpos de teste provenientes do

corte de uma folha produzida através de extrusão, esta folha possui uma orientação do material no sentido preferencial ao fluxo do material, pelo que, é visível uma elevada diferença entre o sentido transversal e longitudinal. Os ensaios de tração apenas foram realizados nos materiais virgens com o intuito destes servirem como referência para a posterior comparação com as composições produzidas.

Tabela 15: Características mecânicas do 5%carga(F38) - Ensaio de tração

	5% carga(F38)	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	40,0 ± 0,8	25,4 ± 0,6
Deformação (%)	14,4 ± 5,7	8,5 ± 1,7
Módulo de elasticidade (MPa)	1086,3 ± 42,5	922,3 ± 10,0

Tabela 16: Características mecânicas do 5%carga(Vinnex 8880) - Ensaio de tração

	5% carga(Vinnex8880)	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	32,3 ± 1,5	16,1 ± 0,9
Deformação (%)	7,0 ± 1,0	4,4 ± 1,0
Módulo de elasticidade (MPa)	1029,6 ± 38,2	766,1 ± 56,8

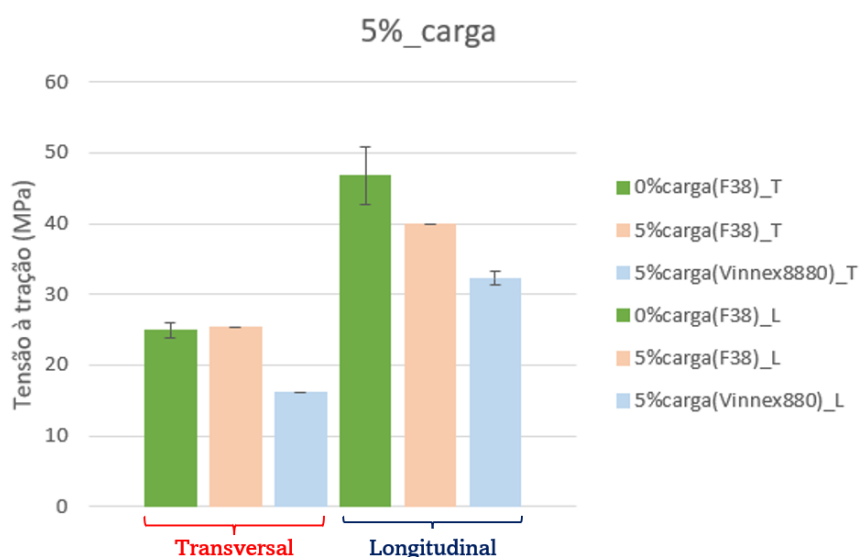


Figura 38: Gráfico de barras do valor médio da tensão à tração para as composições com 5% de carga

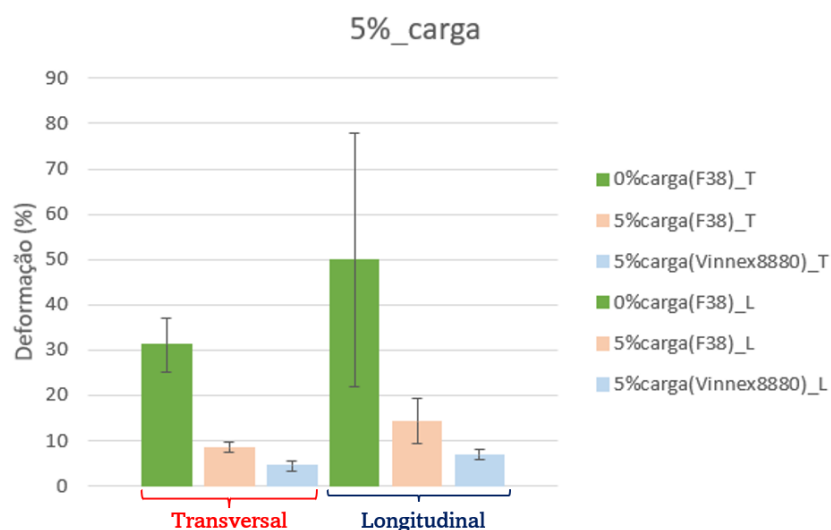


Figura 39: Gráfico de barras do valor médio da percentagem de deformação para as composições com 5% de carga

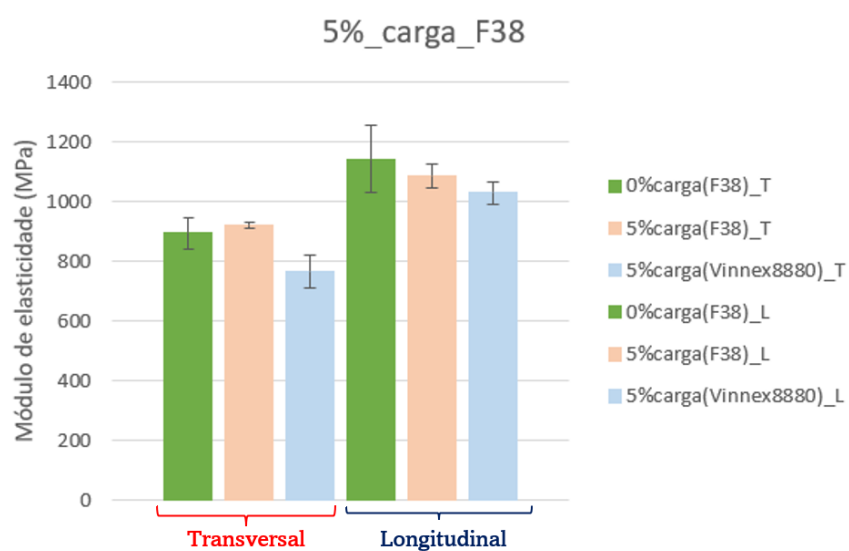


Figura 40: Gráfico de barras do valor médio do módulo de elasticidade para as composições com 5% de carga

Tabela 17: Características mecânicas do 10%carga(F38) - Ensaio de tração

	10%carga(F38)	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	35,8 ± 4,2	23,7 ± 0,9
Deformação (%)	8,1 ± 1,2	6,9 ± 1,0
Módulo de elasticidade (MPa)	1142,0 ± 0,8	908,4 ± 0,9

Tabela 18: Características mecânicas do 10%carga(Vinnex8880) - Ensaio de tração

	10%carga(Vinnex8880)	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	$33,1 \pm 1,2$	$12,8 \pm 1,1$
Deformação (%)	$7,2 \pm 1,3$	$3,0 \pm 0,6$
Módulo de elasticidade (MPa)	$1075,8 \pm 25,1$	$706,0 \pm 53,8$

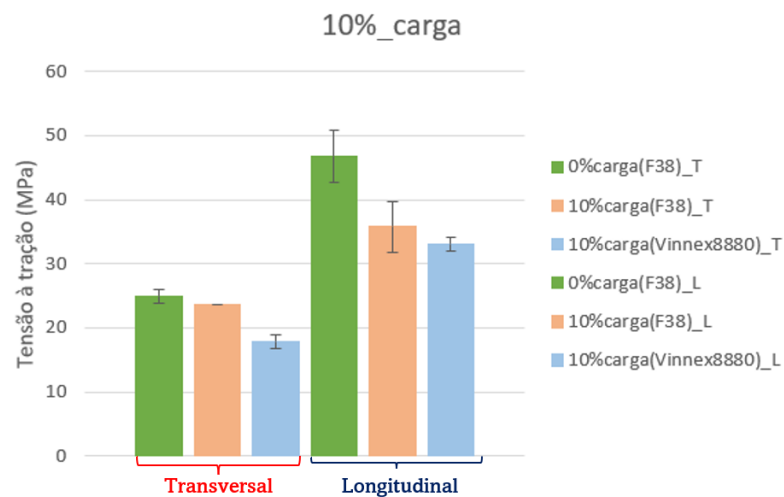


Figura 41: Gráfico de barras do valor médio da tensão à tração para as composições com 10% de carga

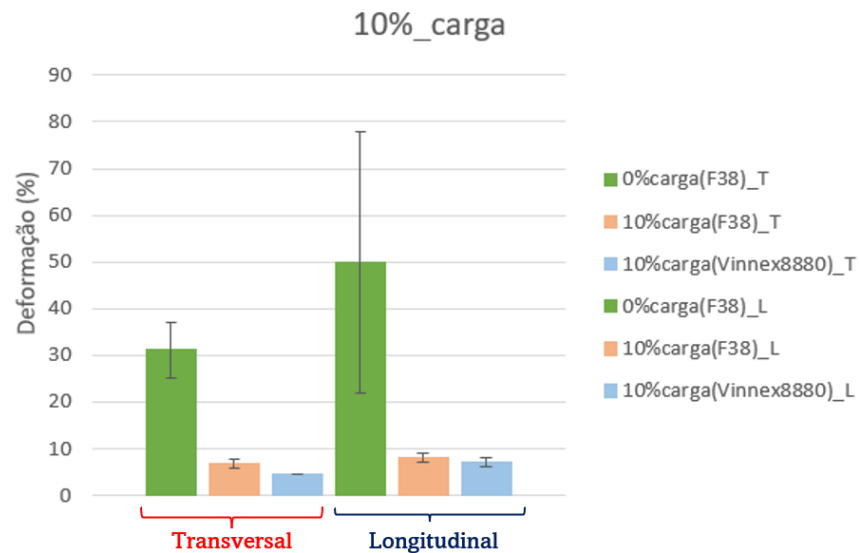


Figura 42: Gráfico de barras do valor médio da percentagem de deformação para as composições com 10% de carga

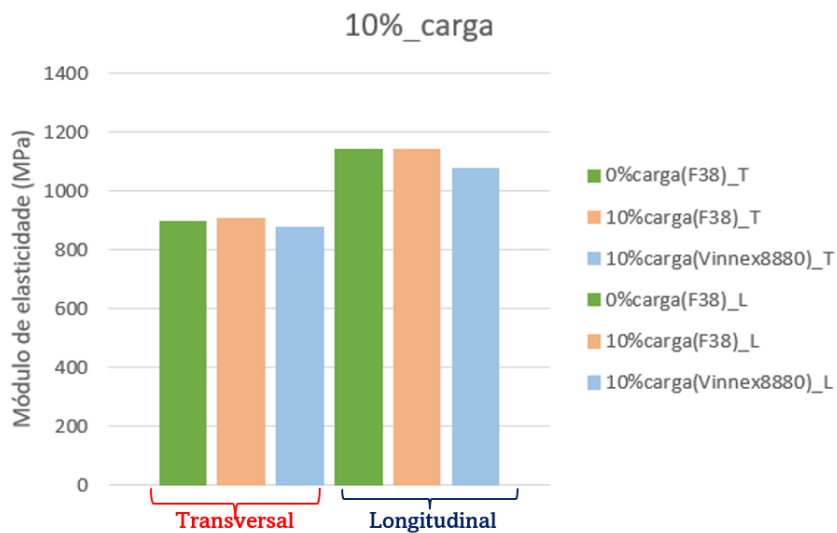


Figura 43: Gráfico de barras do valor médio do módulo de elasticidade para as composições com 10% de carga

Tabela 19: Características mecânicas do 15%carga(F38) - Ensaio de tração

	15% carga(F38)	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	34,5 ± 3,2	23,6 ± 0,9
Deformação (%)	6,8 ± 1,4	5,8 ± 1,1
Módulo de elasticidade (MPa)	1182,5 ± 80,0	967,8 ± 30,1

Tabela 20: Características mecânicas do 15%carga(Vinnex8880) - Ensaio de tração

	15% carga(Vinnex 8880)	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	29,2 ± 1,4	12,8 ± 2,6
Deformação (%)	6,8 ± 2,5	3,0 ± 0,8
Módulo de elasticidade (MPa)	1026,0 ± 38,9	706,0 ± 48,5

Tabela 21: Características mecânicas do 15%carga(F38) + 10%F10 - Ensaio de tração

	15% carga(F38) + 10% F10	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	27,1 ± 1,0	14,9 ± 0,6
Deformação (%)	8,2 ± 1,0	5,6 ± 0,7
Módulo de elasticidade (MPa)	897,1 ± 47,1	687,5 ± 28,4

Tabela 22: Características mecânicas do 15%carga(Vinnex8880) + 10%Vinnex2504 - Ensaio de tração

	15% carga(Vinnex8880) + 10% Vinnex2504	
	Longitudinal	Transversal
Tensão à rotura (MPa)	24,6 ± 1,7	10,1 ± 0,5
Deformação (%)	7,0 ± 1,0	4,6 ± 0,5
Módulo de elasticidade (MPa)	822,2 ± 41,4	463,0 ± 21,8

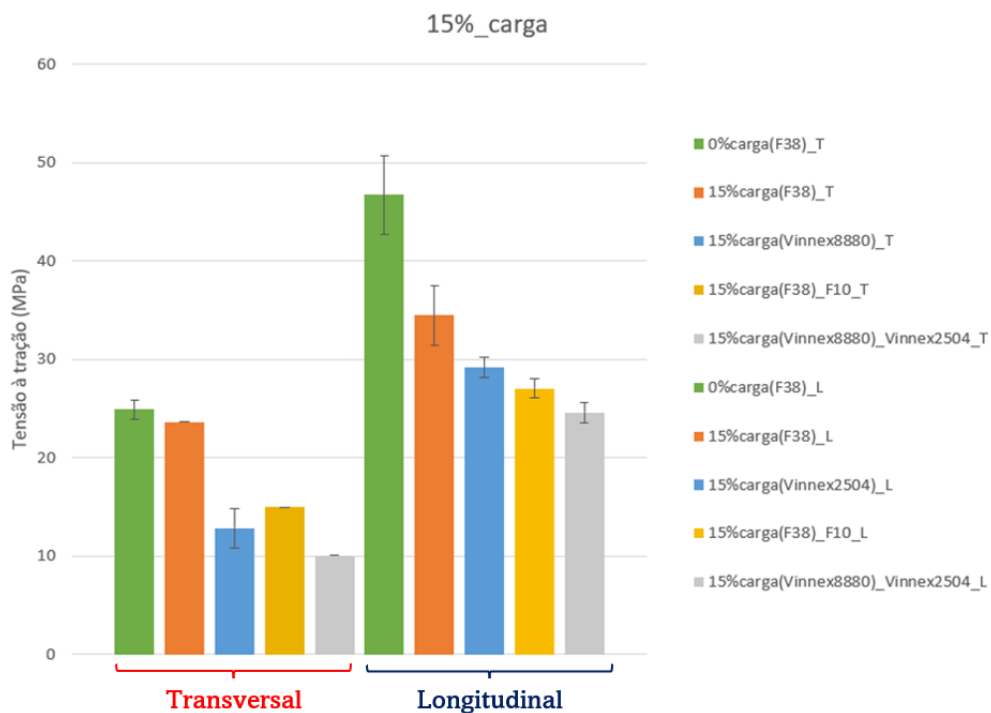


Figura 44:Gráfico de barras do valor médio da tensão à tração para as composições com 15% de carga

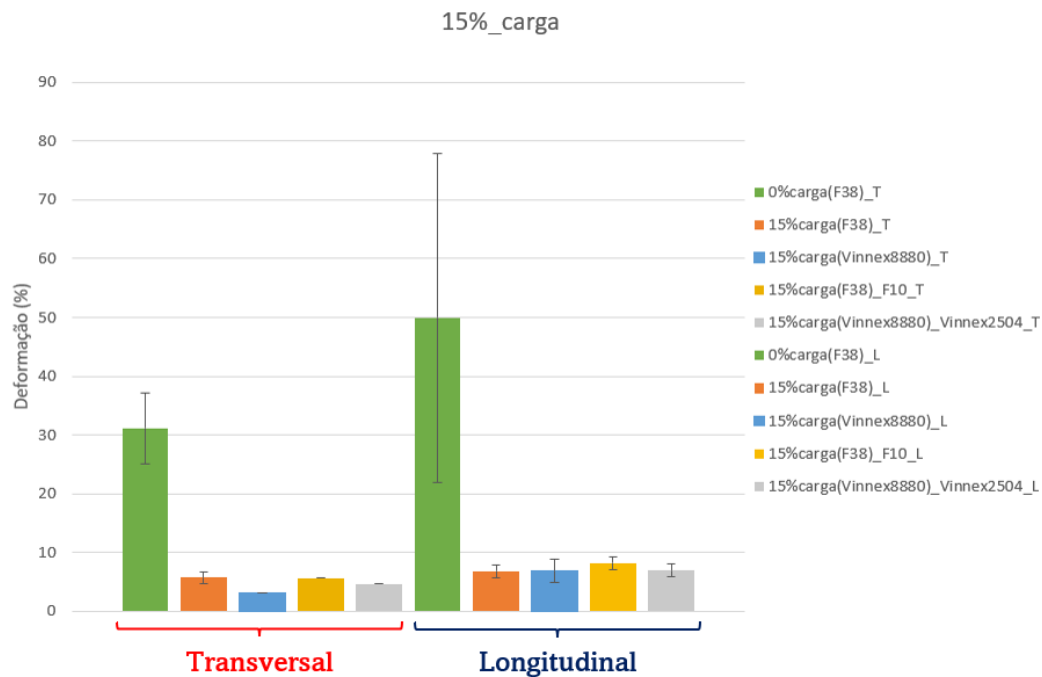


Figura 45: Gráfico de barras do valor médio da percentagem de deformação para as composições com 15% de carga

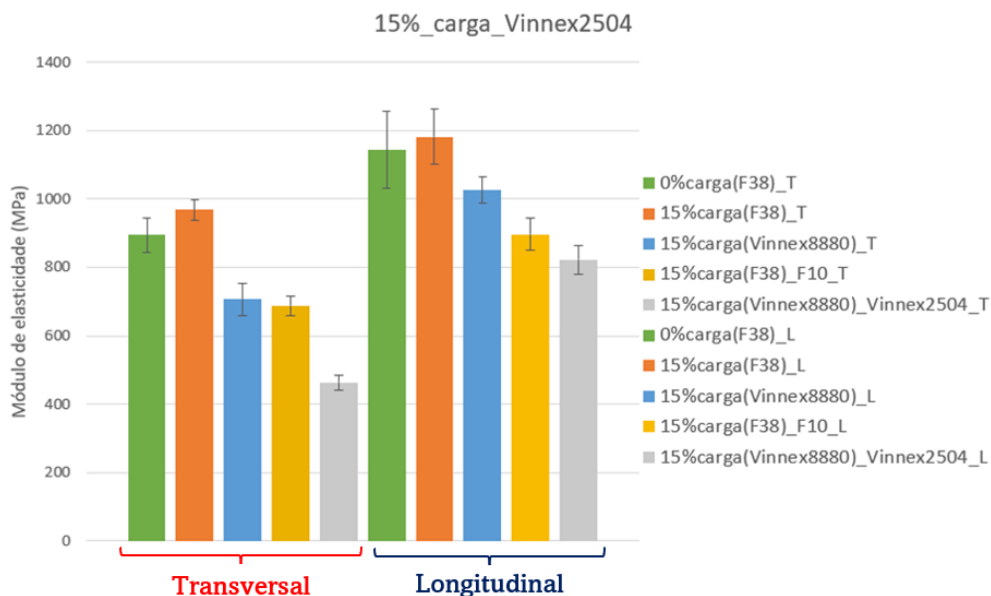


Figura 46: Gráfico de barras do valor médio do módulo de elasticidade para as composições com 15% de carga

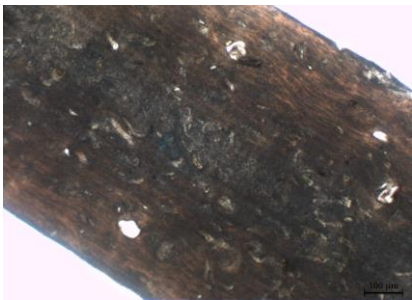
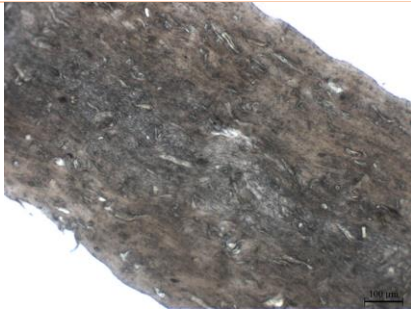
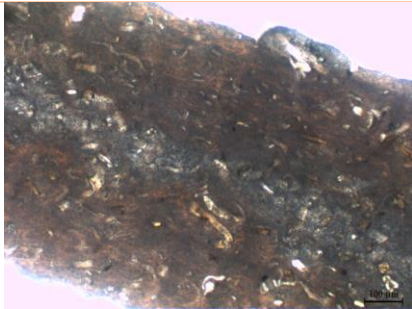
Com a análise dos gráficos acima apresentados, da Figura 38 à Figura 46, é possível observar que a presença dos aditivos Vinnex 8880 e o Vinnex 2504 influenciam diretamente as propriedades mecânicas das composições devido ao facto de estes apresentarem um módulo de elasticidade e uma tensão de cedência bastante inferior ao dos biopolímeros em uso nas composições. Assim, os compósitos como os aditivos apresentam sempre um valor inferior do módulo e da tensão quando comparados com os

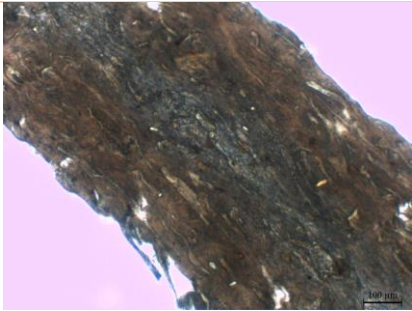
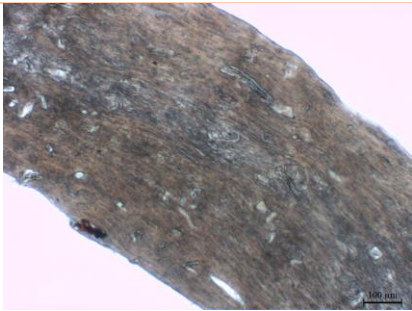
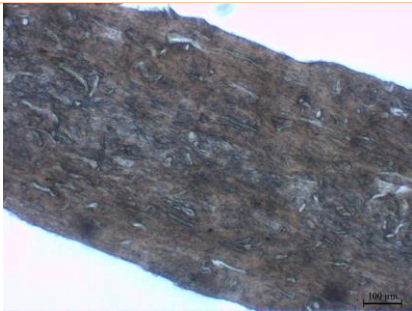
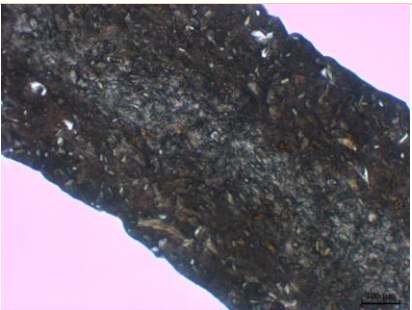
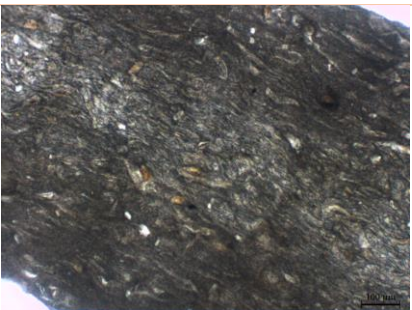
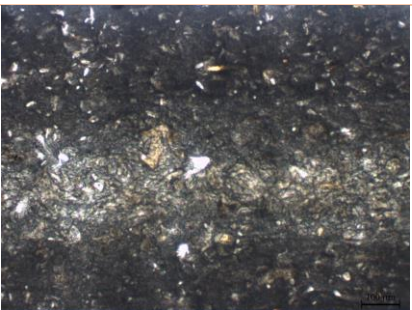
compósitos sem Vinnex. Relativamente à percentagem da carga, observa-se que o módulo tende a aumentar ligeiramente com o aumento da carga, enquanto que a tensão máxima e a deformação à rotura decrescem. Contudo, é visível que a deformação máxima apresentada é ligeiramente superior nas composições que possuem a presença de aditivos compatibilizadores na sua constituição, estes aditivos são materiais mais flexíveis, pelo que suportam uma maior deformação.

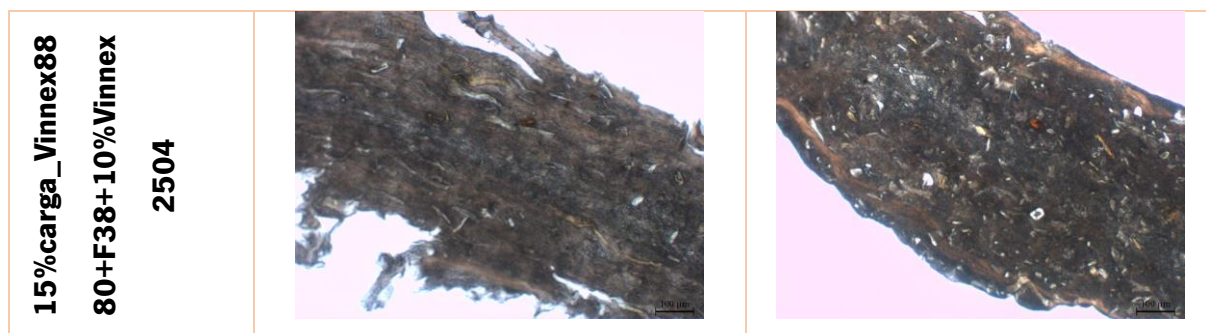
4.1.2 Distribuição das cargas antes de termoformar

Na Tabela 23, encontram-se representadas as imagens obtidas pelo microscópio Olympus BH2 com o software LAS. De notar, que neste ensaio foram obtidas representações de todas as composições transversal e longitudinalmente.

Tabela 23: Ensaios de microscopia de campo claro_Folha antes de termoformar

Composição	Longitudinal	Transversal
5%carga_F38+F38		
10%carga_F38+F38		

15%carga_F38+ F38		
5%carga_Vinnex888 0+F38		
10%carga_Vinnex88 80+F38		
15%carga_Vinnex88 80+F38		
15%carga_F38+F38 +10%F10		



Com estas imagens é possível observar a orientação preferencial das cargas em direção ao sentido do fluxo de extrusão e a concentração das mesmas mais ao centro da espessura da folha. Tendo em conta que todas as imagens foram obtidas com a mesma resolução e lente de ampliação, consegue-se verificar que a folha que possui na sua composição 15% de carga baseada em Vinnex8880 com a adição de Vinnex2504, possui uma espessura relativamente mais reduzida que a composição com 15% de carga baseada em F38 com a adição de F10. Estas diferenças na espessura da peça podem ter sido originadas pela permanência dos valores da velocidade de extrusão e dos rolos de puxo ser a mesma em todo o processo de produção das diferentes composições. É possível também aferir que quanto maior a percentagem de carga adicionada maior a desintegração das cargas aquando do corte. Por fim, é possível verificar um bom envolvimento das cargas pela matriz, assim como, uma boa dispersão das mesmas na matriz.

4.1.3 Distribuição das cargas depois de termoformar

Na Figura 52 observa-se um conjunto de imagens relativas ao ensaio de microscopia por reflexão. Verifica-se ao centro uma faixa com textura diferente, que representa a amostra a analisar, rodeada pela resina usada na preparação das amostras. É possível verificar a presença de riscos devido ao polimento, sendo mais evidentes na Figura 52 (B) e (D). A presença de alguns vazios podem ter tido origem aquando do polimento com lixa de água, ocorrendo a desintegração das cargas da matriz, apresentando-se com maior detalhe na Figura 52.

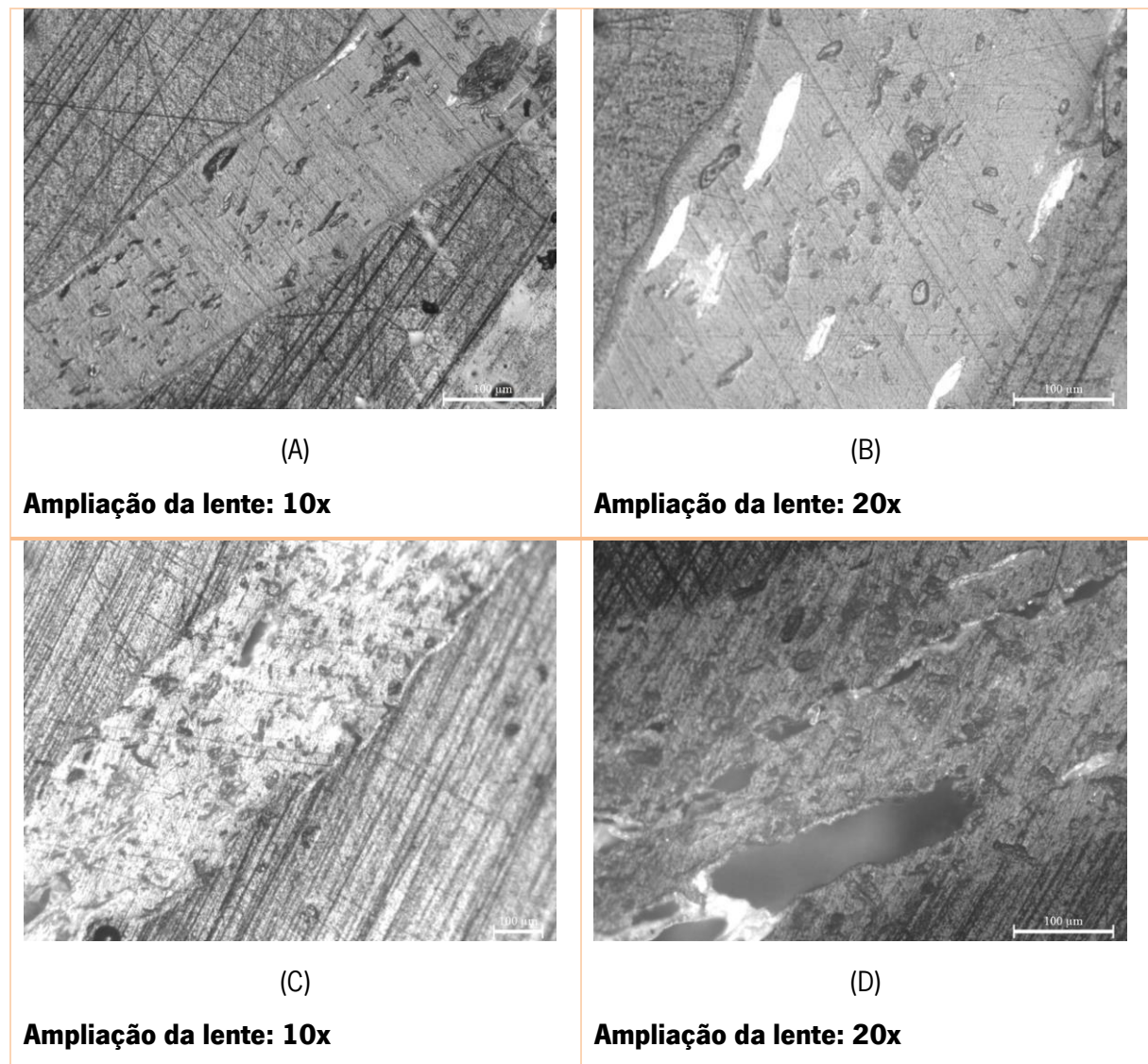
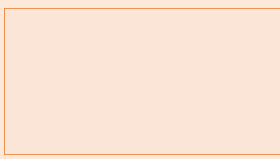
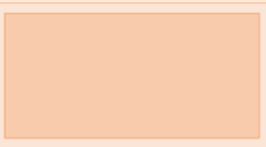
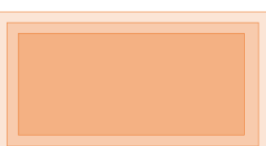
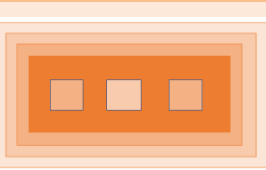


Figura 47: Imagens ilustrativas do processo de análise microscópica de microscopia por reflexão

4.1.4 Avaliação da termoformabilidade

Da Figura 48 à Figura 50, mostra-se a termoformabilidade dos compósitos com 5%, 10% e 15% de carga, respectivamente, medida como rácio de áreas para o molde macho. Na diversas figuras, os ponto representam valores experimentais. A área limitada pelos traços contínuos na horizontal e pelas linhas verticais a traço interrompido, representam o conjunto de condições (pares de estiramento e temperatura) em que é possível obter as peças. Os pontos experimentais isolados em patamares dos gráficos, representam que apenas se realizou um ensaio nessas condições. As diversas razões de estiramento são apresentadas na Tabela 24.

Tabela 24: Cálculo das razões entre as áreas por patamar: Parte macho

Cálculo das razões entre as áreas por patamar: Parte macho			
Área inicial		24910 mm ²	Razão entre as áreas
Área final 1º patamar		32430 mm ²	1,30
Área final 2º patamar		38962 mm ²	1,56
Área final 3º patamar		44620 mm ²	1,79
Área final 4º patamar		47770 mm ²	1,92

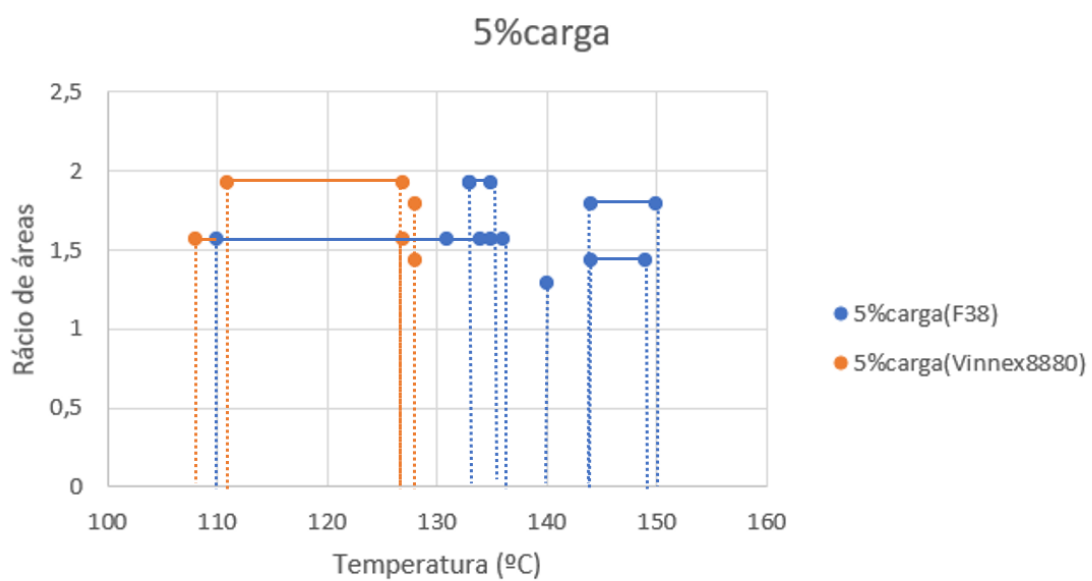


Figura 48: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_5%carga

Observando o gráfico da Figura 53, para a composição de 5% de carga baseada em F38 regista-se um rácio de áreas entre 1,5 e 2, segundo e quarto patamar do molde, respetivamente, para um intervalo de temperaturas aproximado de 110 a 150°C. Para 5% de carga baseada em Vinnex8880, verifica-se uma janela de temperaturas aproximada de 105 a 130°C, para um rácio entre 1,5 e 2, equivalentes à razão das áreas do segundo e quarto patamar. Este resultado seria espetável, uma vez que o Vinnex8880 possui uma temperatura de fusão inferior ao F38. Contudo, como a temperatura de fusão do F38 é superior, este ainda não se encontrava fundido, o que se tornou vantajoso neste processo.

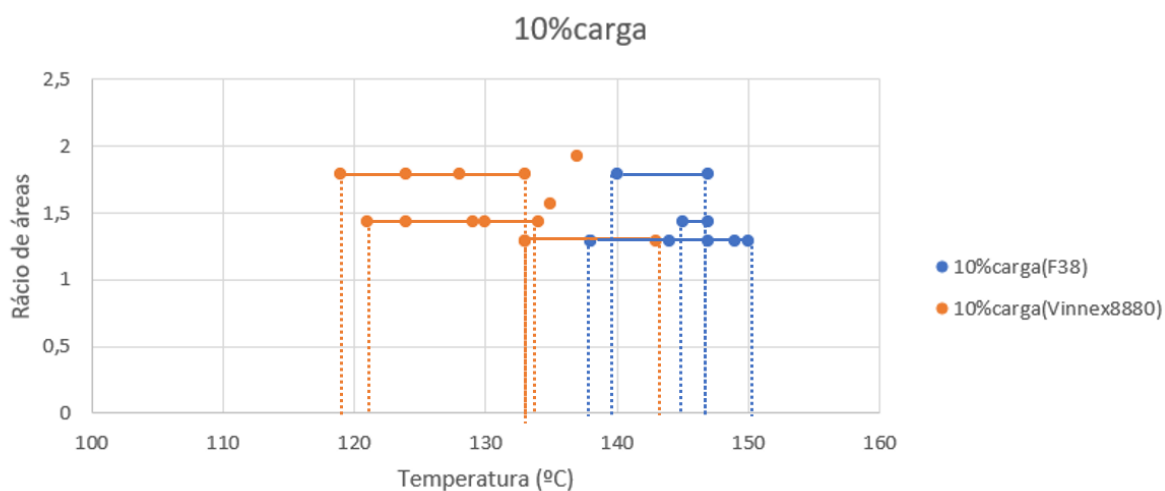


Figura 49: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_10%carga

Com o aumento da carga para 10%, verifica-se que o rácio de deformação é ligeiramente mais baixo em ambas as composições como também o intervalo de temperaturas ao qual é operável. Para a composição baseada em F38, como seria de esperar apresenta um intervalo de temperaturas relativamente mais alto do que para o baseado em Vinnex8880, entre 135 e 150°C. Para 10% de carga baseada em Vinnex8880 para um rácio de deformação mais elevado apresenta um intervalo de temperaturas entre os 115 a 135°C, enquanto que para um rácio de deformação que ronde 1,4 tem-se uma janela mais ampla de temperaturas, entre os 120 aos 145°C.

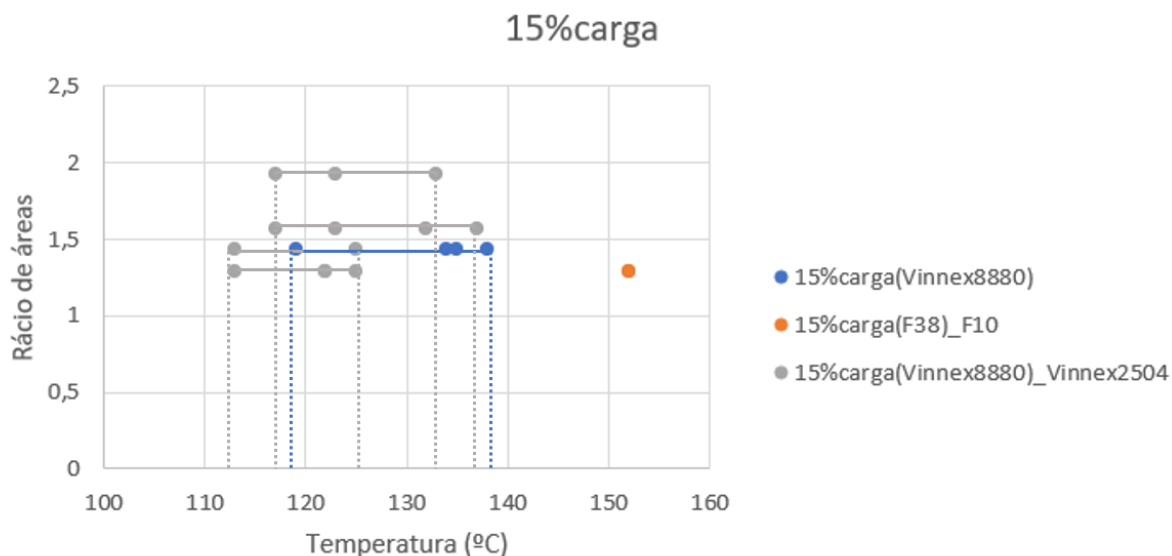
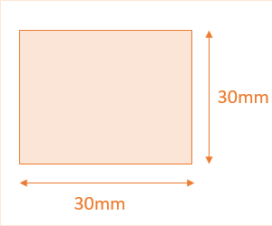
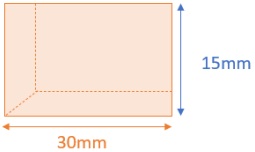
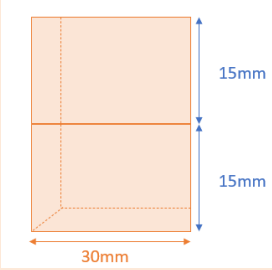
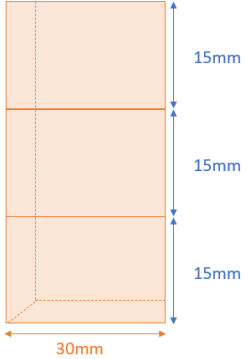


Figura 50: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_15%carga

Por fim, para uma taxa de incorporação de carga de 15% não foi possível termoformar com sucesso os compósitos baseados no F38, tendo-se obtido uma moldação para os compósitos com o F10. Relativamente à presença do Vinnex nas composições, os resultados mostram a sua grande importância para a termoformação. De facto, tanto os materiais compósitos obtidos com a carga preparada com Vinnex 8880 como materiais compósitos onde foi adicionado o Vinnex 2504, permitiram a sua termoformação. No gráfico da Figura 55, para a composição de 15% de carga baseada em Vinnex8880 é possível obter-se com um rácio entre áreas perto de 1,5 uma janela de temperaturas entre os 120 e os 140°C. Para 15% de carga baseada em Vinnex8880 com Vinnex2504, obteve-se rácios entre 1,5 e 2 num intervalo de temperaturas entre os 115 e os 135°C. Nesta análise, só foram mencionados valores referentes às peças termoformadas sem defeito.

Na Figura 51 à Figura 53, mostra-se a termoformabilidade dos compósitos com 5%, 10% e 15% de carga, respetivamente, medida como rácio de áreas para o molde fêmea. Na Tabela 25, encontram-se presentes as áreas por cada patamar, assim como, as razões de áreas respetivas. De notar, que cada altura de uma cavidade são 15mm.

Tabela 25: Cálculo das razões entre as áreas por patamar: Parte fêmea

Cálculo das razões entre as áreas por patamar: Parte fêmea			
Área inicial		900 mm ²	Razão entre as áreas
Área final cavidade com uma altura		2700 mm ²	3
Área final cavidade com duas alturas		4500 mm ²	5
Área final cavidade com três alturas		6300 mm ²	7

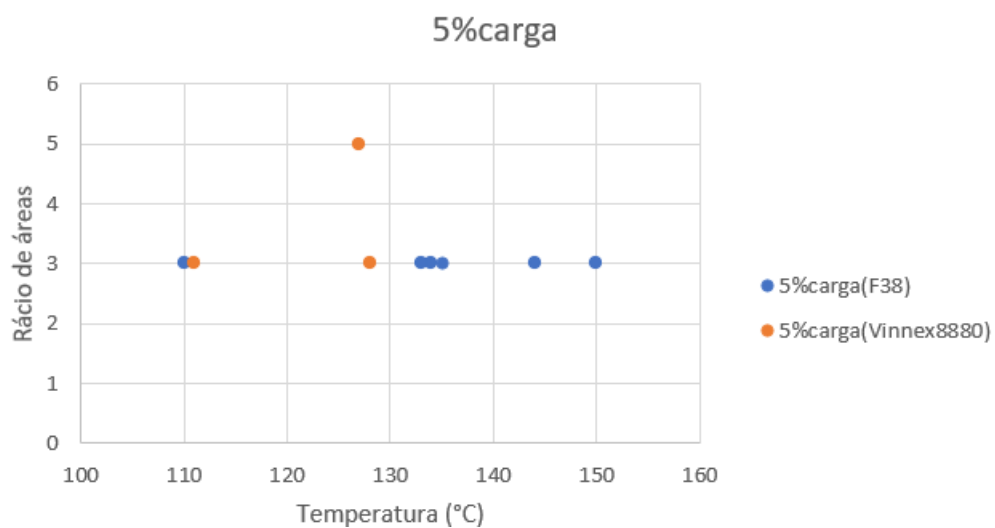


Figura 51: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_5%carga

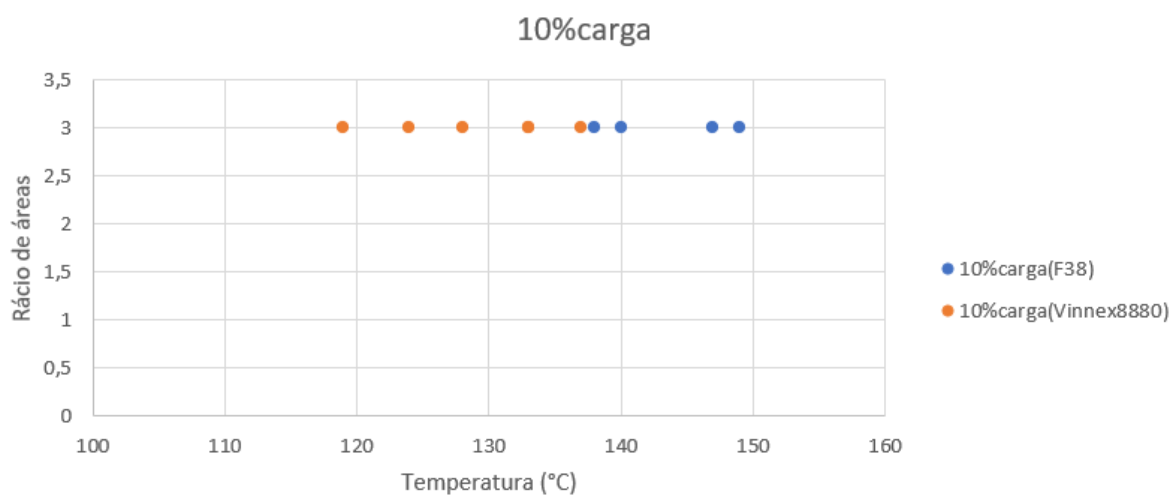


Figura 52: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_10%carga

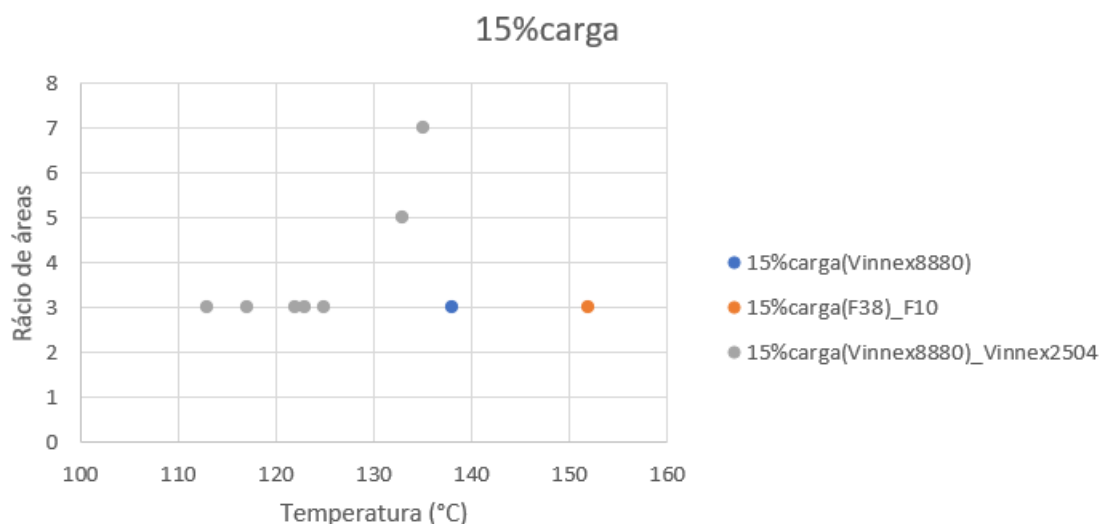


Figura 53: Gráfico da relação entre o rácio de áreas com as temperaturas de cada composição_15%carga

Observando os resultados, é possível concluir que na maioria das composições é possível obter-se uma área final até 3 vezes superior à área inicial (um patamar), e que apenas numa formulação, 15% carga baseada em Vinnex8880 com Vinnex2504, é possível observar a obtenção de razões de 5 e 7, ou seja, tem a capacidade de deformar até 7 vezes mais do que a sua área inicial em molde fêmea (2 e 3 patamares). De facto, a obtenção de uma maior razão de enformação com uma percentagem de carga de 15% deveu-se ao facto desta ser proveniente de um masterbatch com outros 15% do aditivo Vinnex8880, que no caso desta composição ainda foi adicionada uma percentagem de 10% de um outro aditivo, o Vinnex2504. Como ambos os aditivos possuem uma temperatura de fusão relativamente baixa, aquando da fase de enformação estes encontram-se já no estado fundido, auxiliando as restantes matérias a reproduzir corretamente todos os contornos do molde.

Os resultados relativos aos rácios de comprimento da parte macho do molde são apresentados nas Figura 54 à Figura 56 enquanto que na Tabela 26 se encontra representado o cálculo dos comprimentos finais após o processo de enformação e as suas respetivas razões de comprimentos. De notar, que apenas a composição com carga baseada em F38 sem adição de qualquer agente compatibilizador não foi possível a sua enformação. As razões presentes nestas composições são bastante próximas pelo que, praticamente todas as composições são capazes de enformar em molde macho.

Tabela 26: Cálculo das razões entre comprimentos por patamar: Parte macho

Cálculo das razões entre comprimentos por patamar: Parte macho			
Comprimento inicial	$2x_1$	120mm	Razão entre Comprimentos
Comprimento final 1º patamar	$2x_1+2y_1$	150mm	1,25
Comprimento final 2º patamar	$4y_1+2x_1$	180mm	1,5
Comprimento final 3º patamar	$6y_1+2x_1$	210mm	1,75
Comprimento final 4º patamar	$8y_1+2x_1$	240mm	2

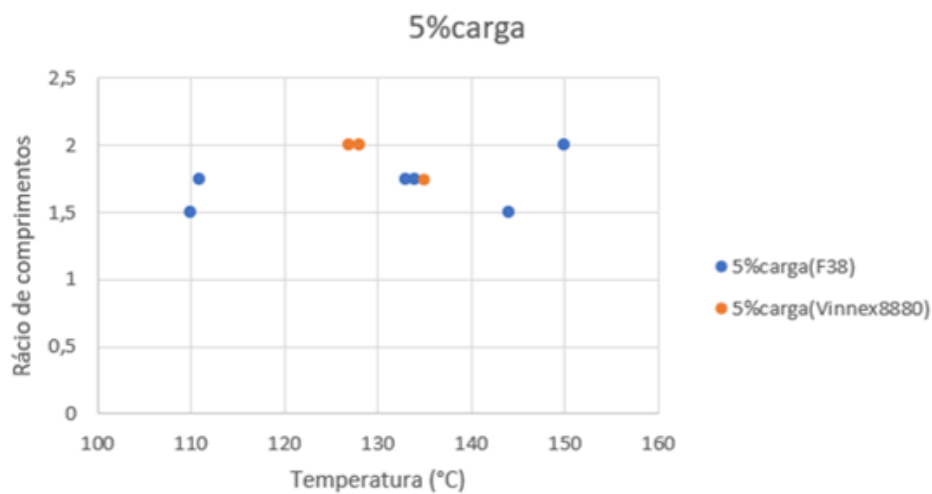


Figura 54: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_5%carga

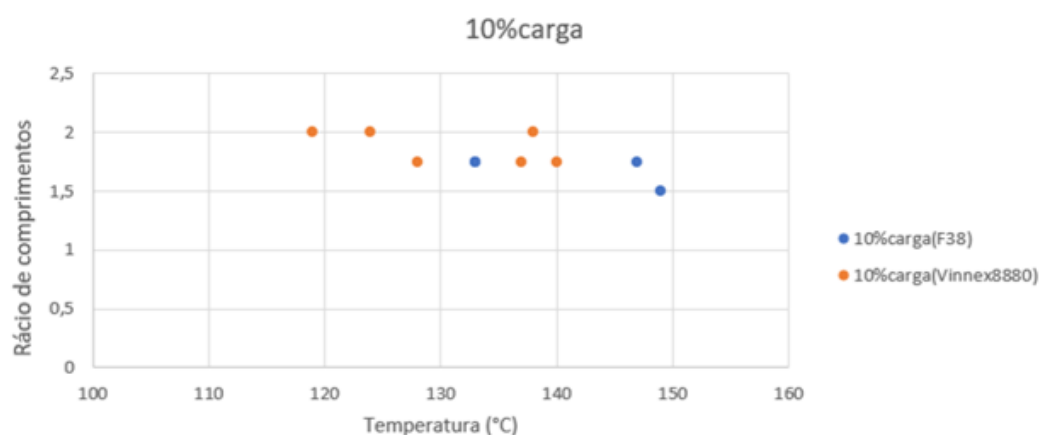


Figura 55: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_10%carga

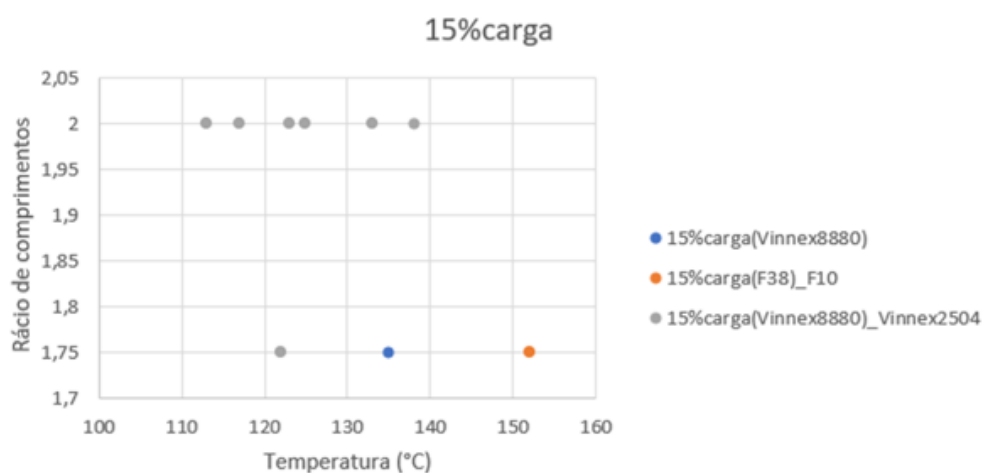
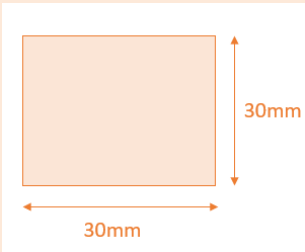
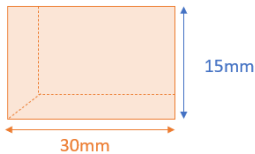
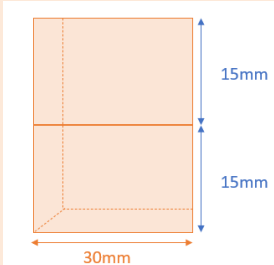
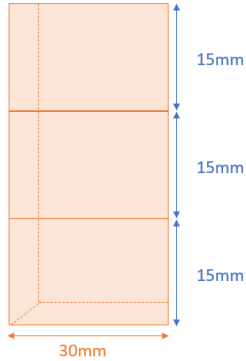


Figura 56: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_15%carga

Na Tabela 27 encontra-se representado o cálculo das razões de comprimento com molde macho e fêmea enquanto que entre a Figura 57 e a Figura 59 apresentam-se os resultados para o rácio de comprimentos para todas as composições. Observa-se que com exceção da composição com 15% da carga baseada em F38 sem adição de qualquer agente compatibilizador, conseguiram deformar a nível de comprimento até duas vezes do seu comprimento inicial antes do processo de termoformação. A composição que possui 15% de carga baseada em Vinnex8880 com a adição de Vinnex2504 conseguiu obter deformações até quatro vezes o seu comprimento inicial.

Tabela 27: Cálculo das razões entre comprimentos por patamar: Parte fêmea

Cálculo das razões entre comprimentos por patamar: Parte fêmea			
Comprimento inicial		30 mm	Razão entre Comprimentos
Comprimento final da cavidade com uma altura		60 mm	2
Comprimento final da cavidade com duas alturas		90 mm	3
Comprimento final da cavidade com três alturas		120 mm	4

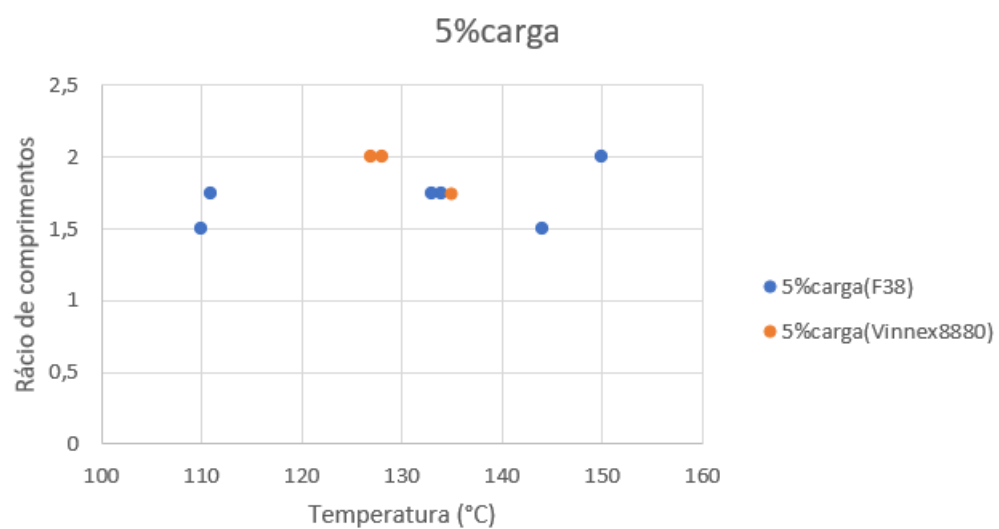


Figura 57: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_5%carga

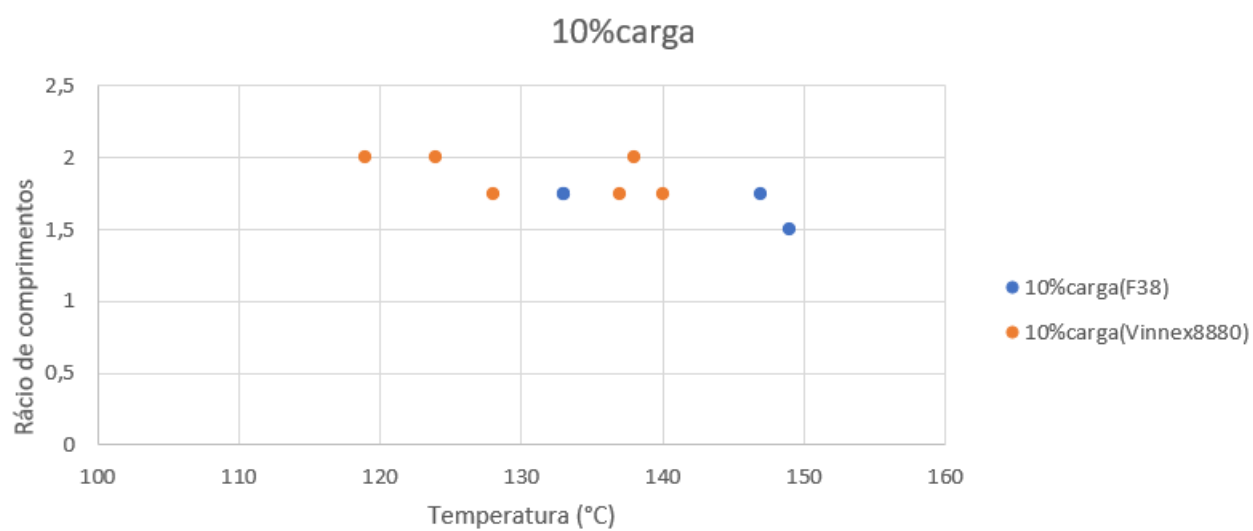


Figura 58: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_10%carga

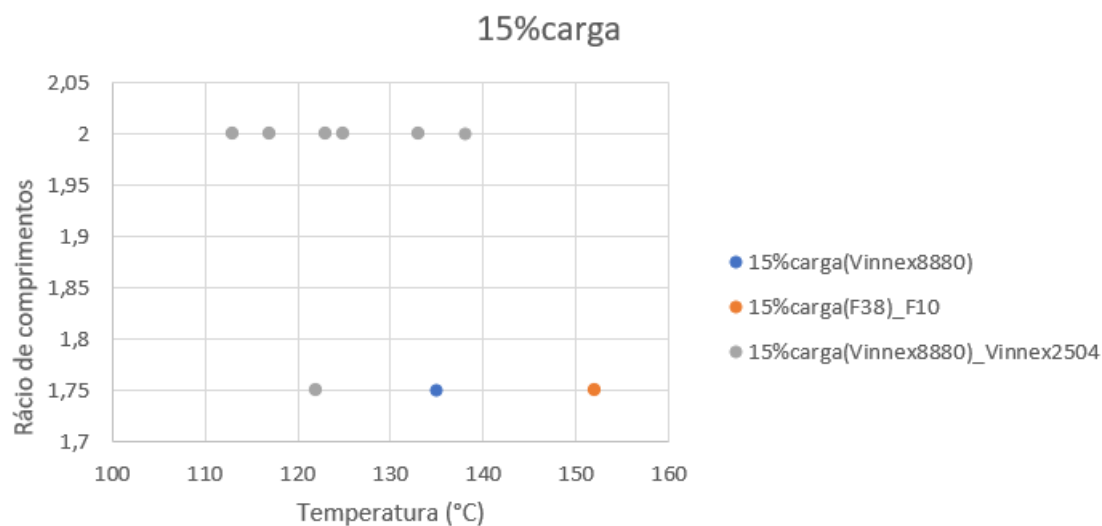
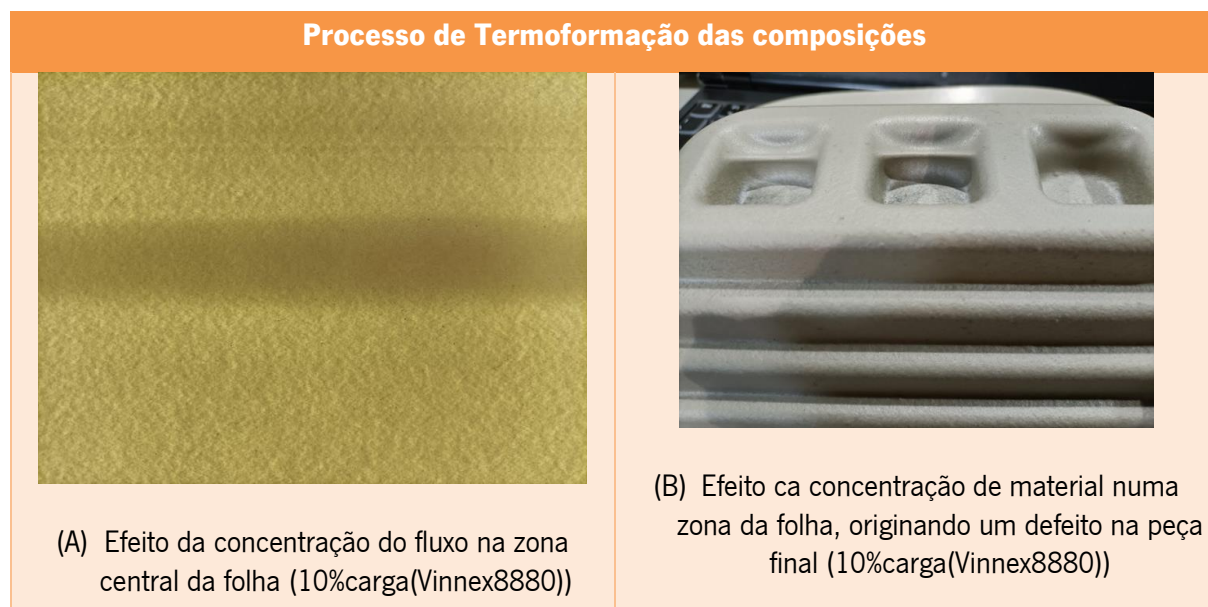
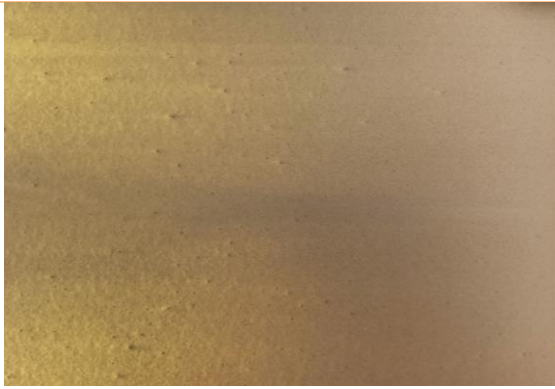


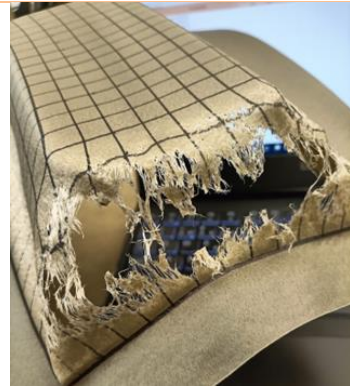
Figura 59: Gráfico da relação entre o rácio de comprimentos com as temperaturas de cada composição_15%carga

Aquando do processo de termoformação foram criadas diversas peças das quais foram obtidos alguns registos fotográficos, como é possível observar na Figura 60, onde se podem observar de que forma a folha reproduziu os contornos do molde, como defeitos originados no processo, ou mesmo defeitos da folha que proporcionaram uma má performance da folha aquando do processo de termoformação.

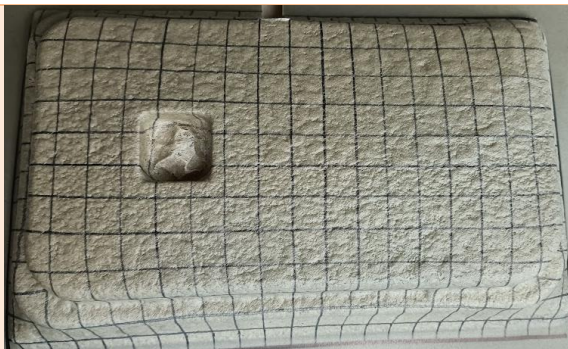




(C) Folha da composição de 15% de carga baseada em F38



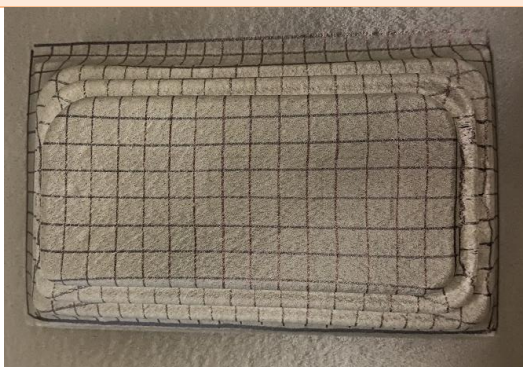
(D) Peça termoformada de 15% de carga baseada em F38



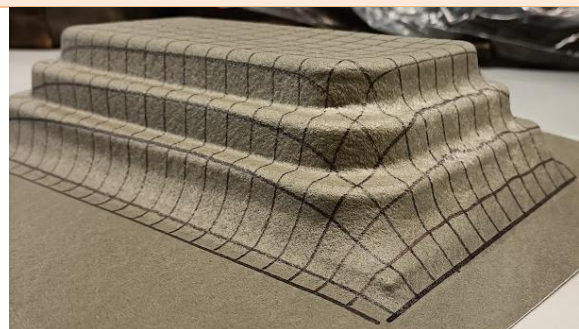
(E) Peça termoformada no molde com 2 patamares e 1 furo – vista de topo (15%carga(F38)+F10)



(F) Peça termoformada no molde com 2 patamares e 1 furo – vista lateral (15%carga(F38)+F10)



(G) Peça termoformada no molde com 3 patamares sem furos – vista de topo (15%carga(Vinnex8880))



(H) Peça termoformada no molde com 3 patamares sem furos – vista lateral (15%carga(Vinnex8880))



Figura 60: Processo de termoformação das composições - Registos fotográficos

Inicialmente, como demonstrado na Figura 60 (A), existiam alguns fragmentos da folha produzida que, quando colocados sobre uma lâmpada era visível uma concentração de carga na zona central. Consequentemente, quando esta é sujeita ao processo de termoformação, na zona de maior concentração de carga, esta não acompanha o restante material de uma forma tão fluida, Figura 60 (B). Na Figura 60 (C) é possível observar uma distribuição homogénea das cargas ao longo da folha antes desta ser termoformada. Contudo não foi possível a enformação da mesma, como verificado na Figura 60 (D). Esta composição possuía na sua composição 15% de carga baseada em F38, sendo uma das principais causas da sua rotura precoce a elevada percentagem de carga que originaram diversos pontos de descontinuidade provocando a sua rotura precoce durante o processo de termoformação.

Por fim, na Figura 60 (E) e na Figura 60 (F) é possível observar peças produzidas com apenas duas placas do molde com um furo. Na Figura 60 (G) e na Figura 60 (H) são visíveis algumas peças produzidas com três placas do molde sem furos. Na Figura 60 (I) e na Figura 60 (J) encontram-se duas peças enformadas somente em três placas do molde com dois furos. Sendo possível observar na Figura 60 (K) e na Figura 60 (L) a enformação de algumas peças com o molde completo com três furos apenas com uma altura.

4.1.5 SEM

Neste ensaio, foram utilizadas amostras dos extremos de cada composição, 5% e 15% de carga, à exceção da composição com a carga baseada em F38 sem a adição de qualquer agente compatibilizador. Efetivamente, nesta composição não foi possível obter uma peça termoformada, pelo que, optou-se por usar a composição de 10% para ser possível uma comparação com a amostra da peça termoformada.

Aquando da observação através do microscópio eletrônico SEM, foi possível a obtenção de diferentes imagens com diferentes ampliações. Os resultados deste ensaio serão apresentados em diferentes tabelas antes e depois da termoformação de compósitos. Inicialmente, será apresentada uma imagem superficial da amostra com uma ampliação de 1000x, em seguida uma imagem que nos permitirá observar toda a espessura da amostra, com ampliação de 250x e, por fim, duas ampliações das zonas assinaladas a laranja com 1000x e 5000x de ampliação, respetivamente.

Na Tabela 28 e na Tabela 29 mostra-se as imagens obtidas por SEM com 5% carga/F38 e com 5% carga/Vinnex8880, respetivamente, enquanto que na Tabela 30 e na Tabela 31, mostra-se as imagens obtidas por SEM 10% carga/F38 e 15% carga/Vinnex8880.

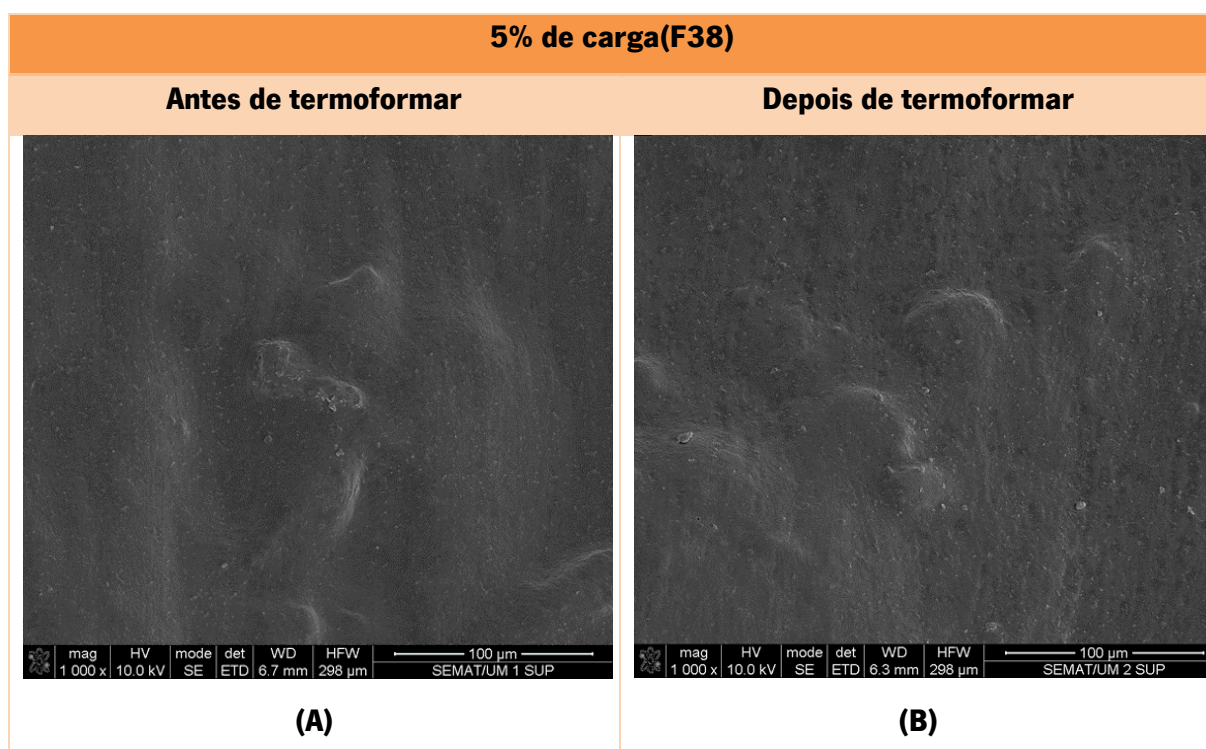
Na Tabela 32 e na Tabela 33, é possível observar a composição de 15% de carga baseada em F38 com a adição de um agente compatibilizador o F10 e a composição com 15% de carga baseada em Vinnex8880 com a adição de Vinnex2504, respetivamente, antes e depois de termoformar. No primeiro, é possível observar a presença das duas fases não miscíveis de F38 como a presença de outro biopolímero, o F10. Do mesmo modo, é também possível na composição com 15% de carga baseada em Vinnex8880 com a adição de Vinnex2504, a presença das duas fases dos dois aditivos distintos.

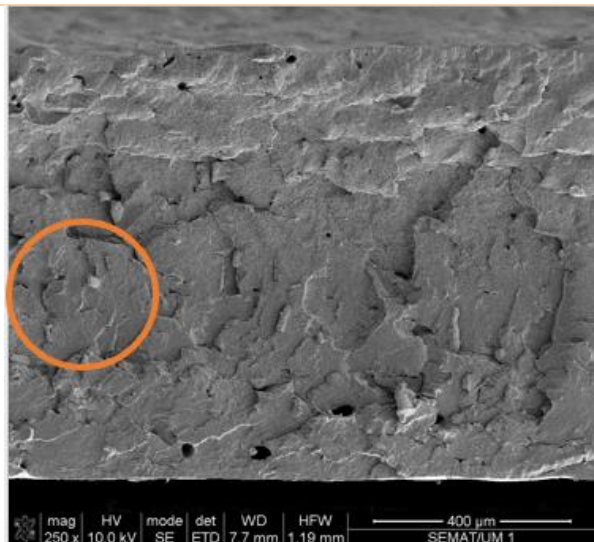
No que respeita às imagens da superfície da folha, e independentemente da composição e percentagem de carga, observa-se um excelente envolvimento das cargas pelos polímeros. Essa observação mantém-se após a termoformação, onde o polímero é obrigado a esticar, denotando uma boa adesão carga/matriz. Relativamente às imagens obtidas na secção transversal, observa-se que as composições

com Vinnex8880 apresentam umas “esferas” representando a presença de duas fases de polímeros imiscíveis. As “esferas” correspondem ao aditivo Vinneex8880 enquanto que o polímero envolvente corresponde ao F38. Para além do F38 e o Vinnex serem polímeros imiscíveis, observa-se uma excelente distribuição das duas fases. Este efeito, apenas visível nas ampliações maiores, é naturalmente independentemente da percentagem de carga usada.

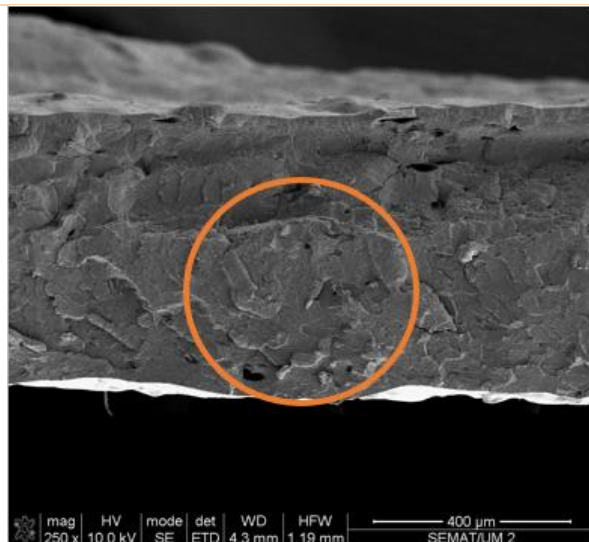
Nas imagens obtidas após a termoformação, observa-se que a ausência do Vinnex8880 promove a presença de “vazios”, que parecem corresponder ao “escorregamento” interno das diversas camadas de polímero ao longo da espessura. Devido à menor adesão entre camadas, potenciada pelo aumento de carga, as camadas vizinhas cedem originando espaços vazios. Este comportamento também se observa com a adição do F10 que é um polímero menos flexível do que o Vinnex8880.

Tabela 28: Imagens retiradas pela análise SEM: 5% carga(F38)

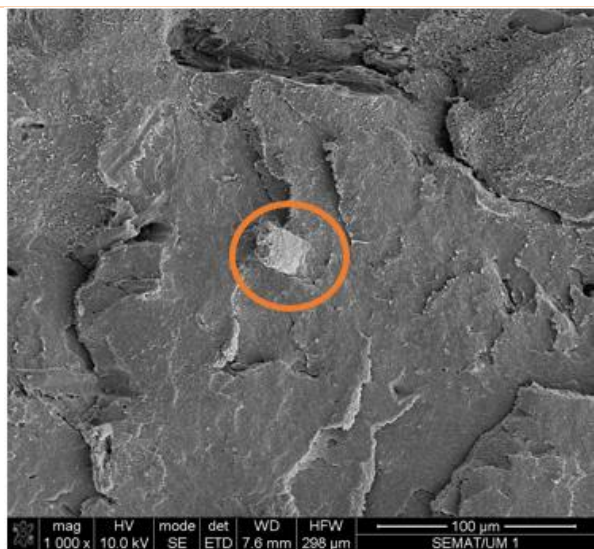




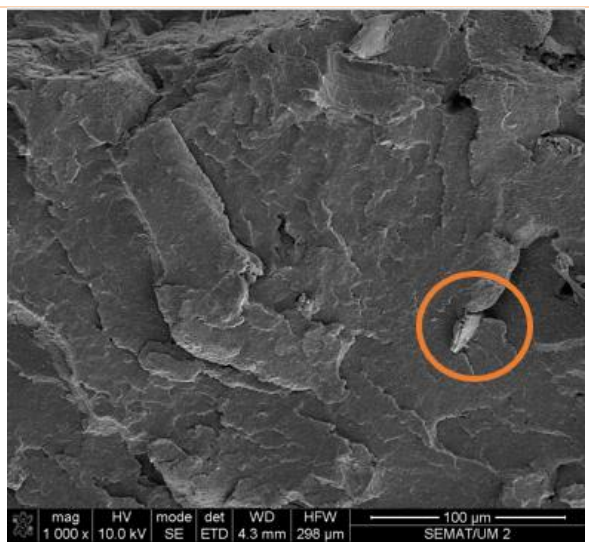
(C)



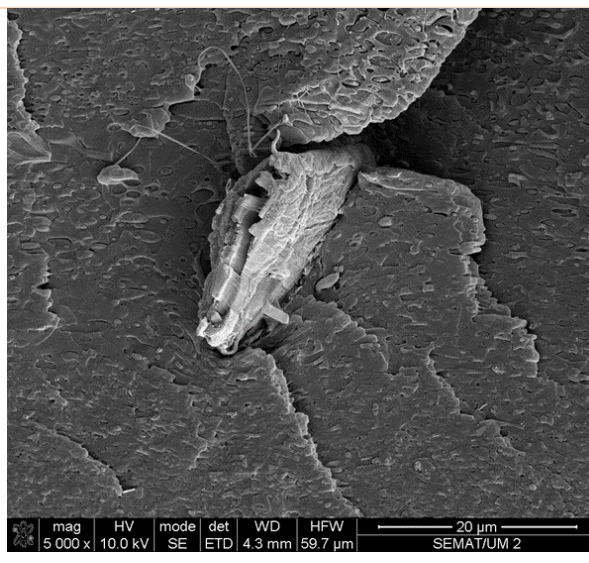
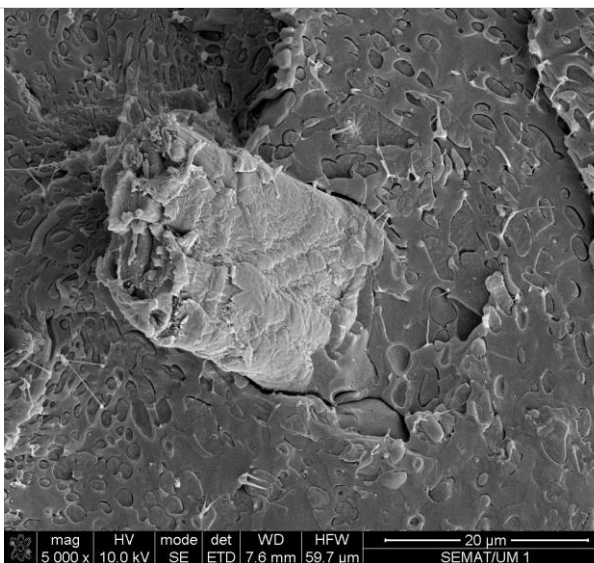
(D)



(E)



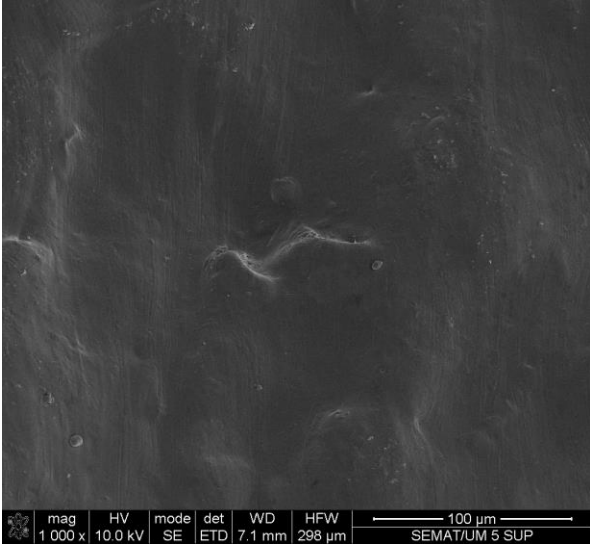
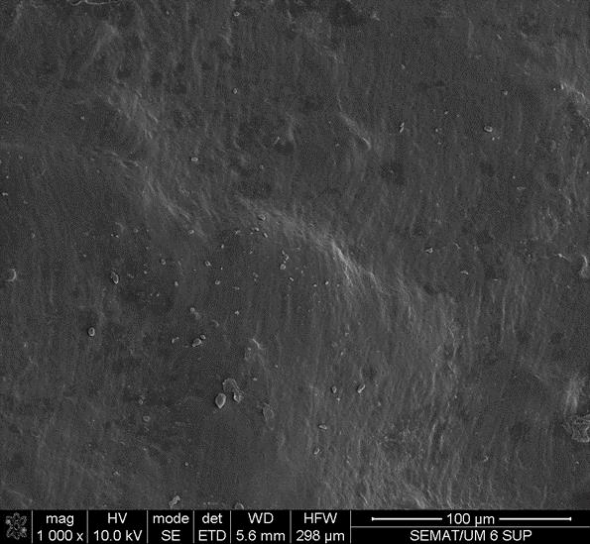
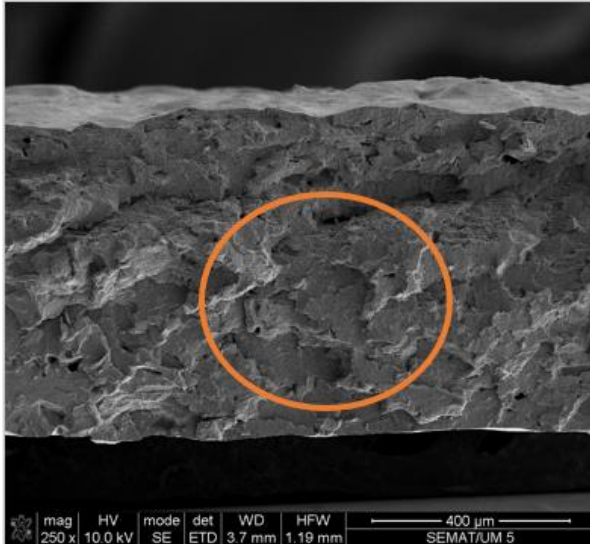
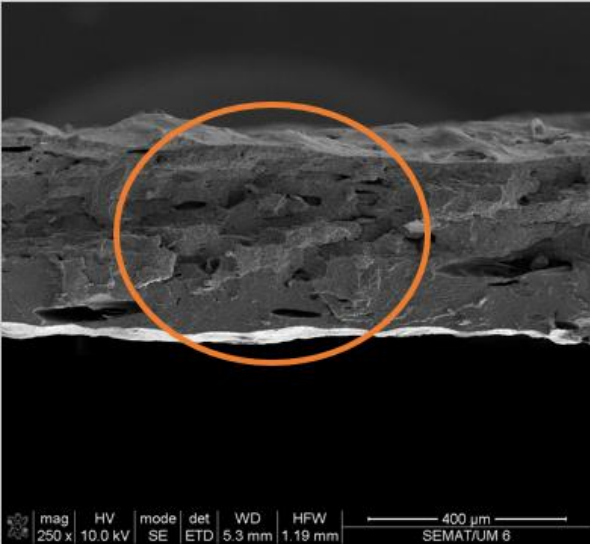
(F)

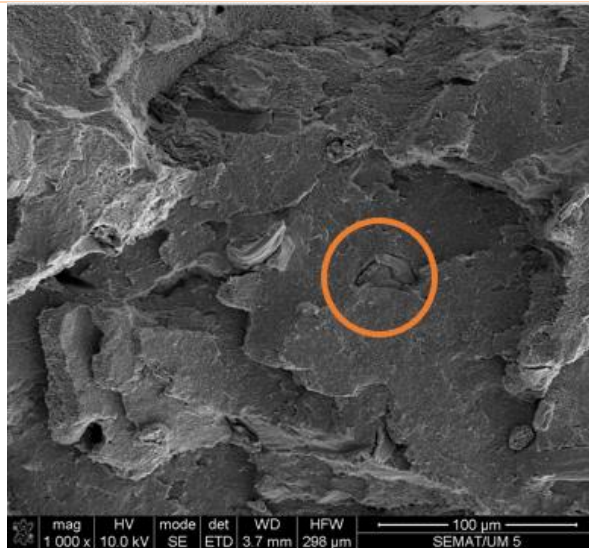


(H)

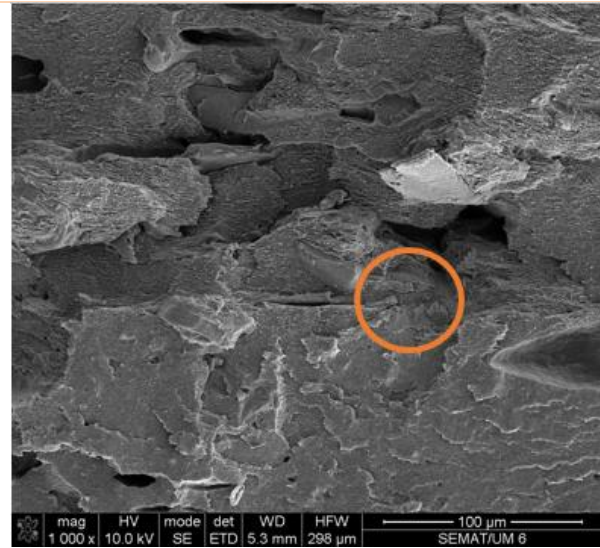
(G)	
-----	--

Tabela 29: Imagens retiradas pela análise SEM: 5% carga(Vinnex8880)

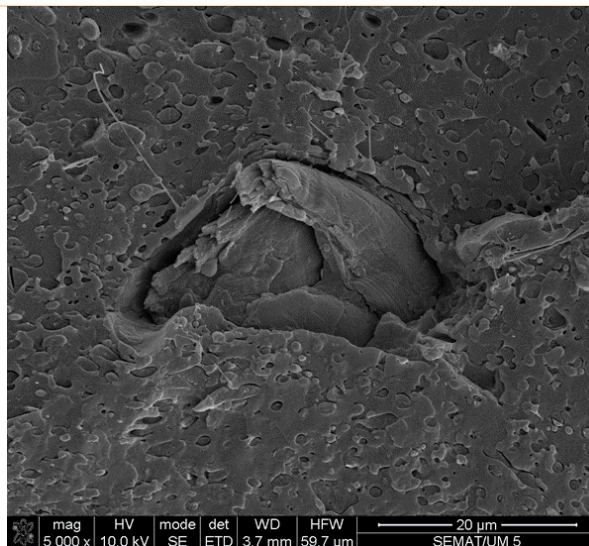
5% de carga(Vinnex8880)	
Antes de termoformar	Depois de termoformar
 (A)	 (B)
 (C)	 (D)



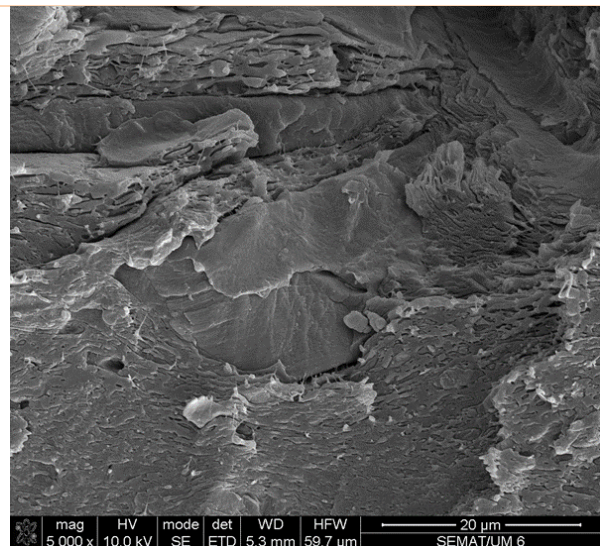
(E)



(F)

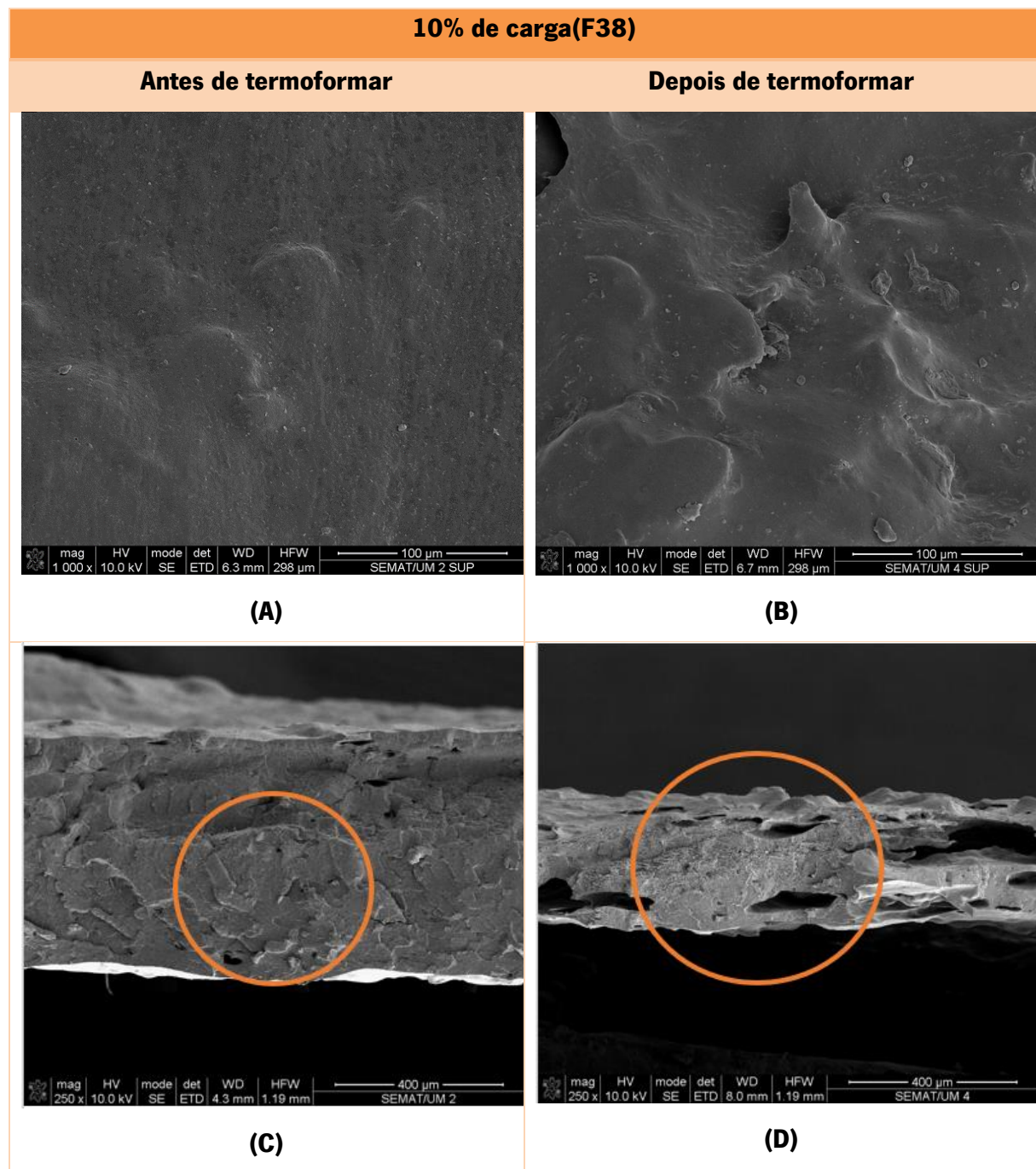


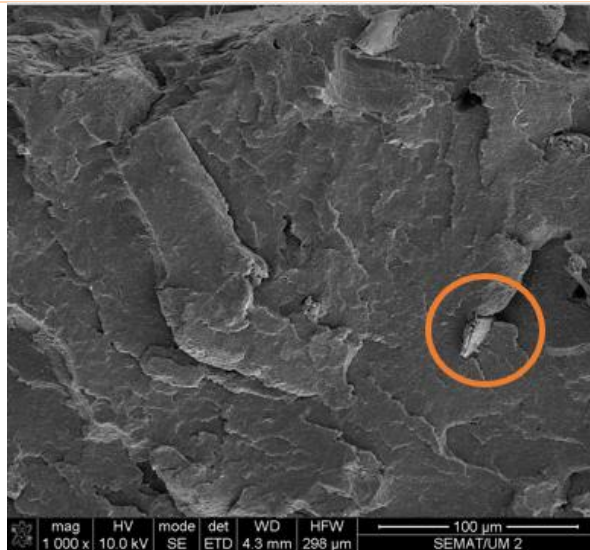
(G)



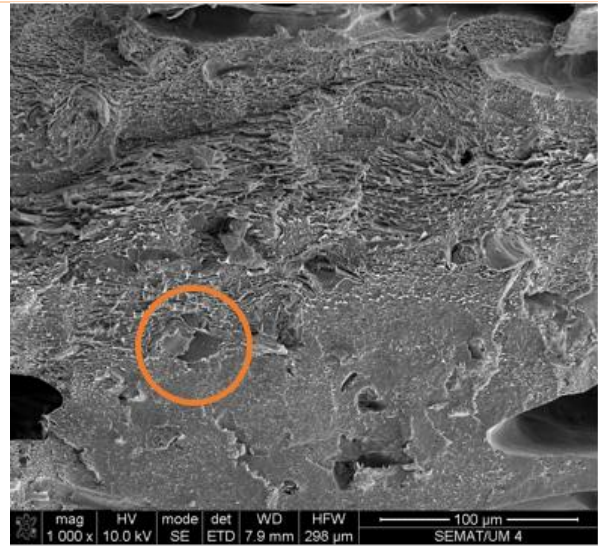
(H)

Tabela 30: Imagens retiradas pela análise SEM: 10% carga(F38)

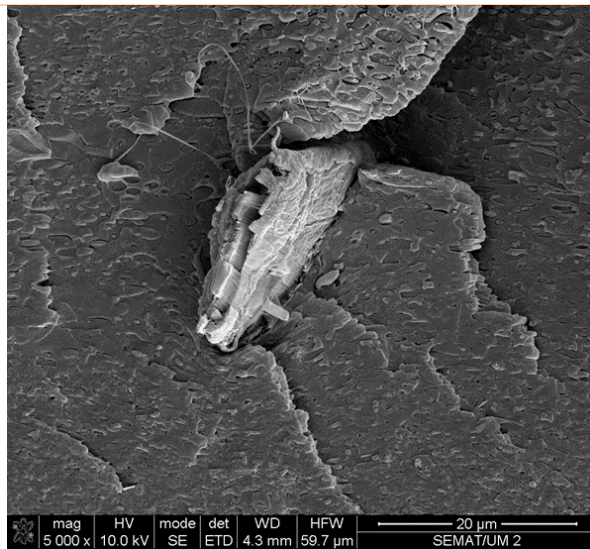




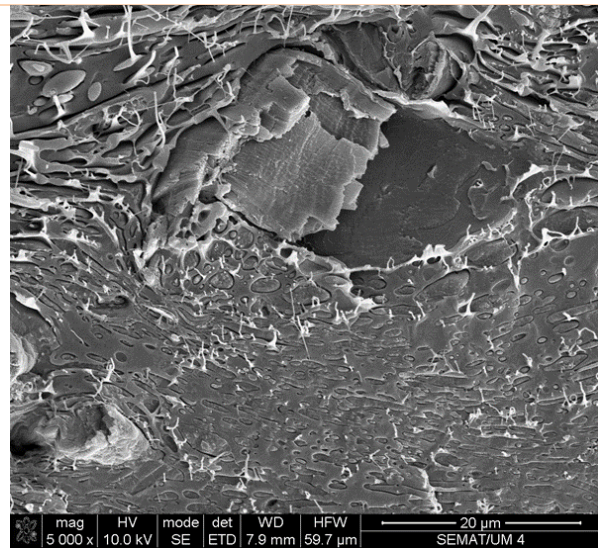
(E)



(F)

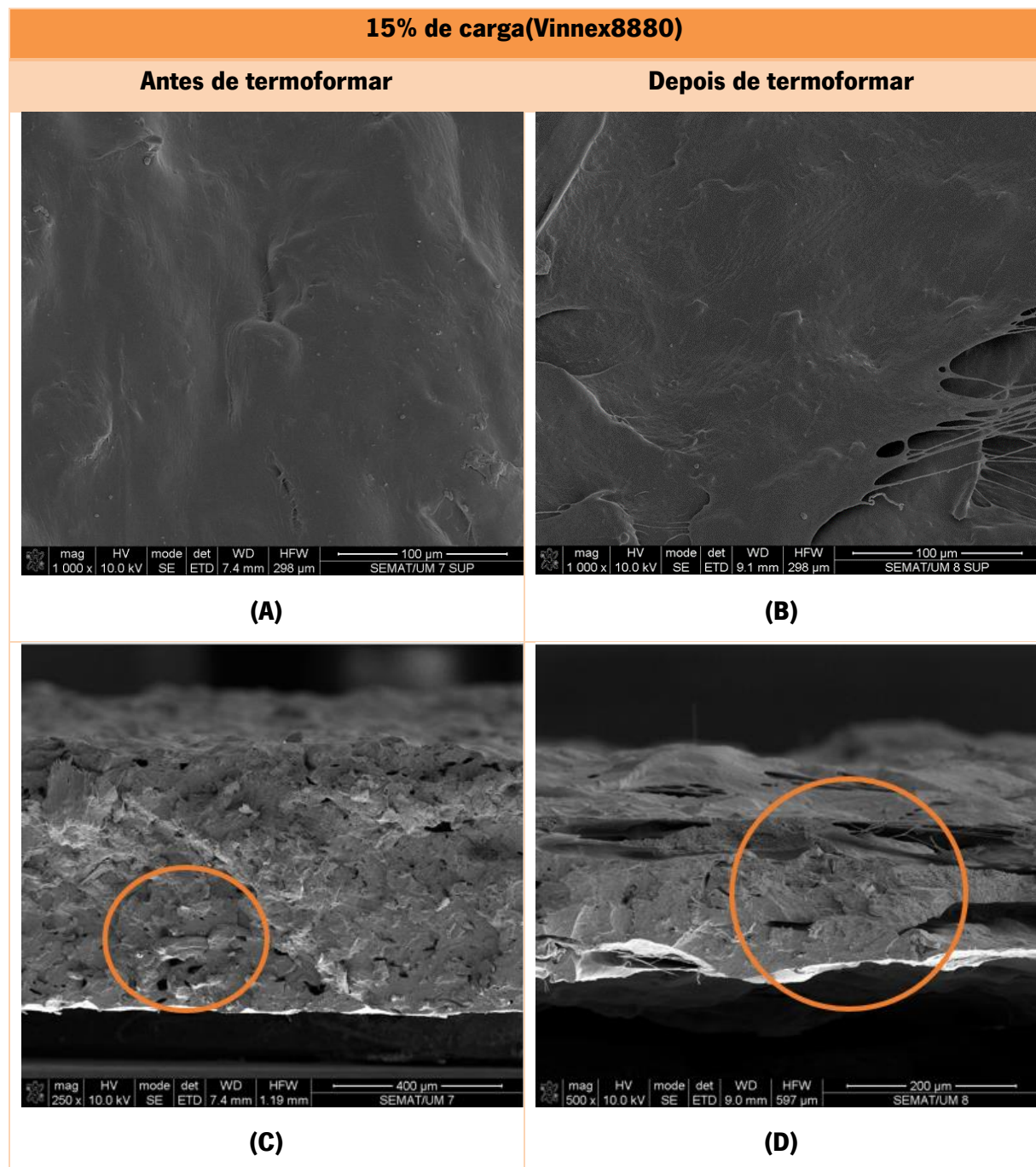


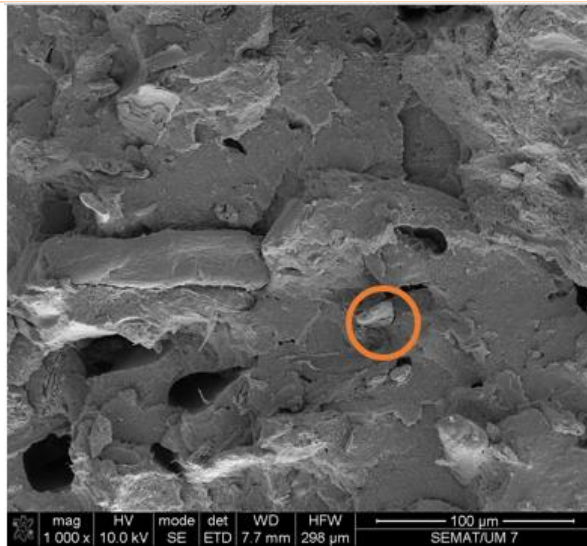
(G)



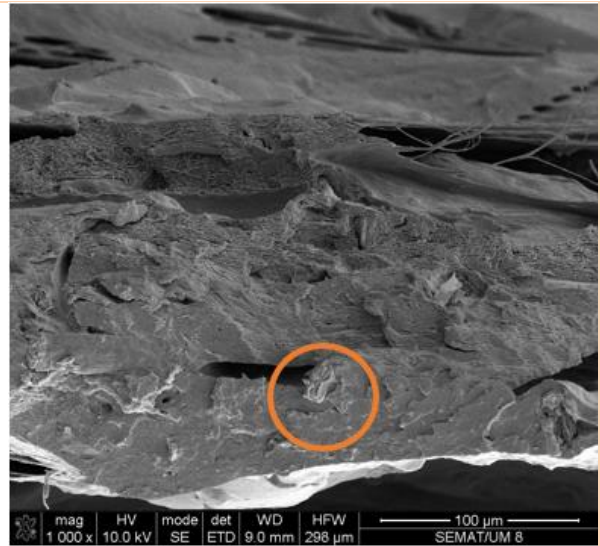
(H)

Tabela 31: Imagens retiradas pela análise SEM: 15% carga(Vinnex8880)

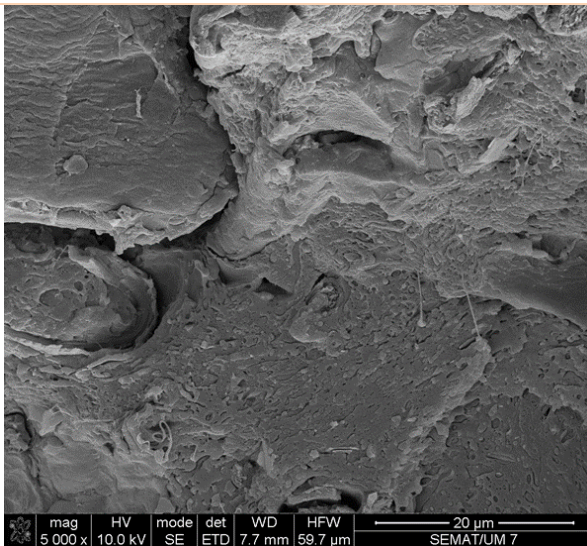




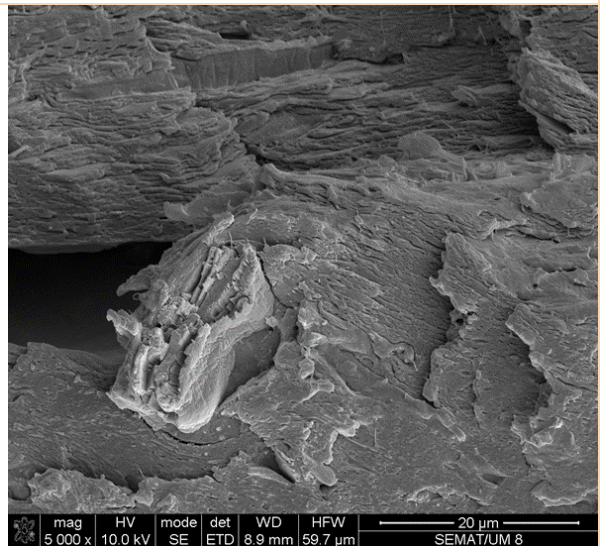
(E)



(F)

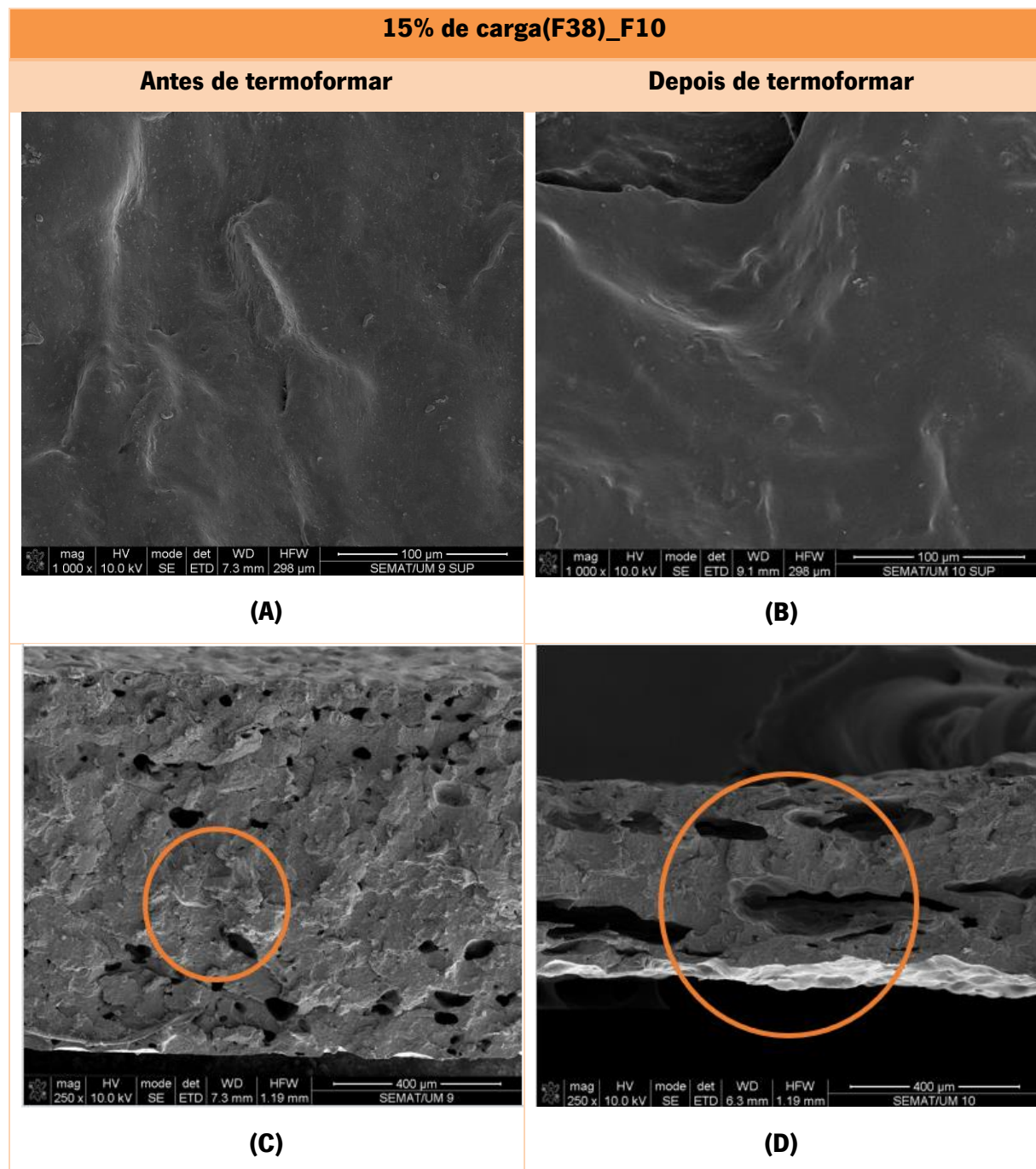


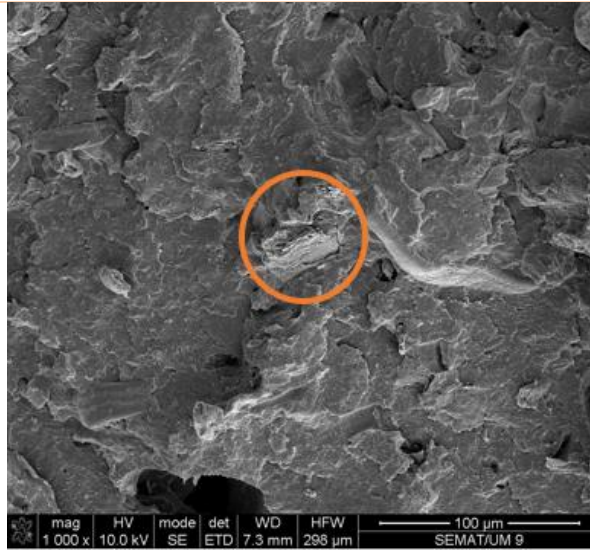
(G)



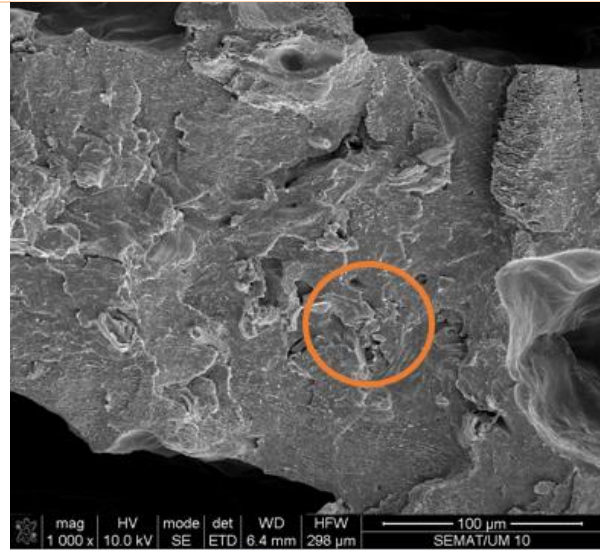
(H)

Tabela 32: Imagens retiradas pela análise SEM: 15% carga(F38)_F10

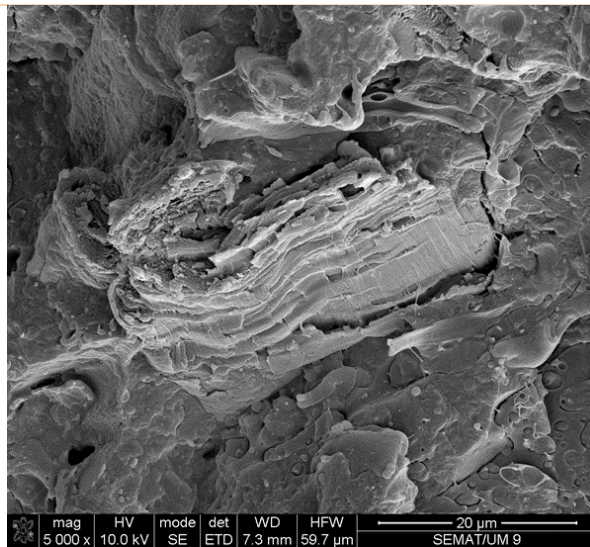




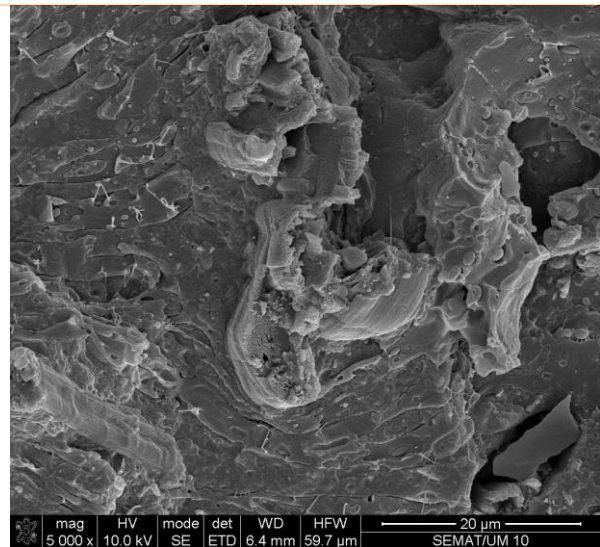
(E)



(F)

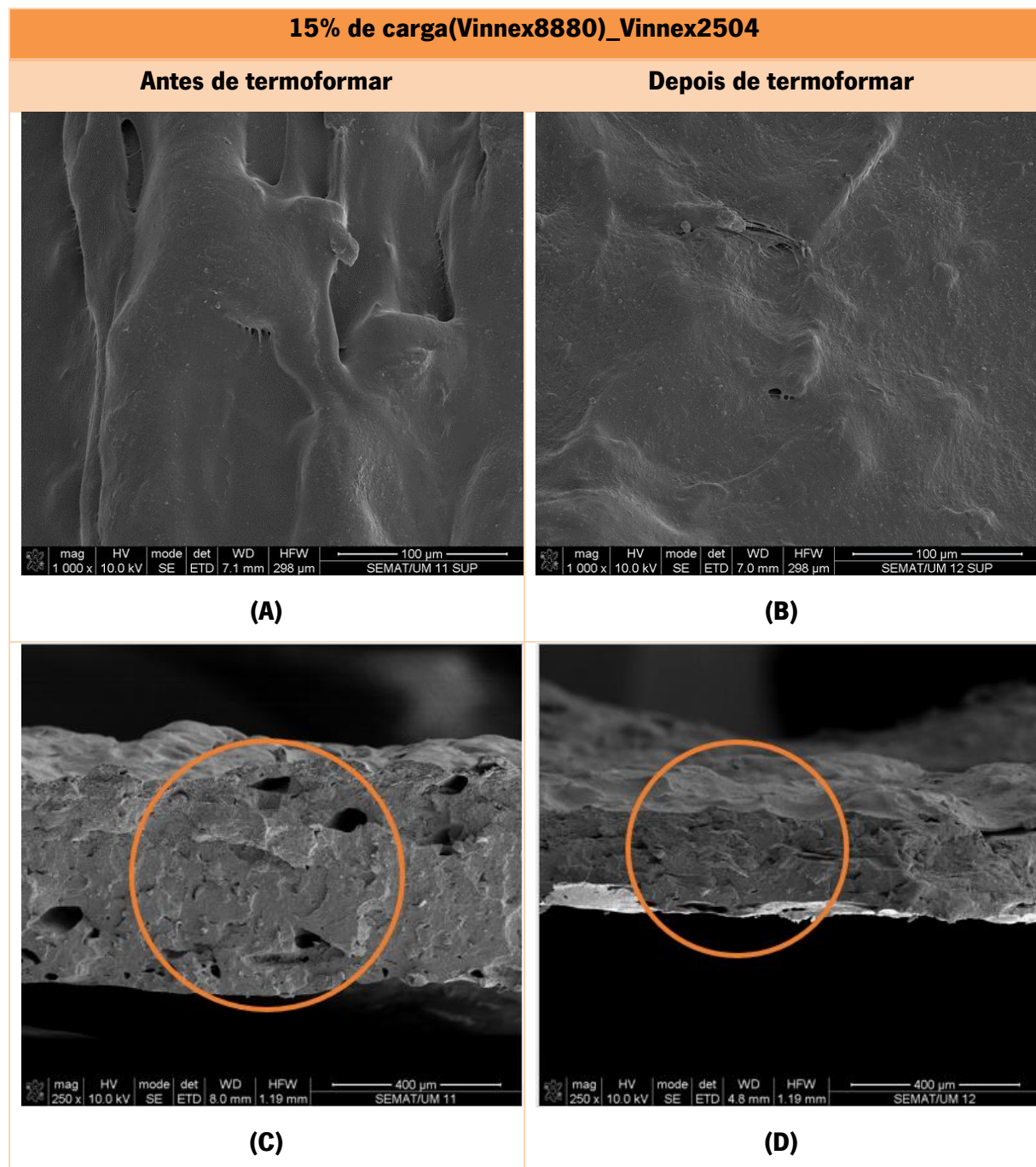


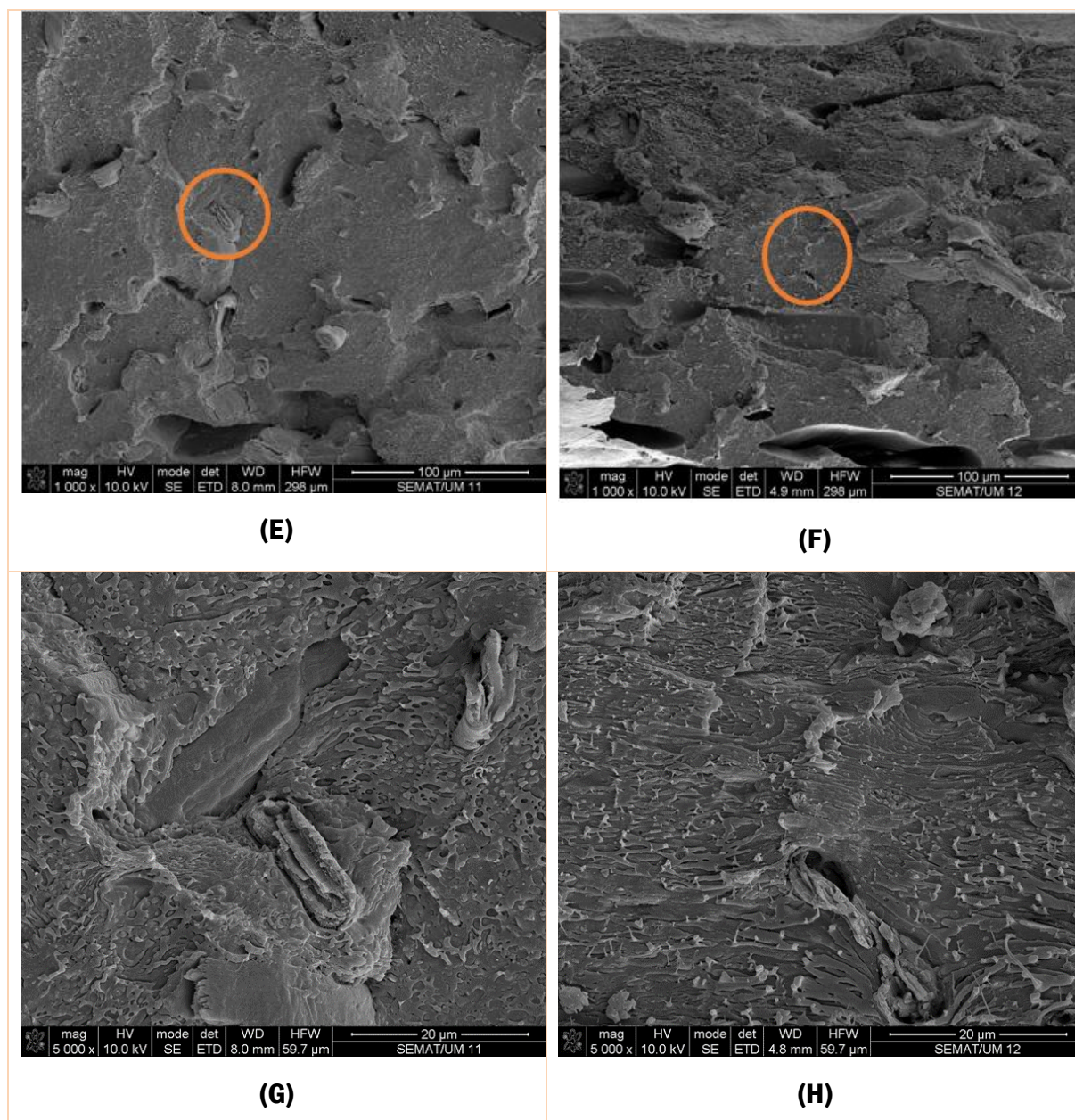
(G)



(H)

Tabela 33: Imagens retiradas pela análise SEM: 15% carga(Vinnex8880)_Vinnex2504





4.1.6 Ensaios de biodegradabilidade

Para cada composição foram colocadas duas amostras nos três ambientes diferentes. O período de tempo no qual as amostras estiveram diretamente expostas foi de 118 dias. Nas figuras abaixo representadas, da Figura 61 à Figura 63, representadas, é possível observar de que modo algumas composições reagiram enquanto se encontravam nos diferentes ambientes.

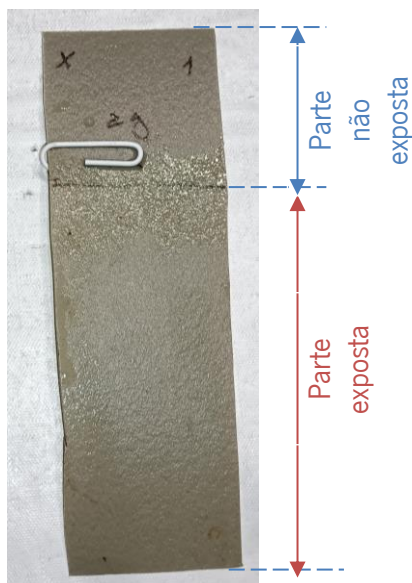


Figura 61: Amostra com 5% de carga(Vinnex8880)_Terra

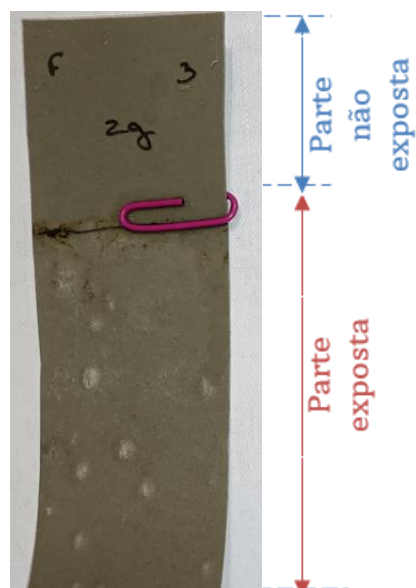


Figura 62: Amostra com 15% carga(F38)_Terra

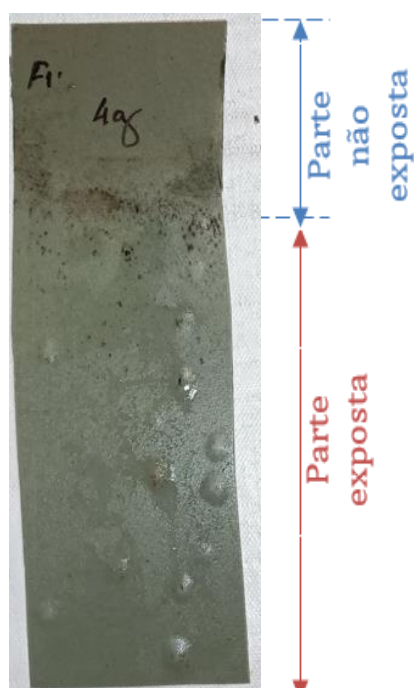


Figura 63: Amostra com 15% carga(F38)_Água doce

Foi possível aferir que apenas nas amostras que possuem F10 na sua composição existe alguma alteração visual, em terra e em água doce. Posto isto, e tendo por base as informações referidas nas fichas técnicas dos biopolímeros, verifica-se que apenas o biopolímero F10 é compostável em ambiente

doméstico. As restantes composições possuem o F38 como biopolímero base, sendo que este não é compostável em ambiente caseiro, mas em ambiente industrial.

5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Neste projeto foram desenvolvidos compósitos de biopolímeros com resíduos de cartão para serem utilizados na produção de embalagens pelo processo de termoformação. Como caso de estudo utilizou-se caixas de ovos como uma amostra de resíduos de cartão. Efetivamente, o cartão proveniente das caixas de ovos, previamente recolhido e triturado, foi caracterizado termicamente e morfologicamente, de modo a averiguar se este se encontra apto para ser processado por extrusão durante o processo de criação das composições. Com a avaliação morfológica das cargas foi possível perceber uma elevada dispersão de tamanhos das fibras, enquanto que, a nível térmico os resultados obtidos pelo TGA mostram que existe uma estabilidade térmica até cerca dos 200°C. O cartão triturado apresentava uma densidade aparente relativamente baixa, o que, impedia a alimentação da extrusora por gravidade sendo, assim, necessário a aglomeração do material em pequenos grãos com o auxílio de água. Estes, foram secos à temperatura ambiente durante uns dias e por fim secos numa estufa para serem, em seguida, inseridos na zona de alimentação da extrusora. Devido a possuírem uma maior quantidade de massa permitiram a alimentação por gravidade. Conclui-se deste modo que a preparação do cartão moído é um aspeto a melhorar em trabalhos futuros. Numa segunda fase, prepararam-se compósitos com o biopolímero Inzea F38 da Nurel e cartão com diferentes taxas de incorporação, nomeadamente, 5%, 10% e 15%. Numa primeira fase preparam-se dois masterbatch com 50% de carga, um com o F38 de injeção e outro com o Vinnex 8880, um agente dispersante e de acoplamento que visa melhorar a interação entre carga-polímero e adequado para biopolímeros. Na segunda fase do trabalho, foram preparadas por extrusão as várias composições em forma de folha, diluindo nas proporções adequadas o masterbatch, tanto de F38 como de Vinnex 8880, para se obter composições com 5%, 10% e 15% de carga. Para as composições de 15% de carga, estudou-se ainda a influencia da adição de outros polímeros, nomeadamente do biopolímero da Inzea, o F10 e do Vinnex 2504, com ductibilidade superior ao F38, para mitigar o possível aumento de rigidez provocado pela incorporação das cargas. Para a caracterização mecânica dos materiais compósitos foram preparados provetes a partir das folhas, cortados no sentido da extrusão e no sentido perpendicular à da extrusão. Os resultados mostraram que compósitos são materiais com menor deformação à rotura e tensão máxima e maior módulo quando comparados com o material sem cargas, mantendo o seu caráter dúctil. Com esta caracterização é possível concluir que a incorporação de cargas, desta natureza, nas matrizes poliméricas, verifica-se que estas não atuam como reforço, mas sim um enchimento. A adesão carga/matriz foi observada por SEM em amostras cortadas em folhas antes de termoformar e em regiões das peças termoformadas que

sofrerem maior deformação. Em ambas as situações, antes e depois de termoformar, os resultados mostraram uma excelente compatibilidade e adesão entre a carga e a matriz polimérica. A presença do aditivo, também identificada nas imagens de SEM como uma fase não miscível e muito bem distribuída, facilita o processo de adesão. A termoformabilidade dos materiais compósitos foi estudada termoformando as folhas obtidas, usando um molde protótipo com diferentes razões de estiramento e a várias temperaturas. Os resultados mostraram que a termoformabilidade é fortemente dependente da percentagem de incorporação de carga, obtendo-se um rácio de área máximo de 2 para 5% e de 7 para 15% de carga em molde fêmea. Por fim, para se obterem dados mais específicos para a indústria da embalagem sugere-se como trabalhos futuros a realização de uma caracterização dos compósitos mais específica, como ensaios de flexão, de impacto, entre outros.

Bibliografia

- [1] Liu, G., Xiong, Y., & Zhou, L. (2021). Additive manufacturing of continuous fiber reinforced polymer composites: Design opportunities and novel applications. In *Composites Communications* (Vol. 27). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2021.100907>
- [2] Sheikh-Ahmad, J. Y. (2009). Machining of Polymer Composites. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-68619-6>
- [3] Wittmann, L. M., Kurth, K., & Drummer, D. (2020). Elongation behaviour of filled semi-crystalline polymers in thermoforming. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 6(3), 647–660. <https://doi.org/10.1080/2374068X.2020.1734348>
- [4] Sala, G., Landro, L. di, & Cassago, D. (2001, April 12). A numerical and experimental approach to optimise sheet stamping technologies: polymers thermoforming. Elsevier.
- [5] K. Chawla, K. (2012). *Composite Materials* (Third Edition, pp. 1–119). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74365-3>
- [6] de Paoli, M.-A. (2008). *Degradação e Estabilização de Polímeros* (J. C. de Andrade, Ed.; 2nd edition). Chemkeys.
- [7] Klein, P. (2009). Fundamentals of Plastics Thermoforming. In *Synthesis Lectures on Materials Engineering* (Vol. 1, Issue 1, pp. 1–97). Morgan & Claypool Publishers LLC. <https://doi.org/10.2200/s00184ed1v01y200904mre001>
- [8] Thermoforming. In Editorial by Industrial Quick Search. Retrieved October 22, 2021, from <https://www.iqsdirectory.com/articles/vacuum-forming/thermoforming.html>
- [9] Eksi, O., & Karabeyoğlu, S. (2017). THE EFFECT OF PROCESS PARAMETERS ON THICKNESS DISTRIBUTION IN THERMOFORMING. *Advances in Science and Technology Research Journal*, 11(2), 198–204. <https://doi.org/10.12913/22998624/71147>
- [10] Mu, H. C., Bhati, S. N., Field, and G. J., & Processing Centre, M. (2000). Influence of Rheological Properties On the Sagging of Polypropylene and ABS Sheet for Thermoforming Applications. *Polymer Engineering and Science*, 40, 1564–1570.

- [11] Kumar, P. S., Kumar, G. K., Kommoji, S., Banerjee, R., & Ghosh, A. K. (2014). The effect of material characteristics and mould parameters on the thermoforming of thick polypropylene sheets. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 30(2), 162–180. <https://doi.org/10.1177/8756087913497387>
- [12] Bha'itacharya, S. N., & Field, A. J. (1998). Melt Strength of Polypropylene: Its Relevance to Thermoforming.
- [13] Francis Mark, H. (2014). *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (4th edition, Vol. 8). Copyright John Wiley & Sons, Inc.
- [14] Sala, G., Landro, L. di, & Cassago, D. (2001). A numerical and experimental approach to optimise sheet stamping technologies: polymers thermoforming.
- [15] Oliveira, F., & Santos, D. (2012). Efeito do escorregamento dos fluidos nas superfícies de medição do reômetro sobre a viscosidade.
- [16] Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2022, October 7). Dynamic Mechanical Analyzer (DMA). Dynamic Mechanical Analysis | DMA Technology. Retrieved October 18, 2022, from https://www.mt.com/int/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DMA.html?cmp=sea_06010123&SE=GOOGLE&Campaign=MT_ANA-TA_EN_ROW&Adgroup=DMA_Analysis_Exact&bookedkeyword=dynamic+mechanical+analysis+of+polymers&matchtype=e&adtext=522989755362&placement=&network=g&clid=_k_CjwKCAjwm8WZBhBU EiwA178UnOa8gAJiL61wC28HDVUjT6jbHvU4GwfAUrlvKq0xIFuDWwmrfUliBxoCMx8QAvD_BwE_k_&cq_src=google_ads&cq_cmp=258547520&cq_con=122018097785&cq_term=dynamic+mechanical+analysis+of+polymers&cq_med=&cq_plac=&cq_net=g&cq_pos=&cq_plt=gp&gclid=CjwKCAjwm8WZBhBU EiwA178UnOa8gAJiL61wC28HDVUjT6jbHvU4GwfAUrlvKq0xIFuDWwmrfUliBxoCMx8QAvD_BwE
- [17] Bae, J. E., Lee, M., Cho, K. S., Seo, K. H., & Kang, D. G. (2013). Comparison of stress-controlled and strain-controlled rheometers for large amplitude oscillatory shear. *Rheologica Acta*, 52(10–12), 841–857. <https://doi.org/10.1007/s00397-013-0720-8>
- [18] Pessanha, M. C. R. I. ;, Dias, D. P. I., Filgueira, ;, li, M., Paranhos, ;, li, R. P. R., de Farias, ;, & lii, O. L. (2008). Ensaios de tração uniaxial com variação de temperatura em adesivo utilizado em juntas coladas de tubulações de PRFV aplicado em plataformas marítimas. *Revista Matéria*, v, 13(1), 186–193. <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10965>

- [19] Amorim, F. C., Souza, J. F. B., Costa Mattos, H. S., & Reis, J. M. L. (2022). Temperature effect on the tensile properties of unplasticized polyvinyl chloride. *SPE Polymers*, 3(2), 99–104. <https://doi.org/10.1002/pls2.10067>
- [20] Tração em metal - método de ensaio a temperatura Elevada. DIN EN ISO 6892-2 ensaio de Tração em metal - método de ensaio a temperatura Elevada. (n.d.). Retrieved August 29, 2022, from <https://www.zwickroell.com/pt/branchen/metall/normen-metall/ensaio-de-tracao-em-metal-a-temperatura-elevada-iso-6892-2/>
- [21] PerkinElmer, & Inc. (n.d.). Dynamic Mechanical Analysis (DMA) A Beginner's Guide.
- [22] Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M., & Elharfi, A. (2021). Polymer composite materials: A comprehensive review. In *Composite Structures* (Vol. 262). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>
- [23] Astroem, B. T. (1997). The Composite Concept. In *Manufacturing of Polymer Composites* (Vol. 1, pp. 1–3).
- [24] da Silva Barros, G. A. (2021). Estudo da termoformação de compósitos de fibras naturais. Tese de Mestrado. Universidade do Minho: Guimarães. 133pgs
- [25] Freitas Matos, J. I. (2017). Influência da Incorporação de Reforços Fibrosos Naturais no Processo de Termoformação. Tese de Mestrado. Universidade do Minho: Guimarães. 133pgs
- [26] Sousa da Silva, D. N. (2017). Estudo e Caracterização Mecânica de Compósitos de Matriz Polimérica Reforçado com Fibras de Eucalipto. Tese de Mestrado. Universidade do Porto: Porto. 149pgs
- [27] GmbH. (n.d.). F38. Material Data Center - F38. Retrieved April 19, 2022, from <https://www.materialdatacenter.com/mb/main/page/9?key=F38>
- [28] Thermoplastic starch (PSAC). Matmatch. (n.d.). Retrieved April 19, 2022, from <https://matmatch.com/materials/mbas170-thermoplastic-starch-psac->
- [29] Nurel, S.A. (n.d.). Material Datasheet. www.materialdatacenter.com
- [30] Material Data Center. Default. (n.d.). Retrieved April 29, 2022, from <https://www.altair.com/material-data-center/>

ANEXO I – FICHA TÉCNICA DO BIOPOLÍMERO DA INZEA F38

Inzea® F38 (PLA+PSAC)	Nurel S.A.
---------------------------------	------------

Mechanical properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Tensile Modulus	2300	MPa	ISO 527
Tensile Strength	46	MPa	ISO 527
Yield strain	2.7	%	ISO 527
Strain at break	20	%	ISO 527
Flexural modulus, 23°C	2200	MPa	ISO 178
Charpy notched impact strength, +23°C	5.6	kJ/m²	ISO 179/1eA
Thermal properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Melting temperature, 10°C/min	147	°C	ISO 11357-1/-3
Temp. of deflection under load, 0.45 MPa	60	°C	ISO 75-1/-2
Other properties	Value	Unit	Test Standard
Biobased content	70	%	-
Moisture Content	1	%	-
Processing Recommendation Injection Molding	Value	Unit	Test Standard
Pre-drying - Temperature	50	°C	-
Melt temperature	170 - 180	°C	-

Characteristics	
Processing Injection Molding, Blow Molding	Regional Availability Europe, South and Central America
Certifications Contains renewable resources, Biodegradable, Food contact, Food approval 10/2011, Compostable ISO 13432 (Producer), Compostable ISO 13432 (Certificate)	

ANEXO II – FICHA TÉCNICA DO BIOPOLÍMERO DA INZEA F10

Inzea® F10 (PLA+PSAC)		Nurel S.A.	
Processing/Physical Characteristics	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Melt volume-flow rate, MVR	7	cm ³ /10min	ISO 1133
Temperature	190	°C	-
Load	2.16	kg	-
Optical properties	Value	Unit	Test Standard
ASTM Data			
Haze	80	%	ASTM D 1003
Other properties	Value	Unit	Test Standard
Biobased content	33	%	-
Moisture Content	0.5	%	-
Film Properties	Value	Unit	Test Standard
ISO Data			
Tensile Modulus, parallel	100	MPa	ISO 527-3
Stress at yield, parallel	6	MPa	ISO 527-3
Strain at yield, parallel	15	%	ISO 527-3
Stress at break, parallel	25	MPa	ISO 527-3
Maximum strain, parallel	300	%	ISO 527-3
Trouser Tear resistance, parallel	45	N/mm	ISO 6383-1
Thickness of specimen	0.02	mm	-
Characteristics			
Processing		Applications	
Blown Film Extrusion, Film Extrusion		Packaging	
Certifications		Regional Availability	
Contains renewable resources, Biodegradable, Food contact, Food approval 10/2011, Compostable ISO 13432 (Producer), Compostable ISO 13432 (Certificate)		Europe, South and Central America	

ANEXO III – FICHA TÉCNICA VINNEX 8880

Universal Selector™
by SpecialChem

[View online product page](#)

VINNEX® 8880

Technical DataSheet | Supplied by Wacker

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

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

VINNEX® 8880 Properties

Last edited December 18, 2017

<http://polymer-additives.specialchem.com>

1

Property	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Glass transition temperature (Tg)	21 °C		
Density	1120 kg/m ³		
Bulk Density	700 - 800 kg/m ³		
MFR melt index, 100 °C/2.16 kg/2 mm	46.6		

Help us improve the Universal Selector

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

[Send a Feedback](#)

ANEXO IV – FICHA TÉCNICA DO VINNEX 2504

VINNEX® 2504

Technical DataSheet | Supplied by Wacker

Vinyl acetate-ethylene copolymer. Acts as an impact modifier. Exhibits enhanced flexibility, improved performance in film sealing, improved compatibility with other biopolymers and improved compatibility with polar fillers. Has improved stiffness without affecting biodegradability. Increases impact and melt strength & therefore improves processability (e.g. cutting, removing from reel, separation of film). Suitable for extrusion (Sheet & blown film), injection molding, calendaring and thermoforming. Used in cutlery, packaging (boxes, bags, foams), mulch films, office supplies (pens), toys and household wares. Also used in medical applications, disposable tableware & cups and non-woven fabric.

Product Type	Impact Modifiers > EVA-based
Chemical Composition	Vinyl acetate-ethylene copolymer
Physical Form	Powder
Appearance	Opaque
Product Launch Date	Jul 1, 2013
Product Status	COMMERCIAL
Applications/ Recommended for	Bioplastic > PHA Bioplastic > PLA Packaging > Food > Boxes Packaging > Food > Cups & Pots Packaging > Food > Bags & sachets Fibers/ Textiles/ Carpets > Fabrics Healthcare / Medical > Medical goods Stationary > Pens & Pencils Electronics / Computers Fibers/ Textiles/ Carpets > Non wovens Buildings & constructions Households products/ Consumer Goods > Toys Agriculture > Mulch films Injection molding - thermoplastics Thermoforming/ Vacuum forming Calendaring Extrusion > Films (blown) Safety, regulation & environment > Biodegradability Safety, regulation & environment > FDA Visual aspect & aesthetics > Opacity Mechanical/ physical performance > Flexibility Mechanical/ physical performance > Stiffness Polymer Conversion > Melt stability
Food contact approval	Yes
Labels/Agency Rating	FDA 175.105, §175.300, §176.170 and §176.180

VINNEX® 2504 Properties

Property	Value & Unit	Test Condition	Test Method
Glass transition temperature (Tg)	-7 °C		
Density	1230 kg/m ³		
Particle size, 4%	> 400 µm		
Bulk Density	400 - 550 kg/m ³		
MFR melt index, 150 °C/21.6 kg/2 mm	2.1 ocm/10 min		
Tensile strength (DIN EN ISO 527)	5.58 MPa		
Elongation at break (DIN EN ISO 527)	498 %		
Ash content	8 - 12 %		

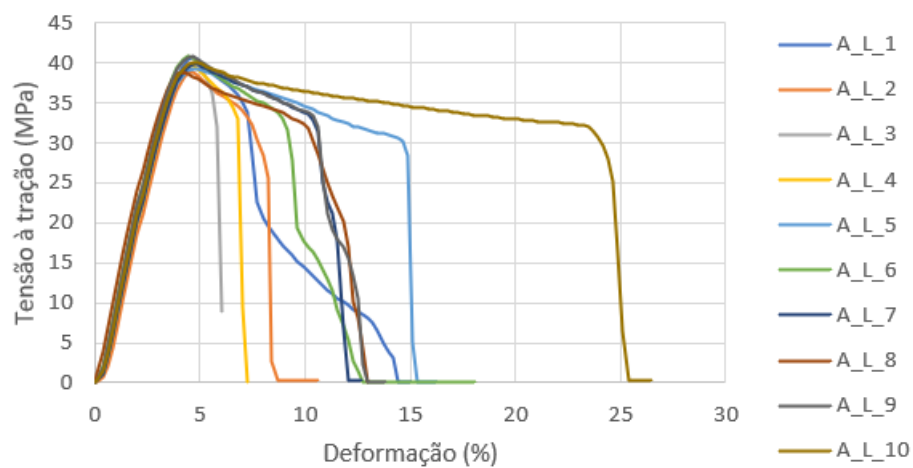
Help us improve the Universal Selector

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

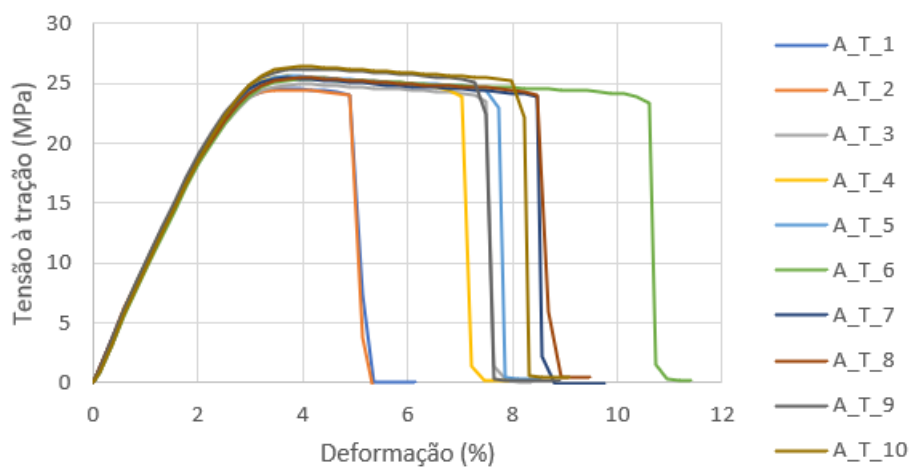
[Send a Feedback](#)

ANEXO V – GRÁFICOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO: ENSAIOS DE TRAÇÃO

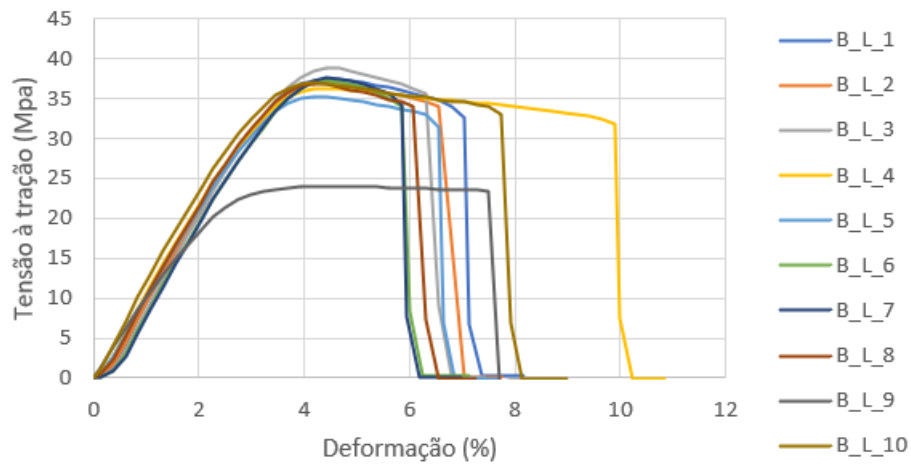
Composição_5%carga(F38)_Longitudinal



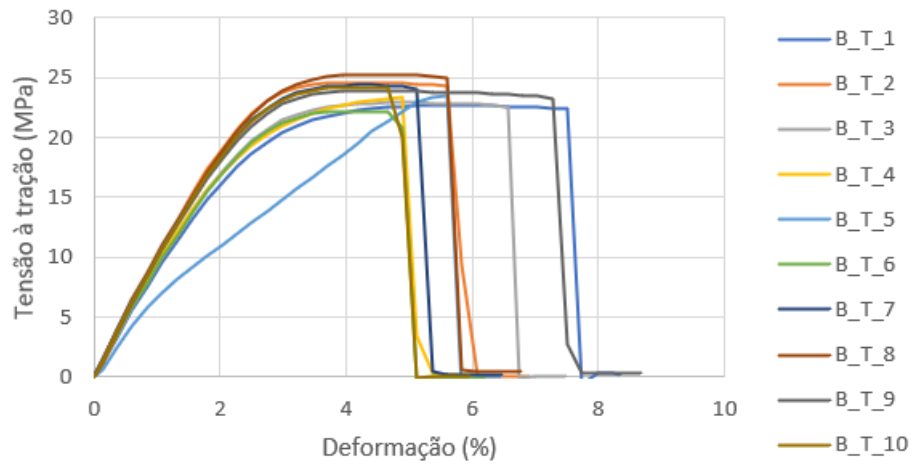
Composição_5%carga(F38)_Transversal



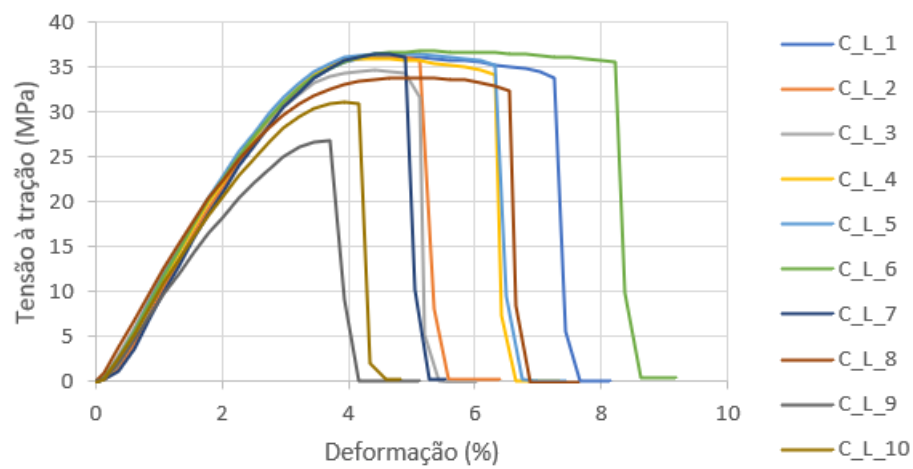
Composição_10%carga(F38)_Longitudinal



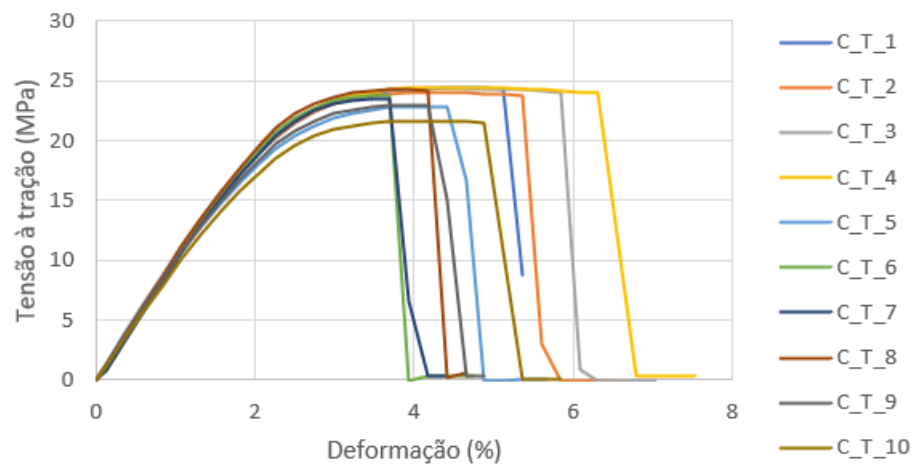
Composição_10%carga(F38)_Transversal



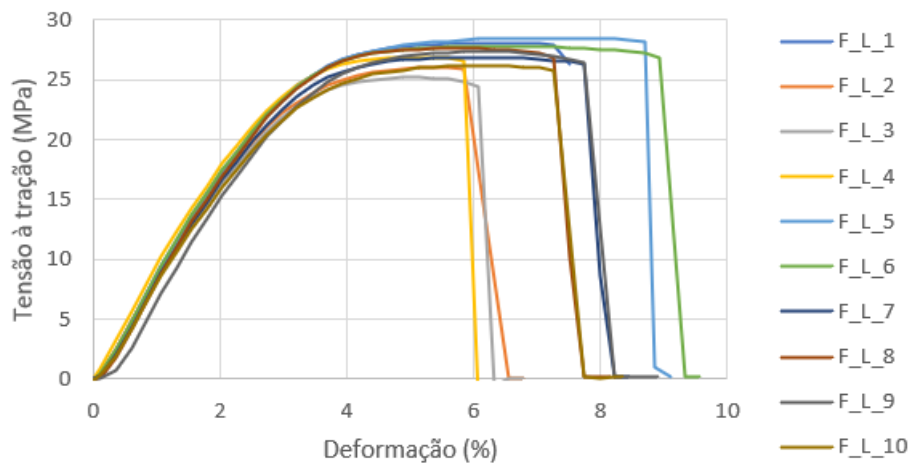
Composição_15%carga(F38)_Longitudinal



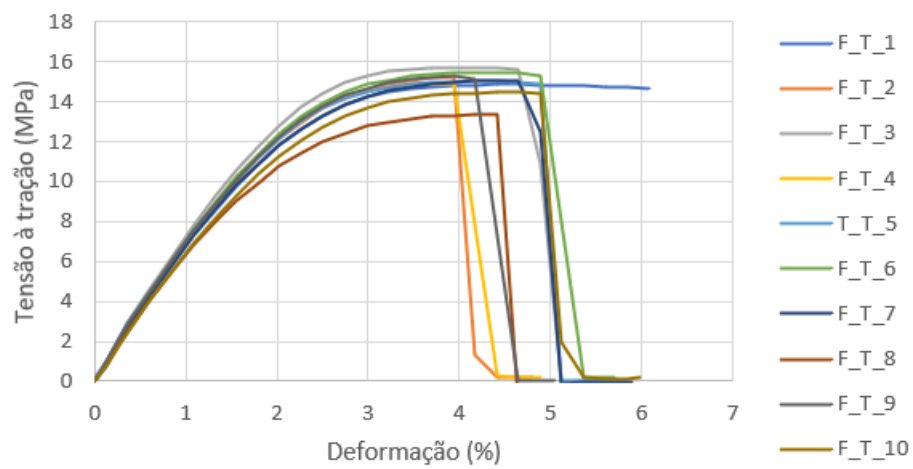
Composição_15%carga(F38)_Transversal



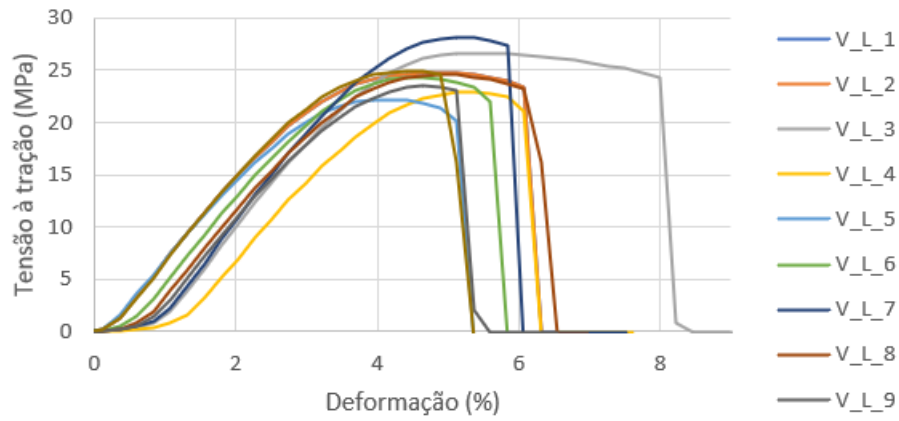
Composição_15%carga(F38)_F10_Longitudinal



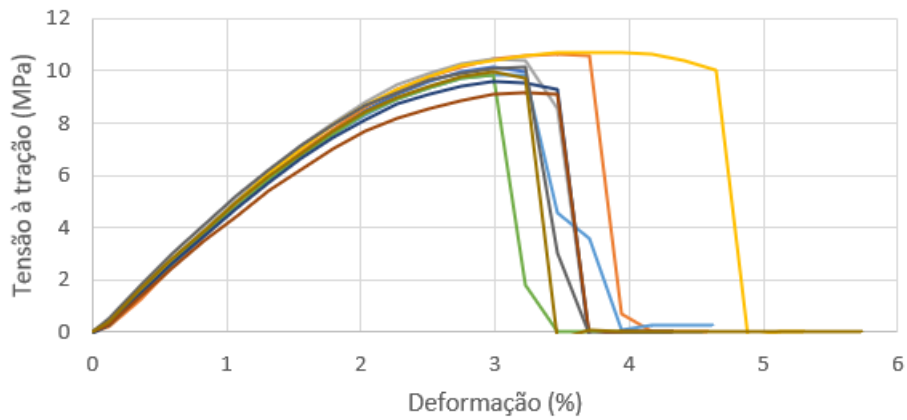
Composição_15%carga(F38)_F10_Transversal



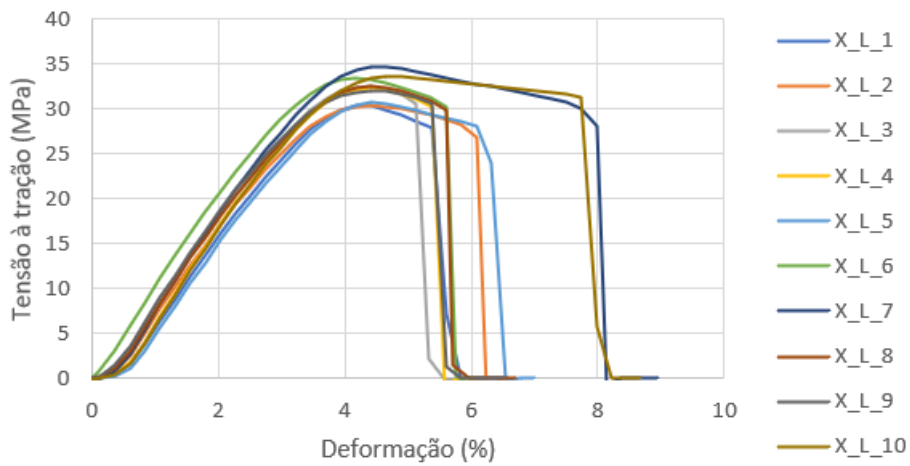
Composição_15%carga(Vinnex8880)_Vinnex2504
_Longitudinal



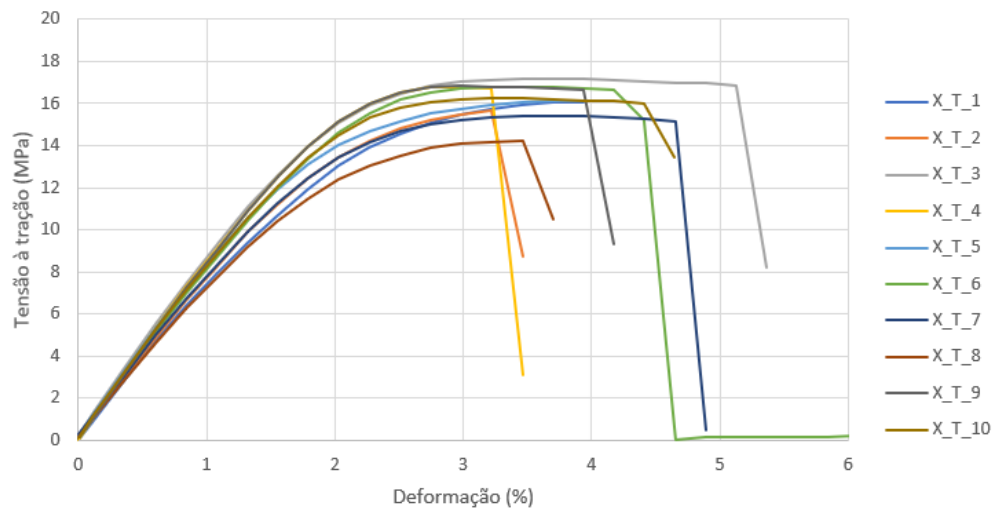
Composição_15%carga(Vinnex8880)_Vinnex2504
_Transversal



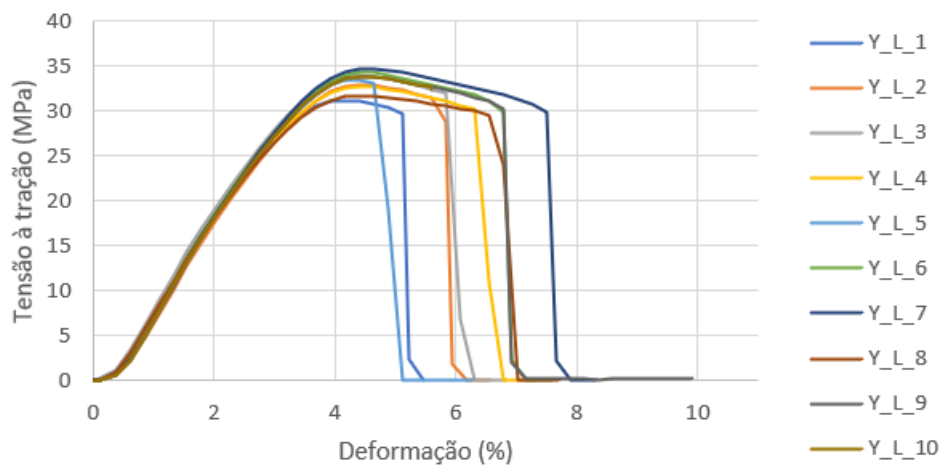
Composição_5%carga(Vinnex8880)_Longitudinal



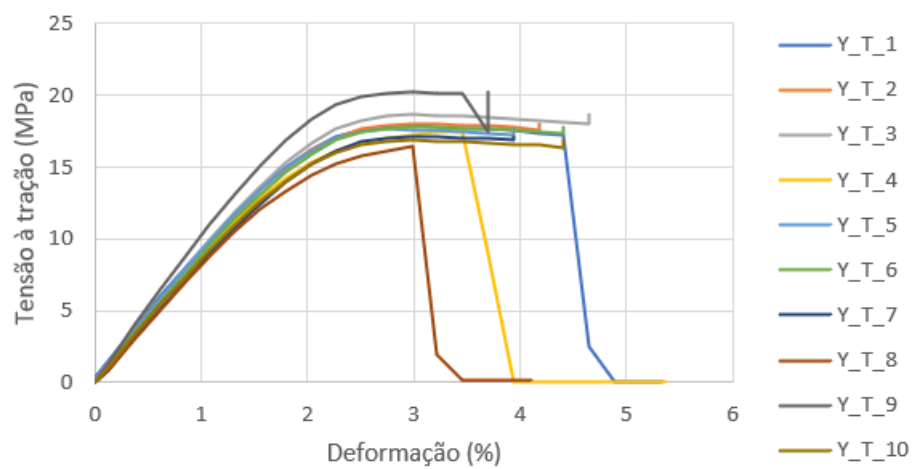
Composição_5%carga(Vinne8880)_Transversal



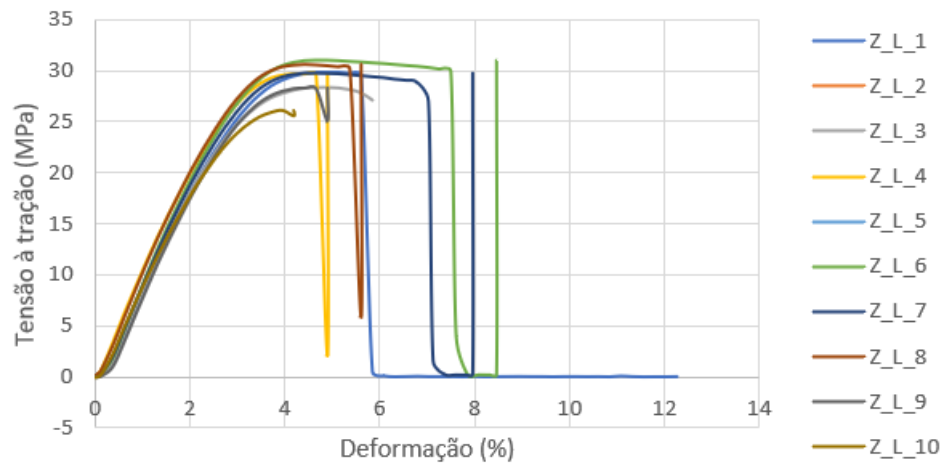
Composição_10%carga(Vinnex8880)_Longitudinal



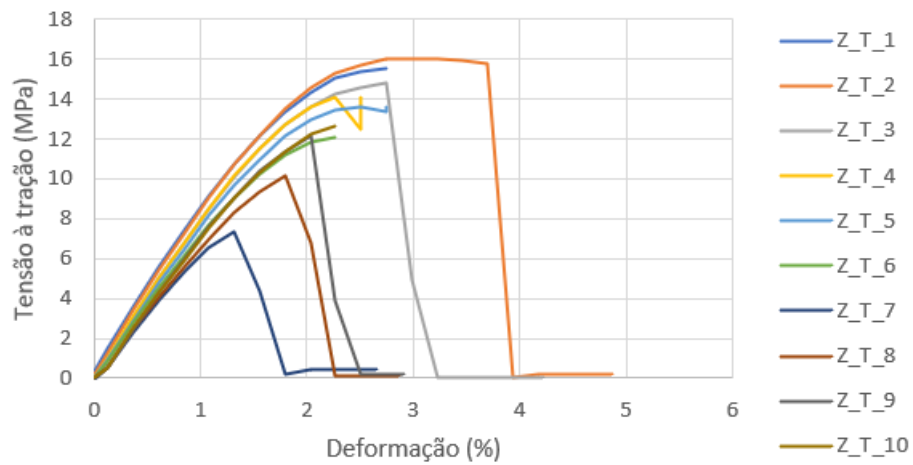
Composição_10%carga(Vinnex8880)_Transversal



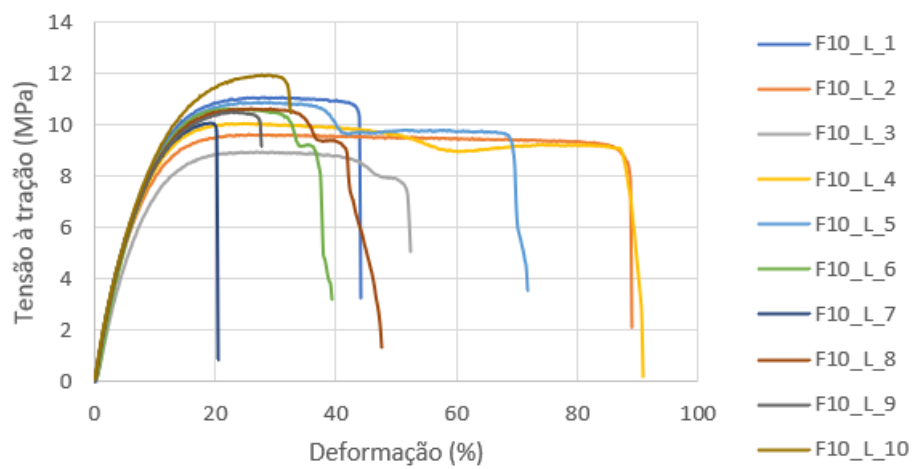
Composição_15%carga(Vinnex8880)_Longitudinal

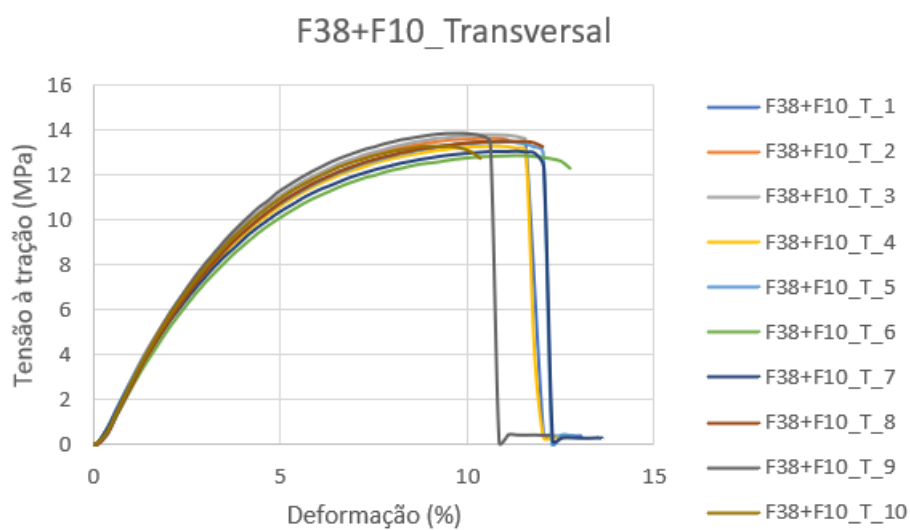
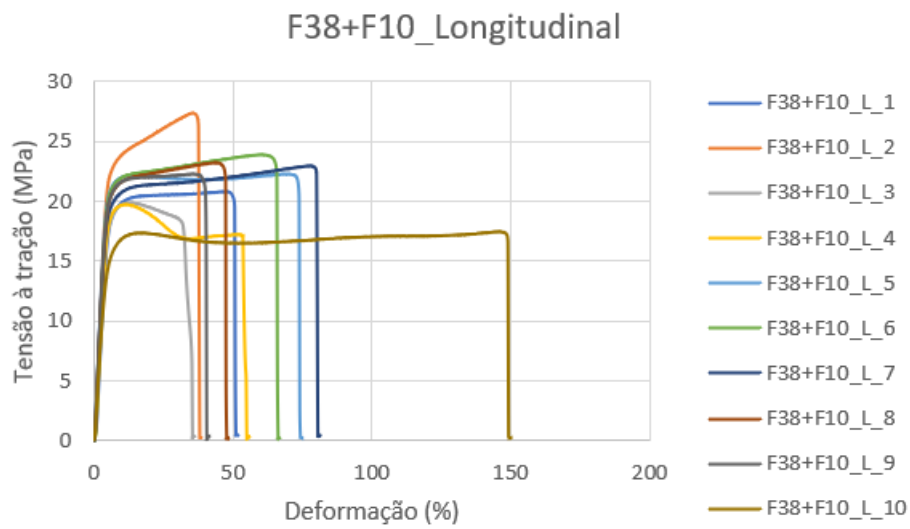
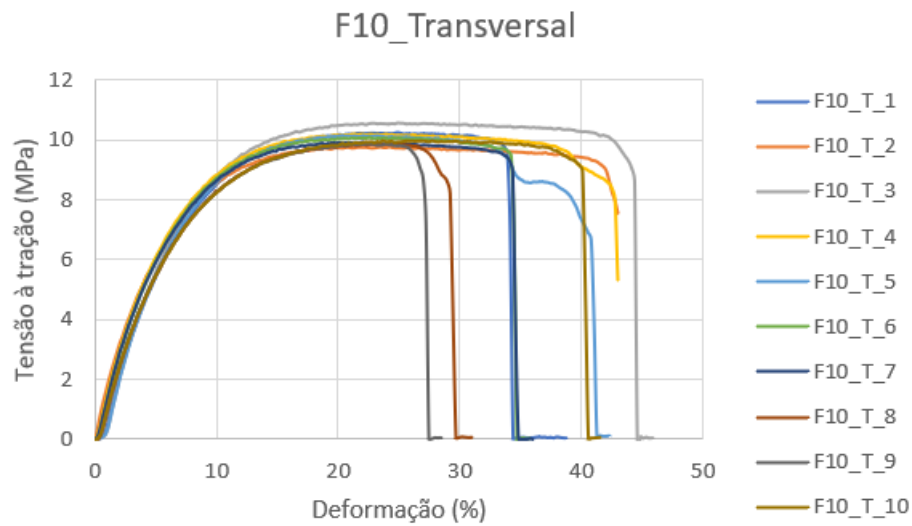


Composição_15%carga(Vinnex8880)_Transversal

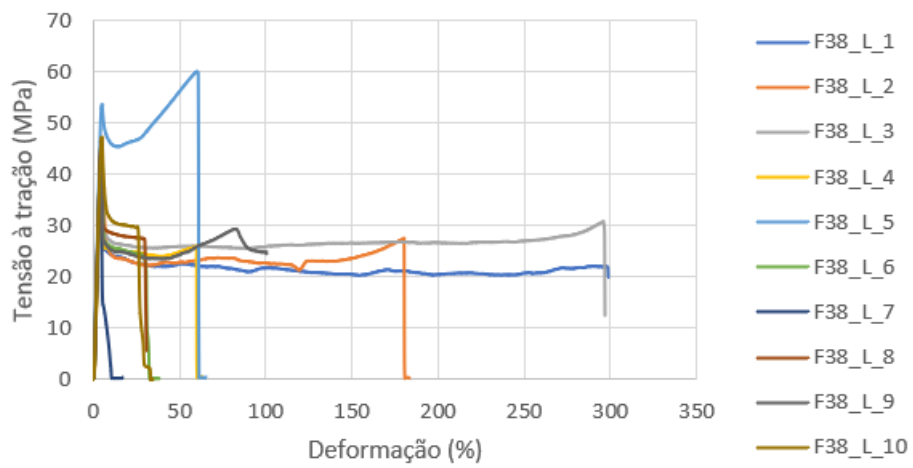


F10_Longitudinal

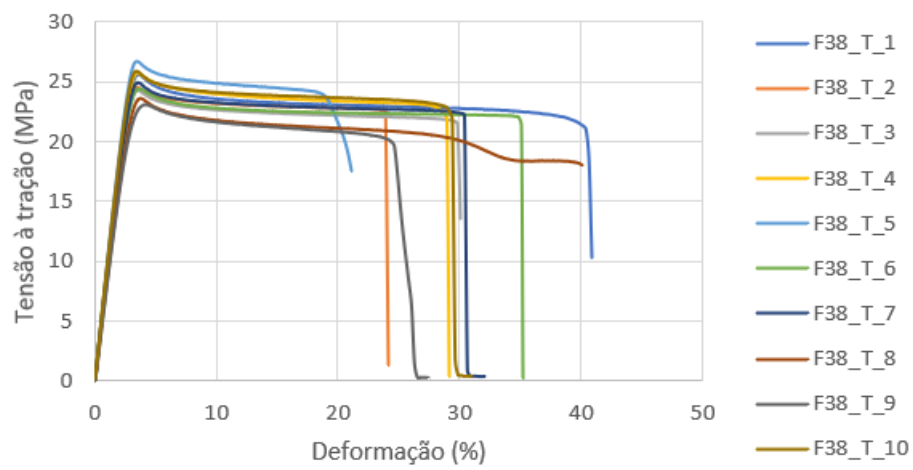




F38_Longitudinal

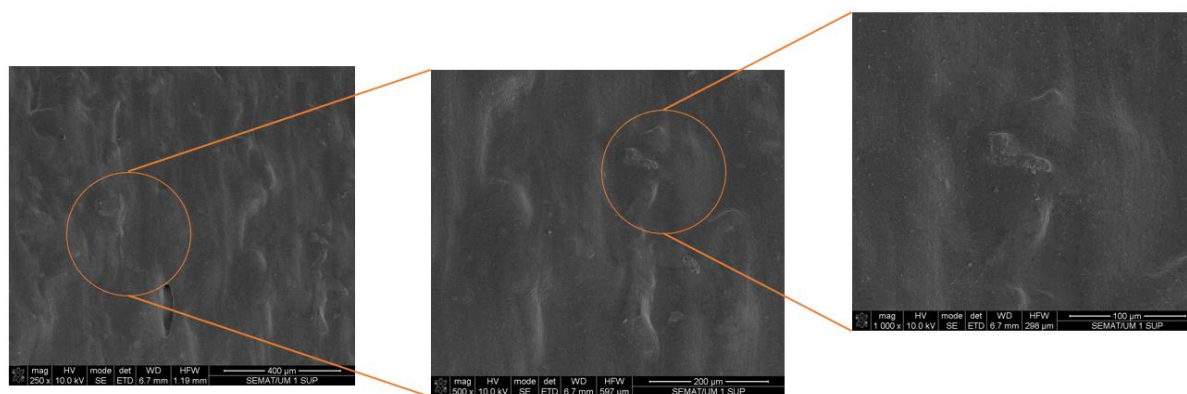


F38_Transversal

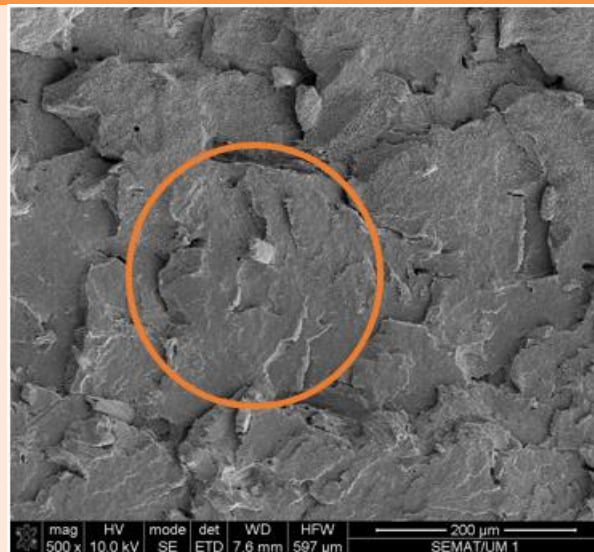
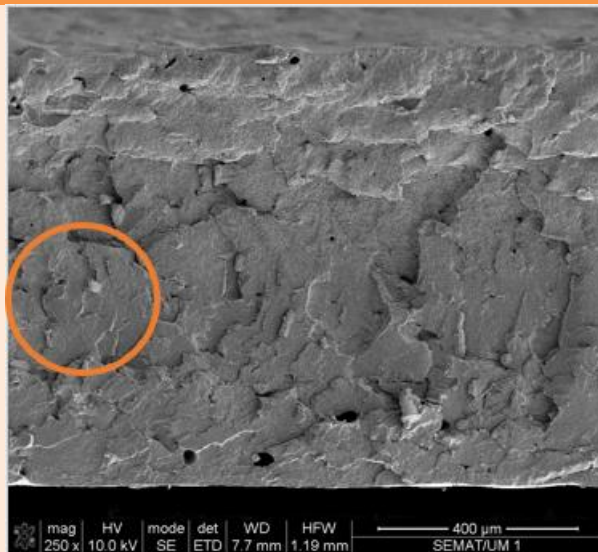


ANEXO VI – IMAGENS SEM: FOLHA ANTES DE TERMOFORMAR

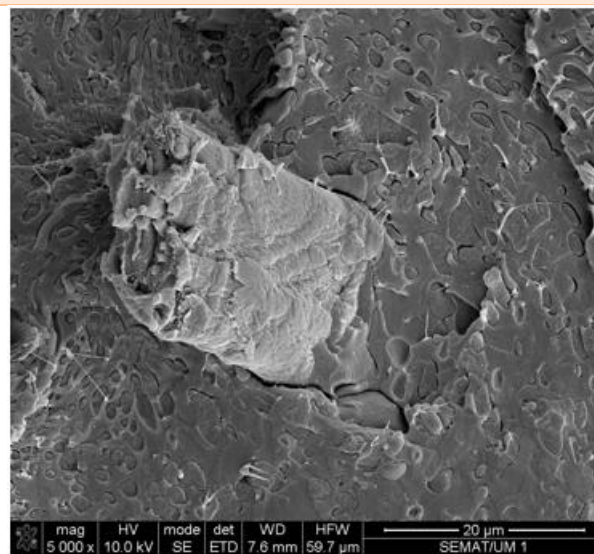
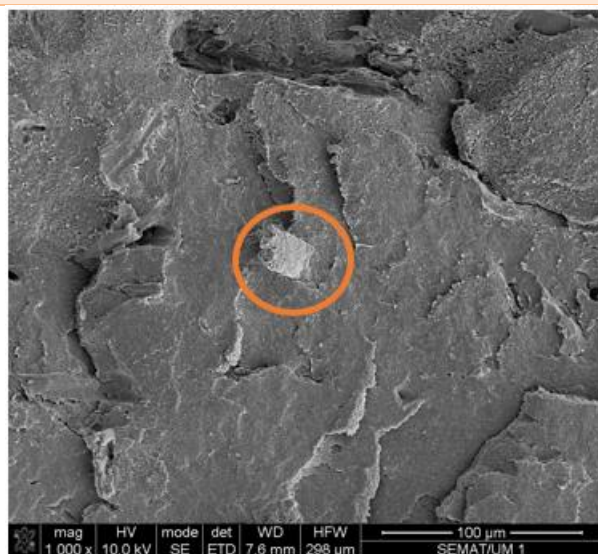
Amostra folha com 5% de carga baseada em F38 – Observação da superfície



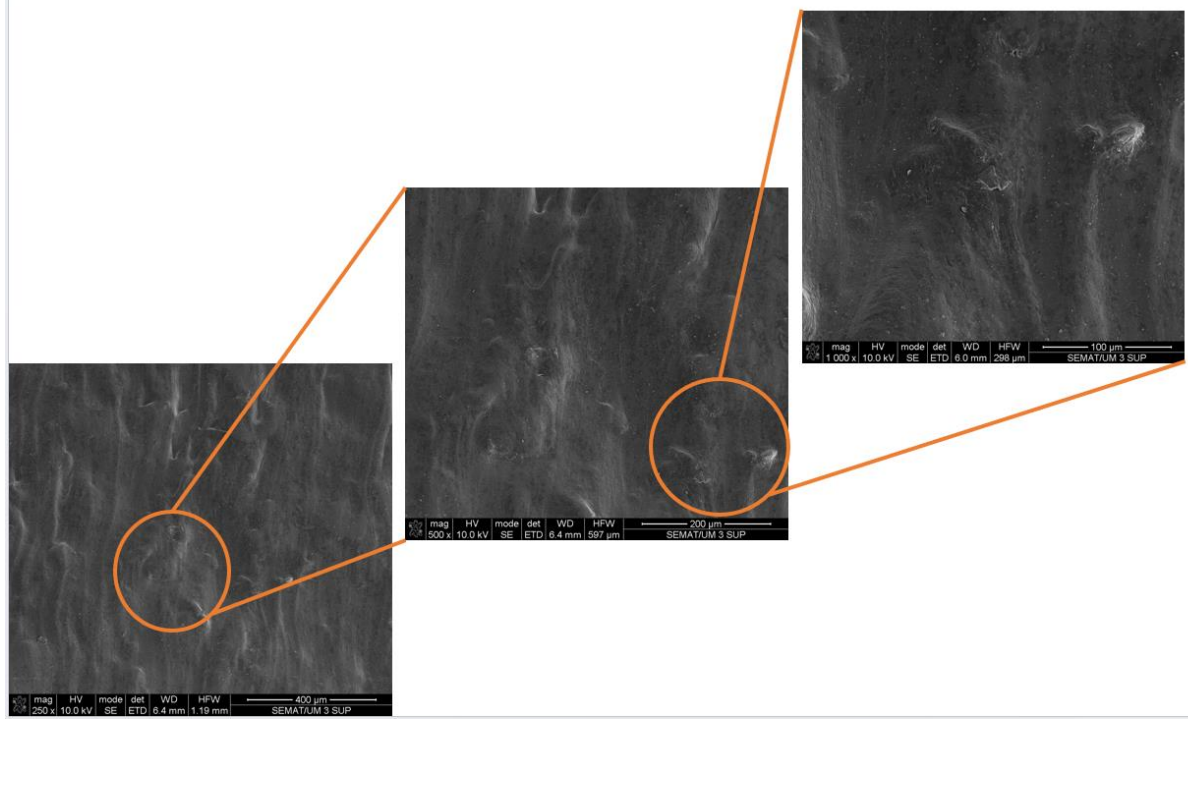
Amostra folha com 5% de carga baseada em F38 – Observação do corte transversal ao fluxo



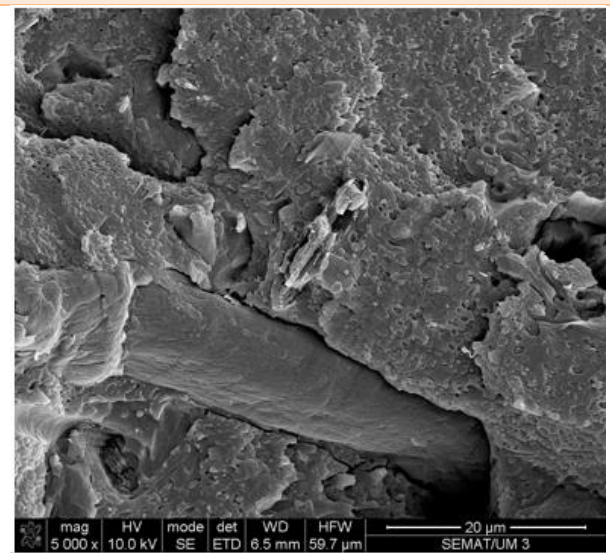
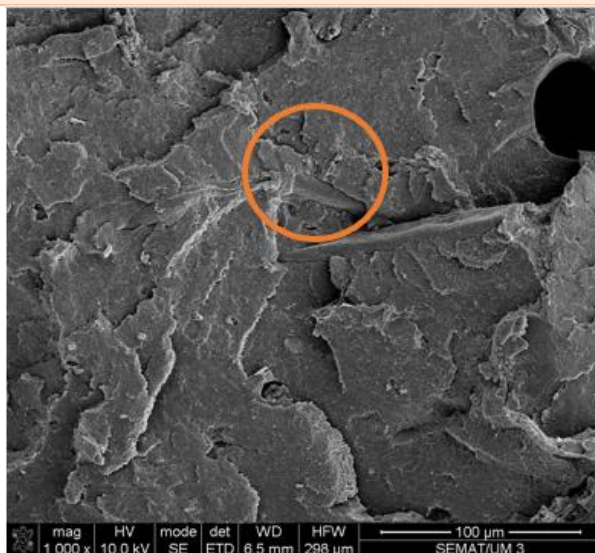
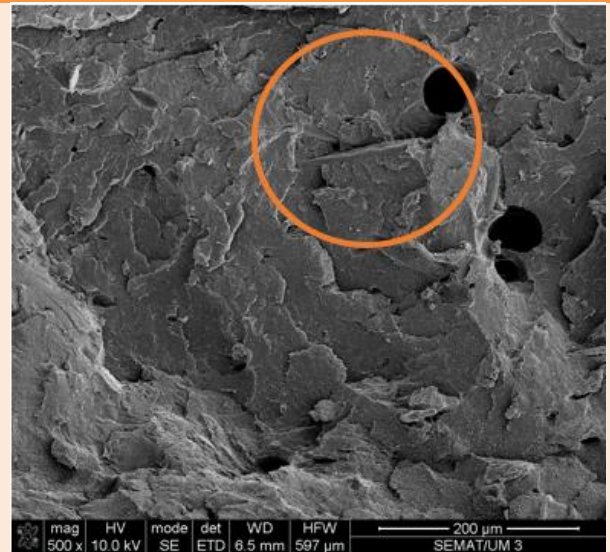
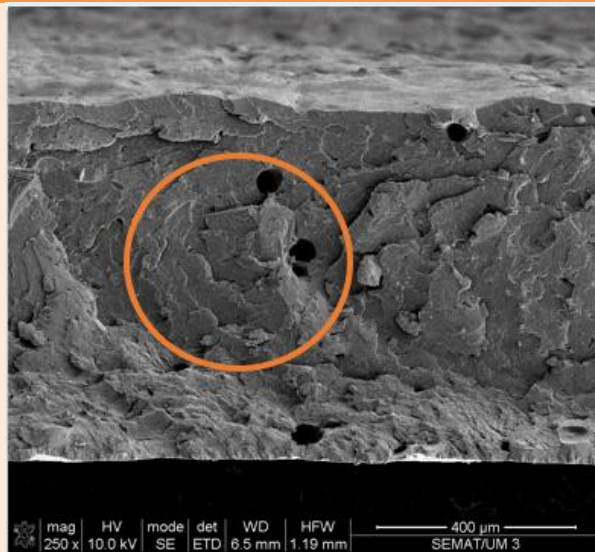
(A)



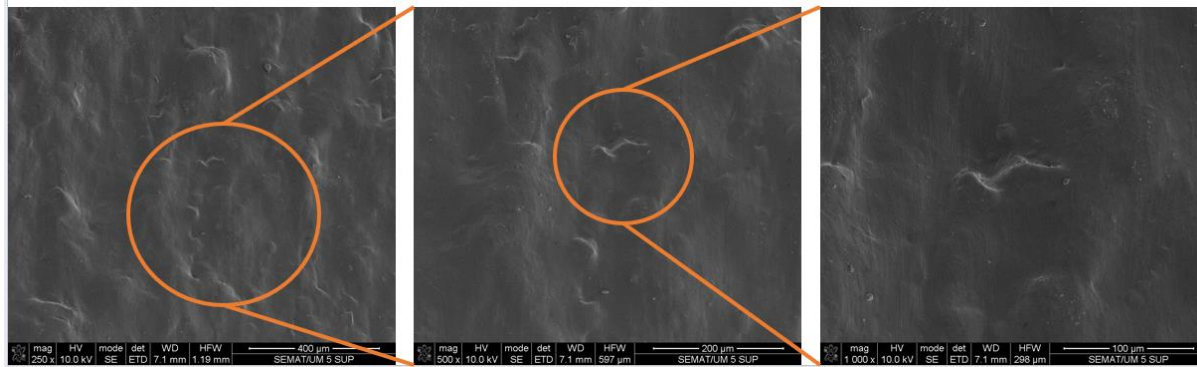
Amostra folha com 10% de carga baseada em F38 – Observação da superfície



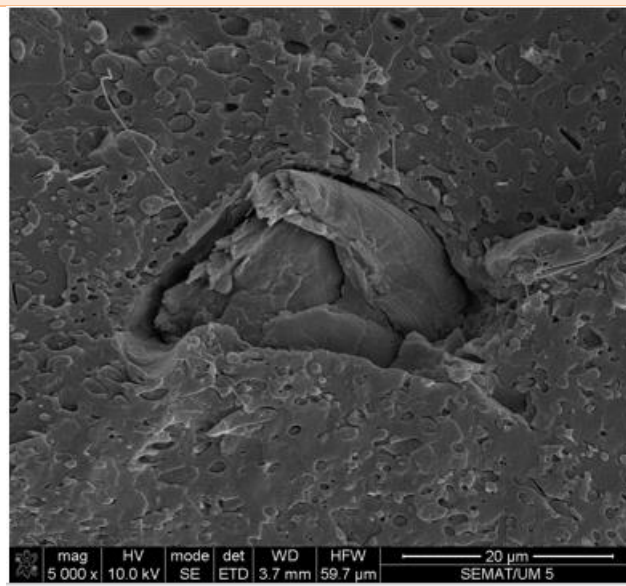
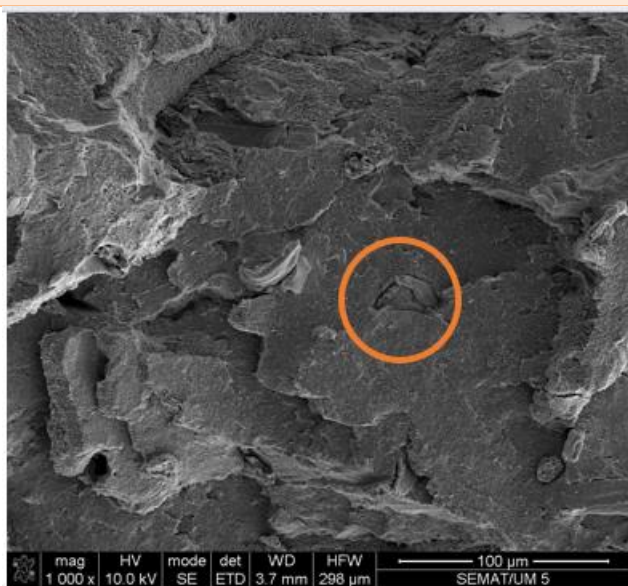
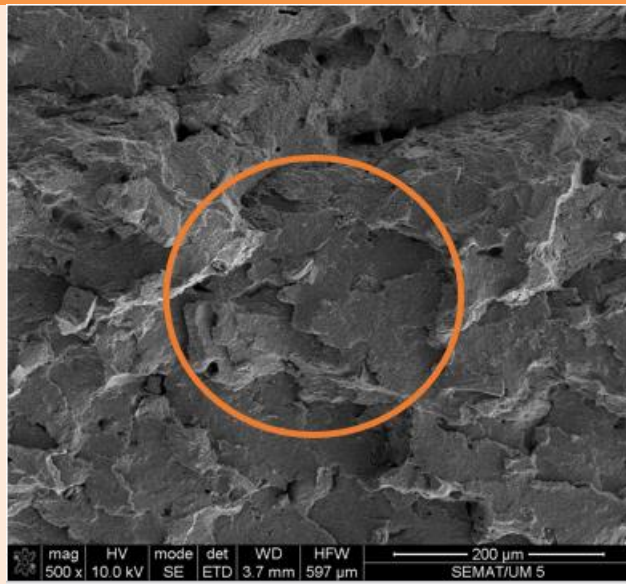
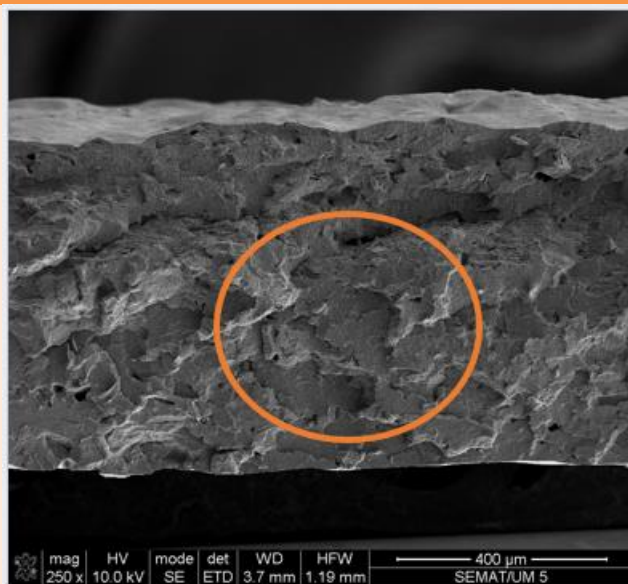
Amostra folha com 10% de carga baseada em F38 – Observação do corte transversal ao fluxo



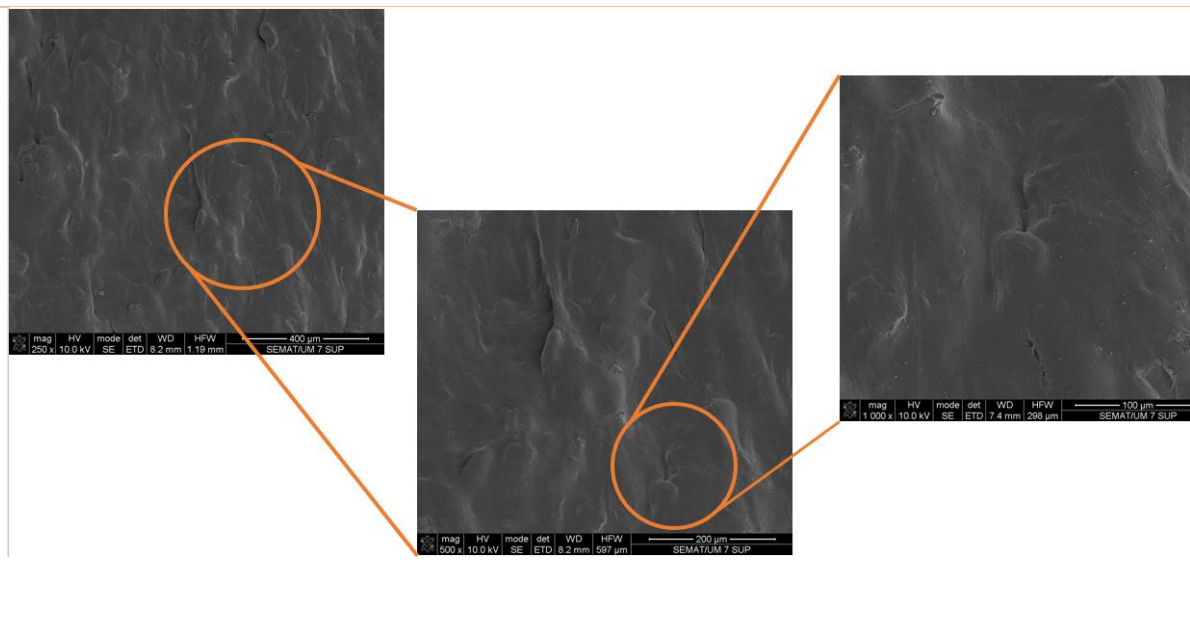
Amostra folha com 5% de carga baseada em Vinnex 8880 – Observação da superfície



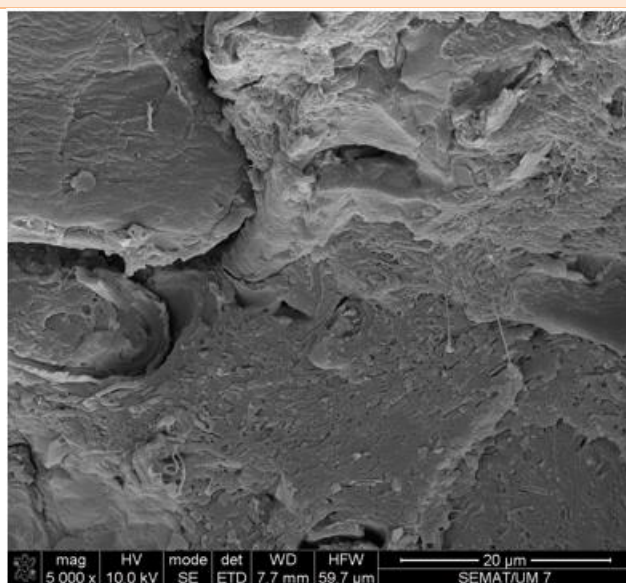
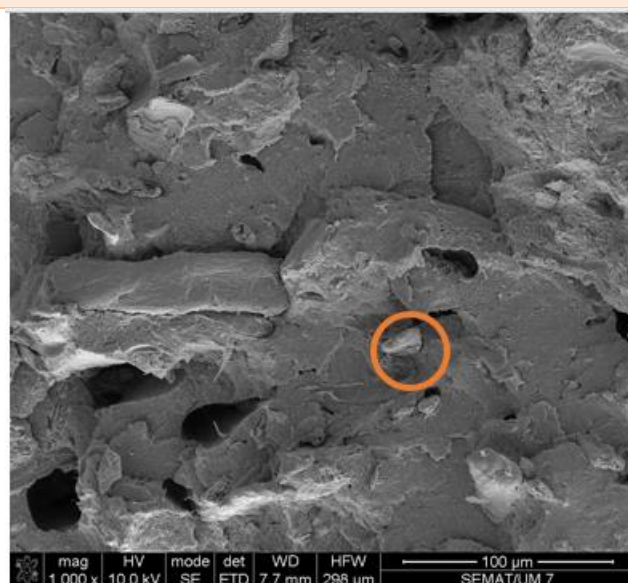
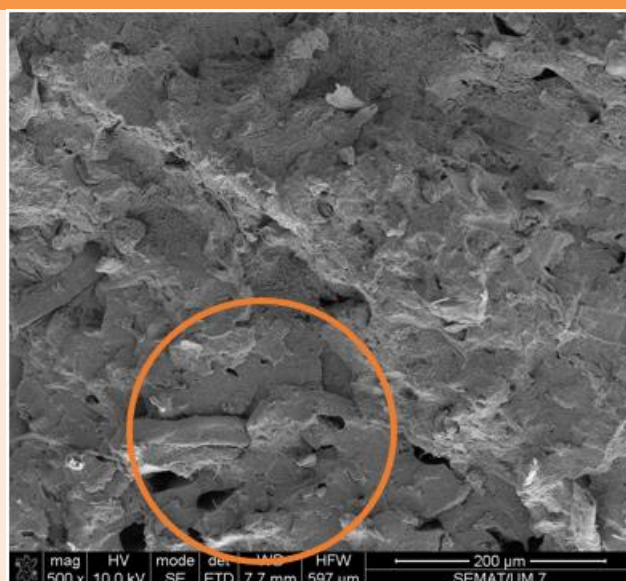
Amostra folha com 5% de carga baseada em Vinnex 8880 – Observação do corte transversal ao fluxo



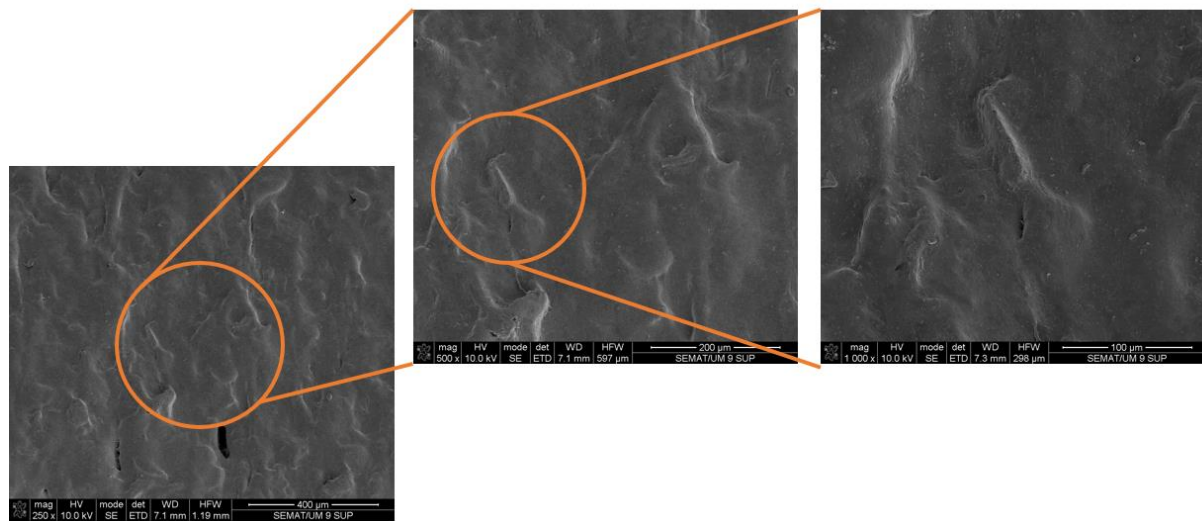
Amostra folha com 15% de carga baseada em Vinnex 8880 – Observação da superfície



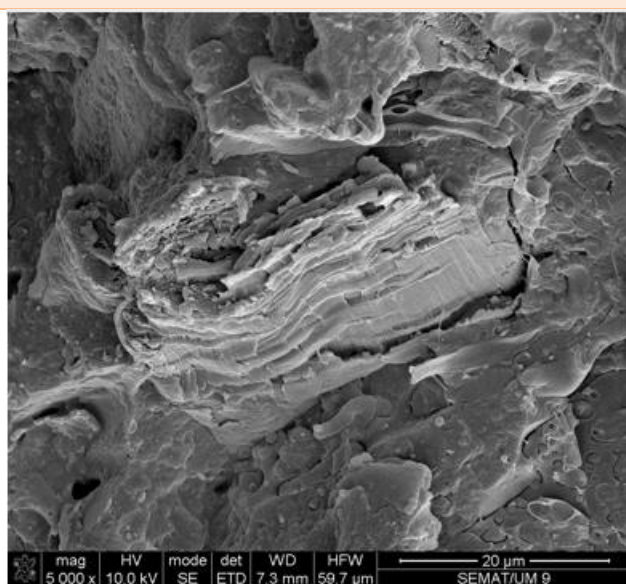
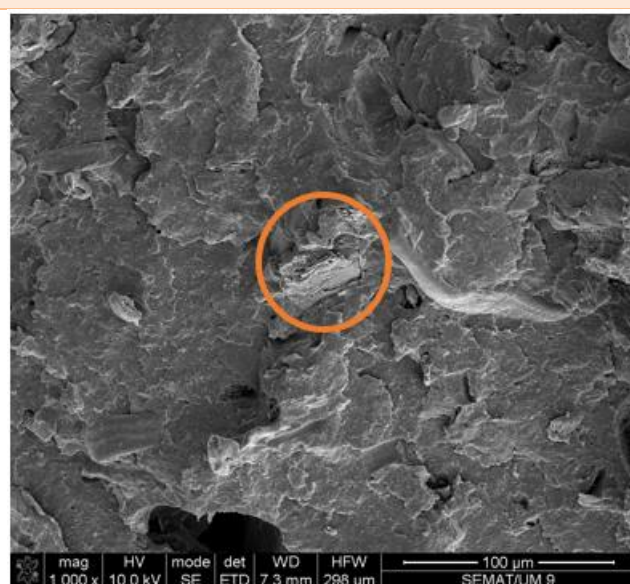
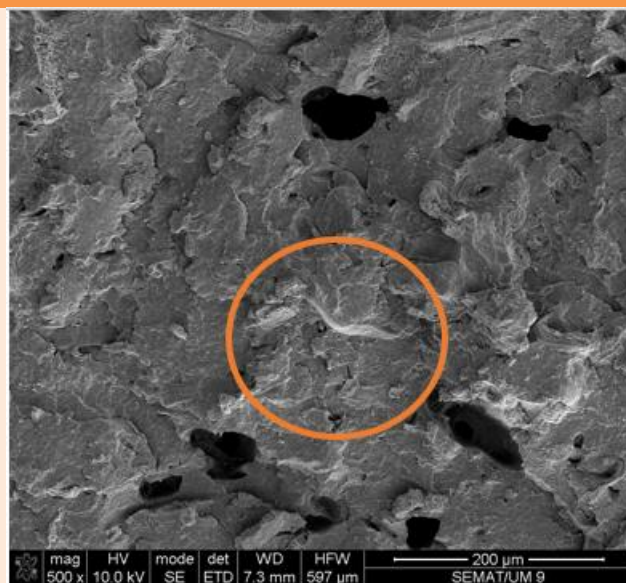
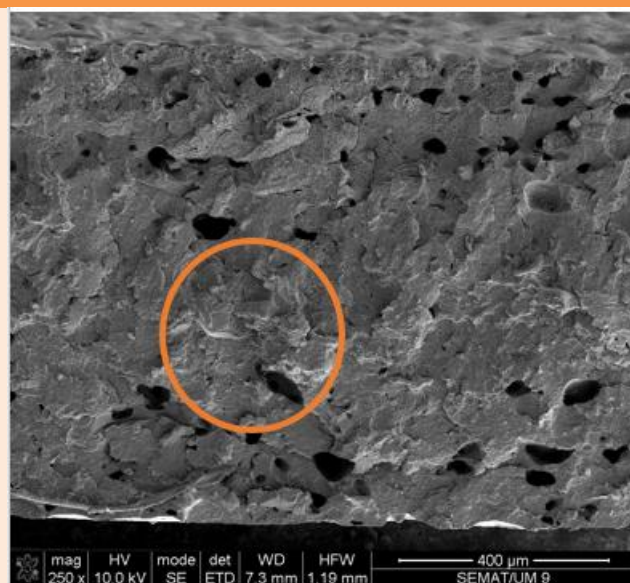
***Amostra folha com 15% de carga baseada em Vinnex 8880 – Observação do corte transversal
ao fluxo***



Amostra folha com 15% de carga baseada em F38 com 10% de F10 – Observação da superfície

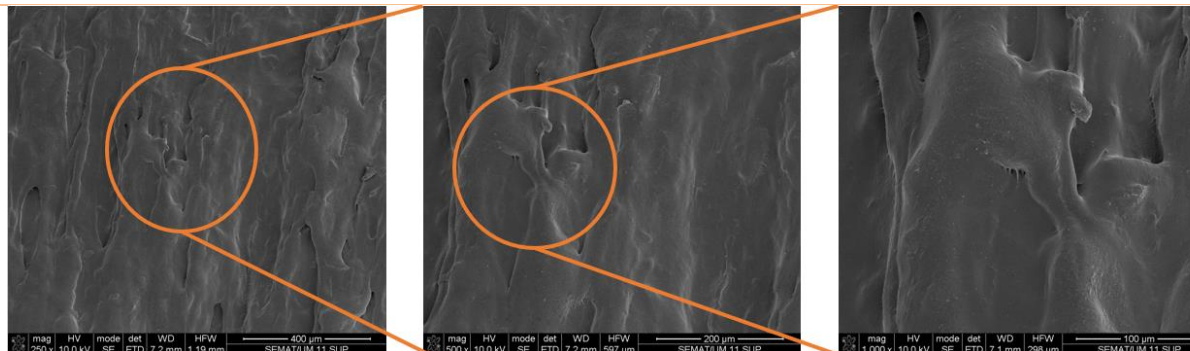


Amostra folha com 15% de carga baseada em F38 e 10% de F10 – Observação do corte transversal ao fluxo

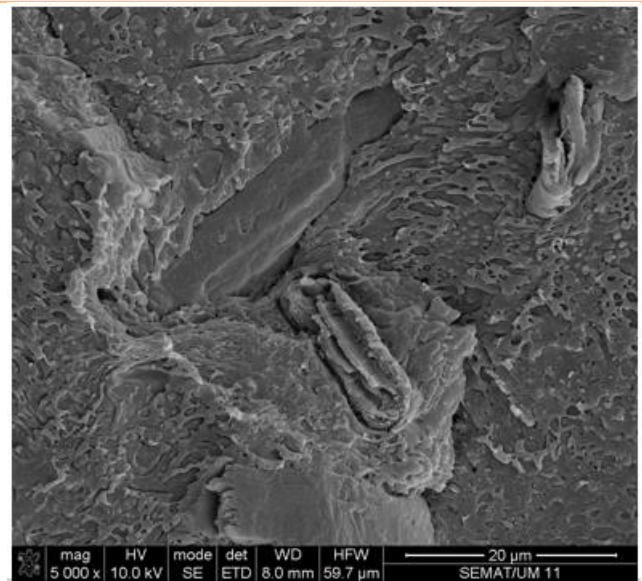
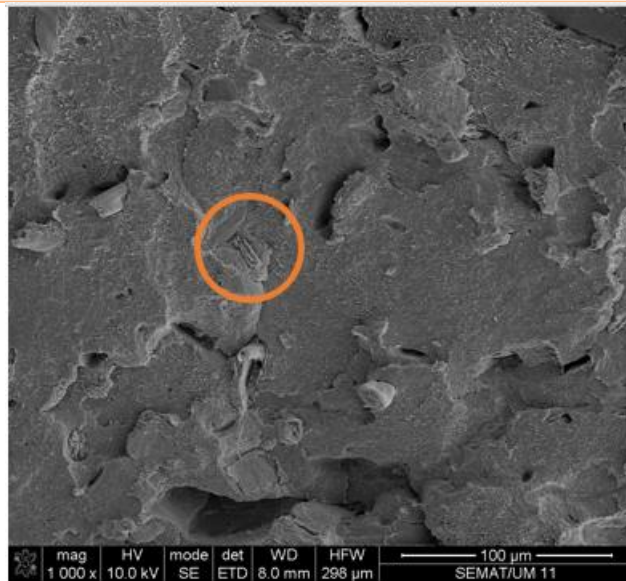
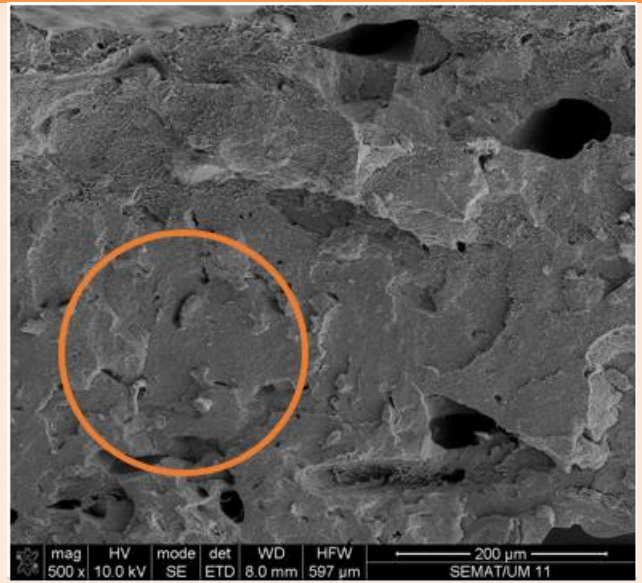
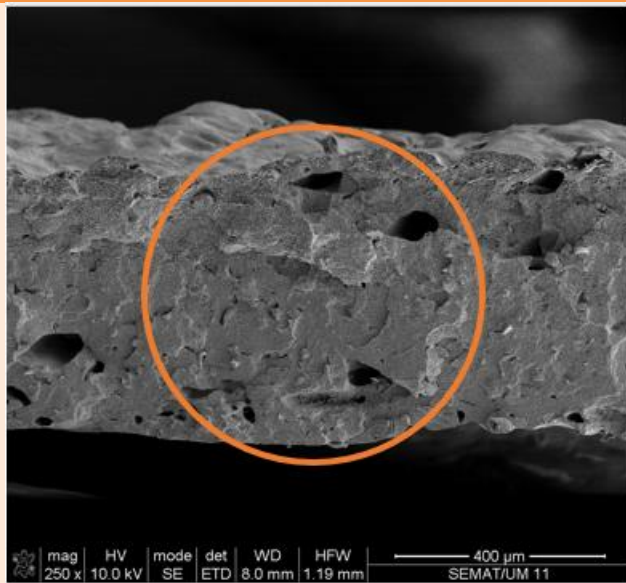


Amostra folha com 15% de carga baseada em Vinnex 8880 com 10% de Vinnex 2504

– Observação da superfície

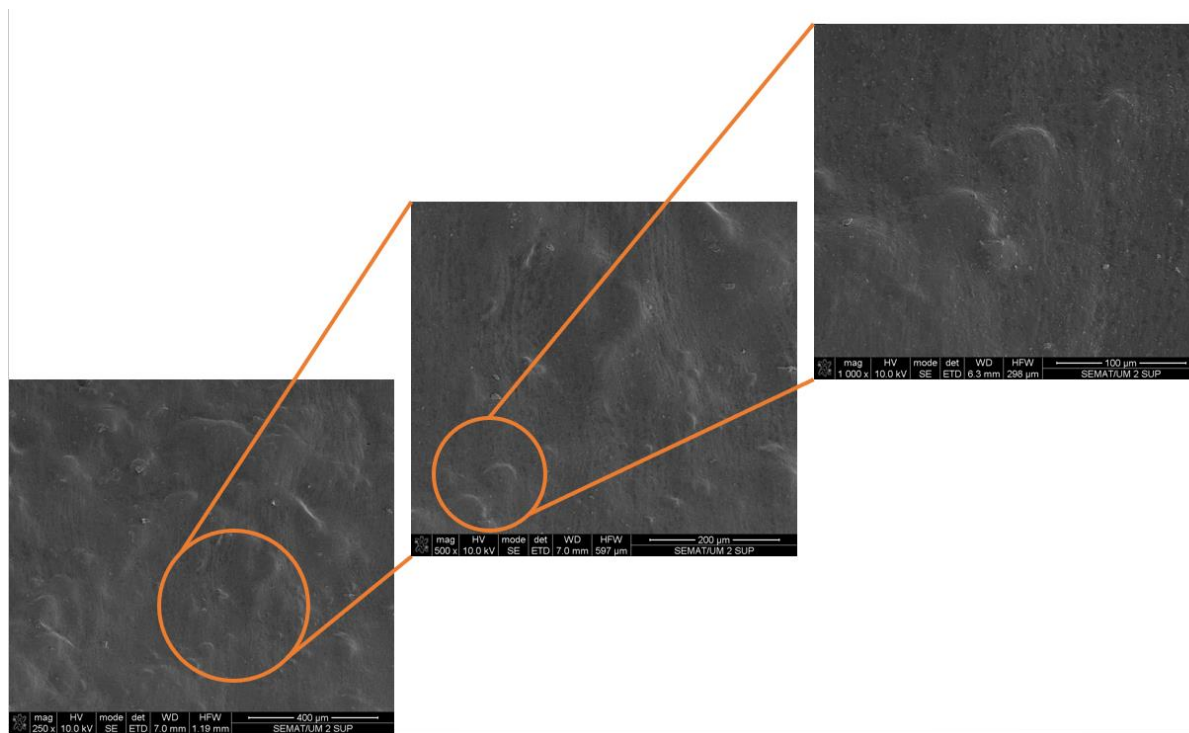


***Amostra folha com 15% de carga baseada em Vinnex 8880 e 10% de Vinnex 2504 –
Observação do corte transversal ao fluxo***

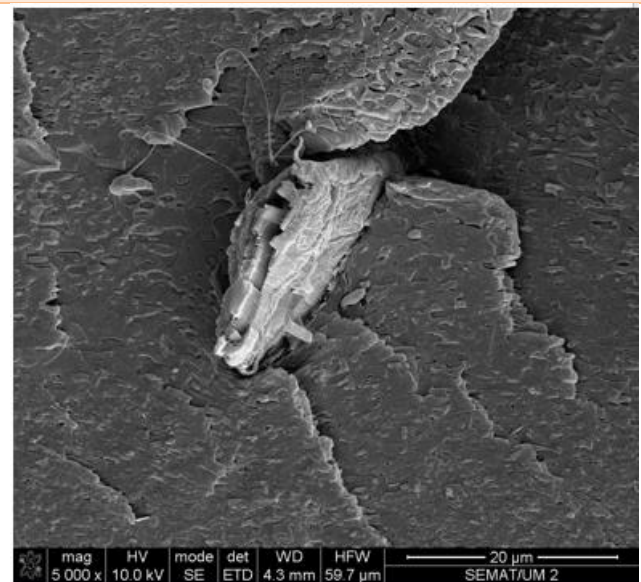
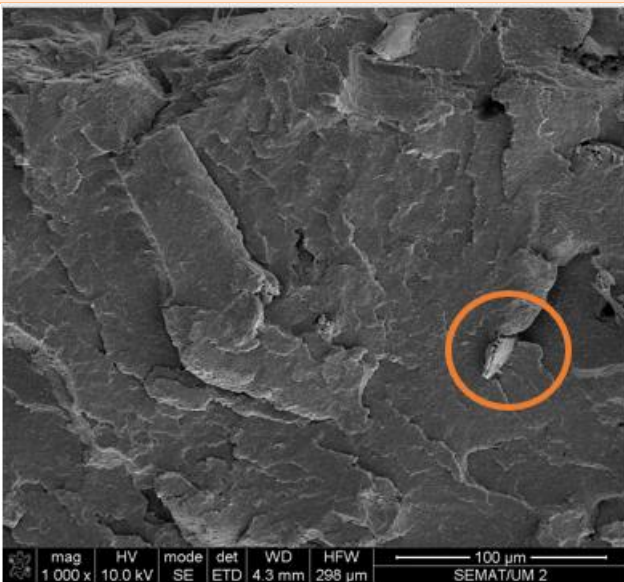
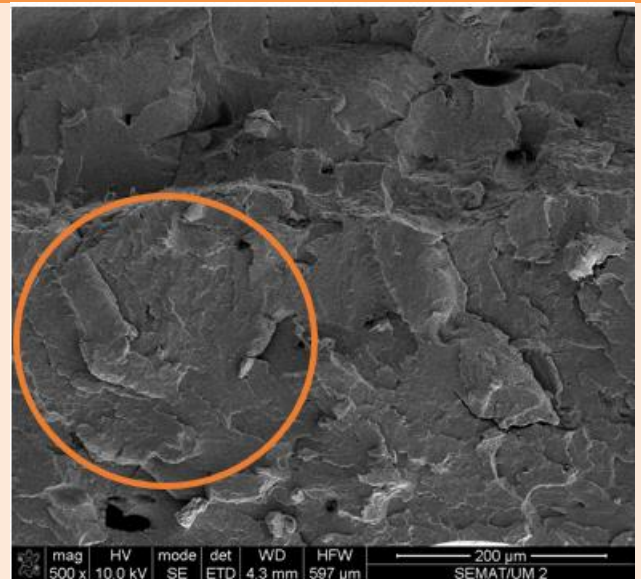
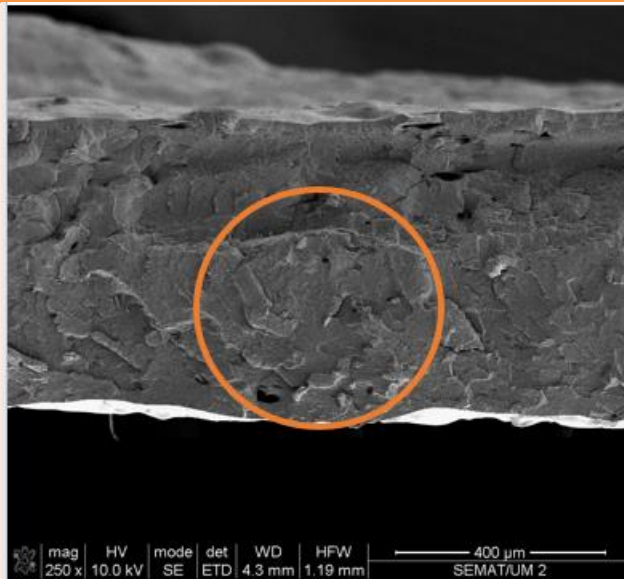


ANEXO VII – IMAGENS SEM: PEÇAS TERMOFORMADAS

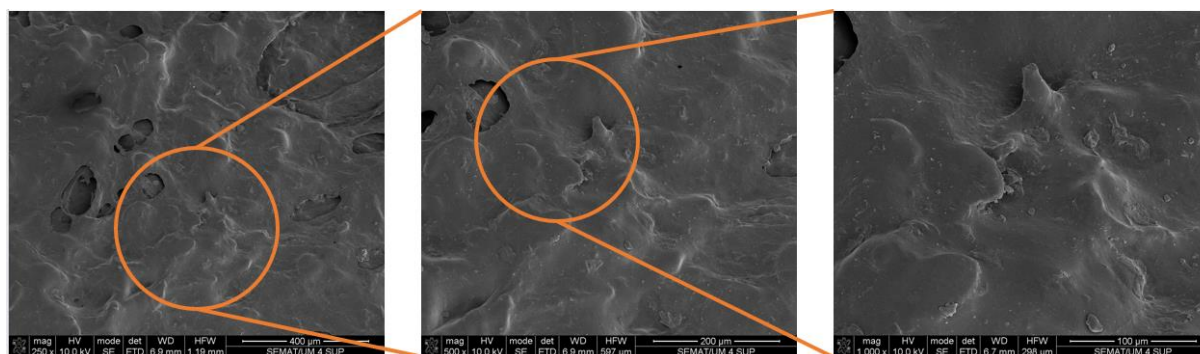
Amostra folha com 5% de carga baseada em F38 termoformada – Observação da superfície



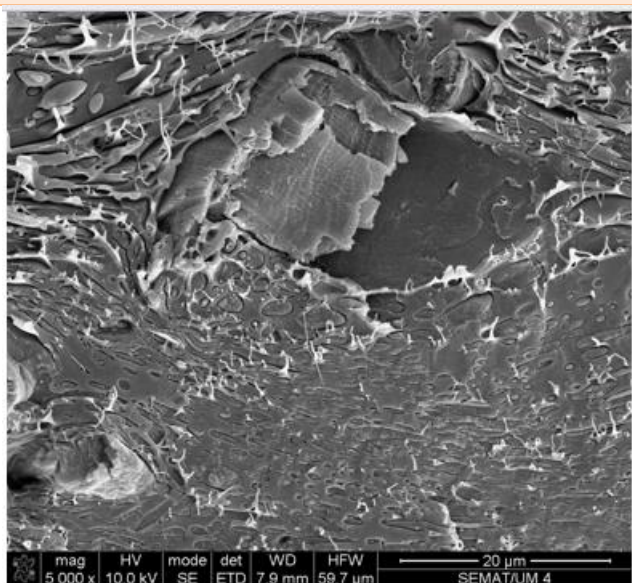
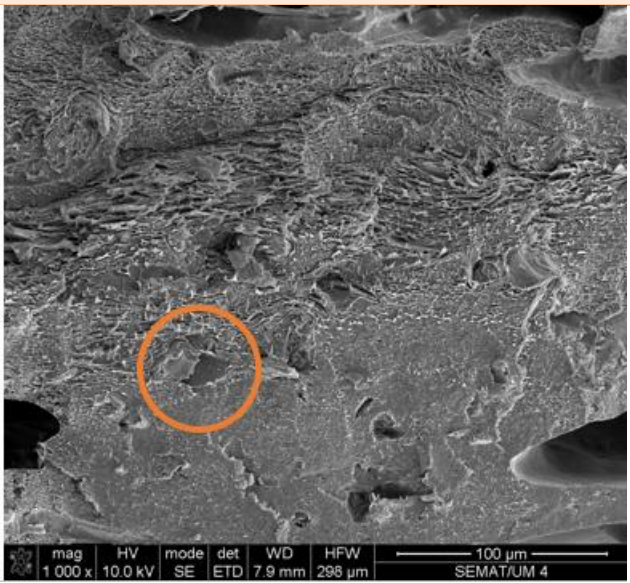
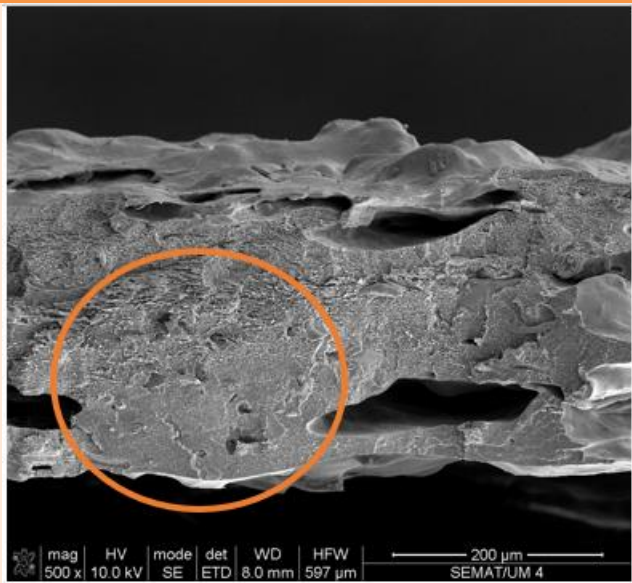
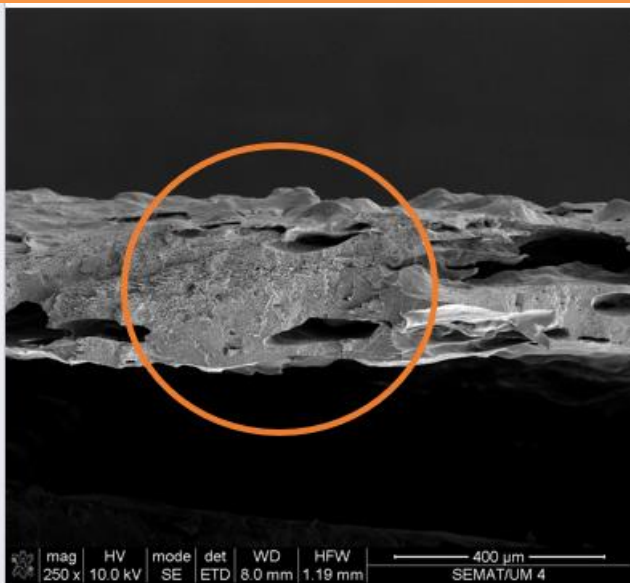
Amostra folha com 5% de carga baseada em F38 termoformada – Observação do corte transversal ao fluxo



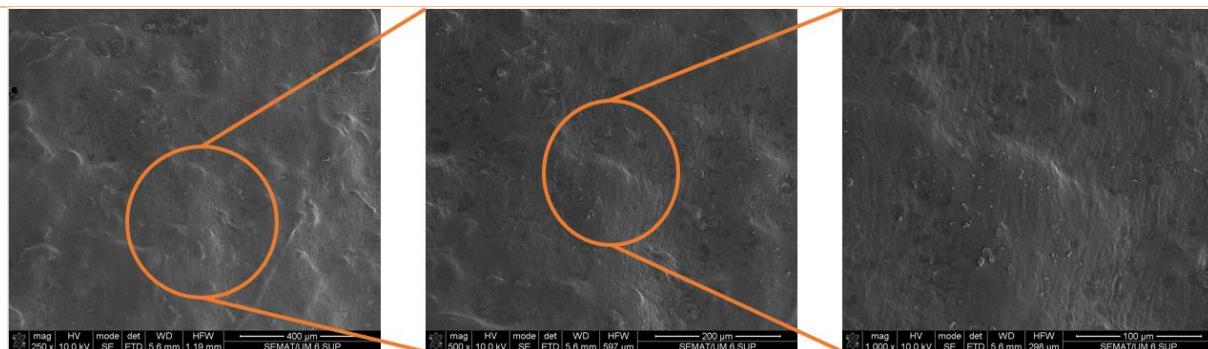
Amostra folha com 10% de carga baseada em F38 termoformada – Observação da superfície



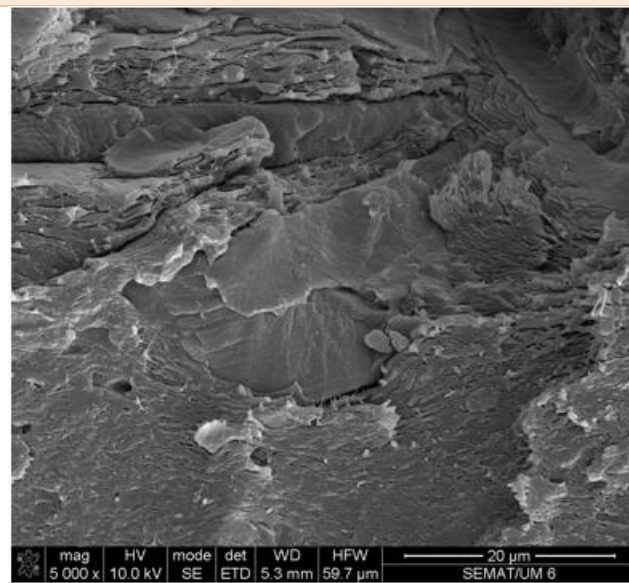
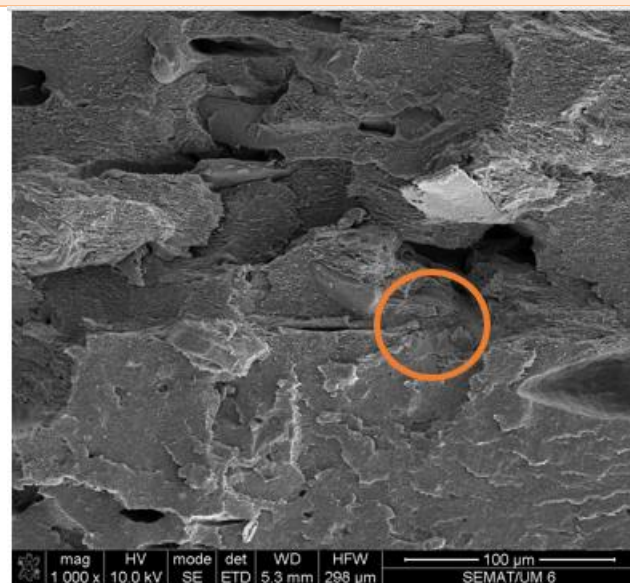
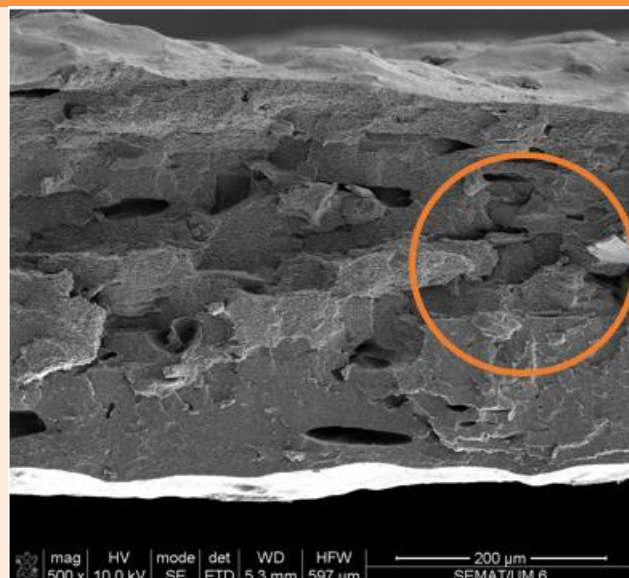
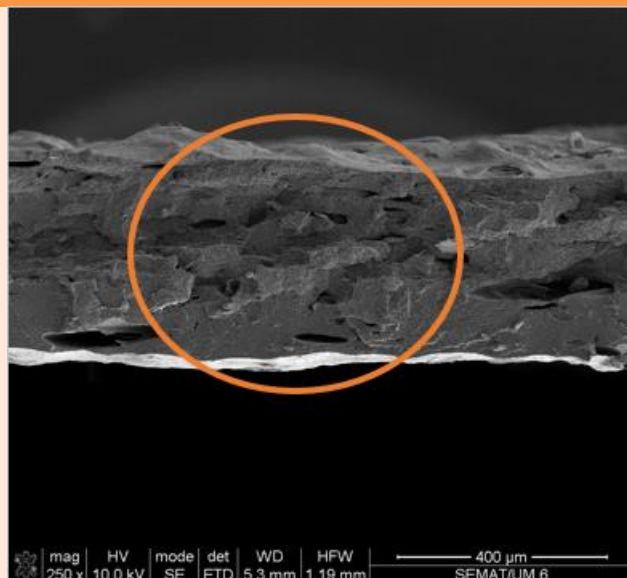
*Amostra folha com 10% de carga baseada em F38 termoformada – Observação do corte transversal
ao fluxo*



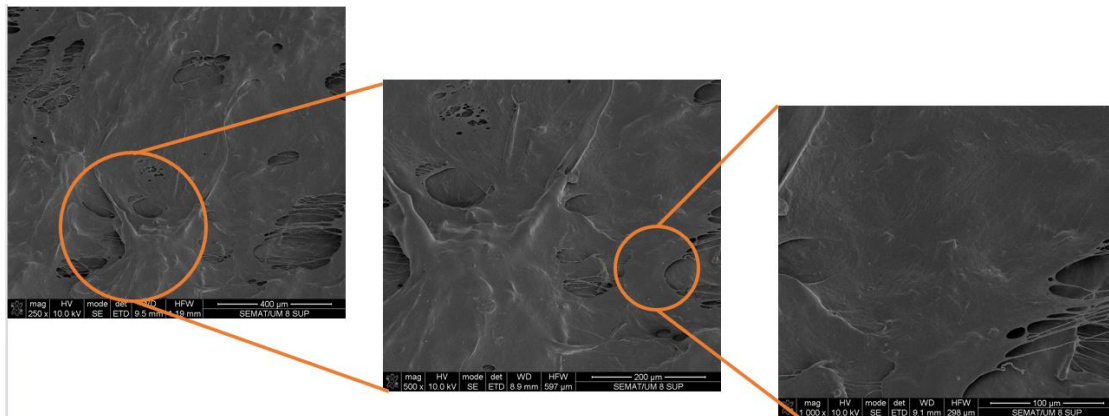
Amostra folha com 5% de carga baseada em Vinnex 8880 termoformada – Observação da superfície



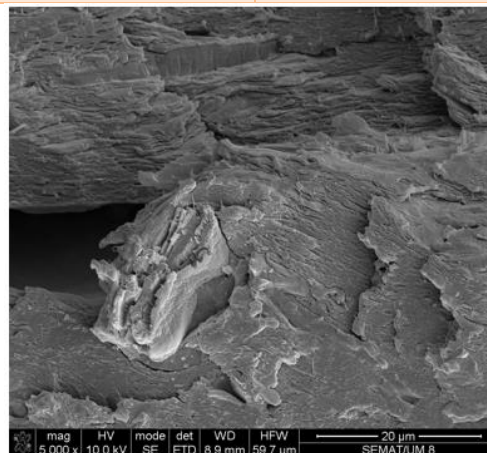
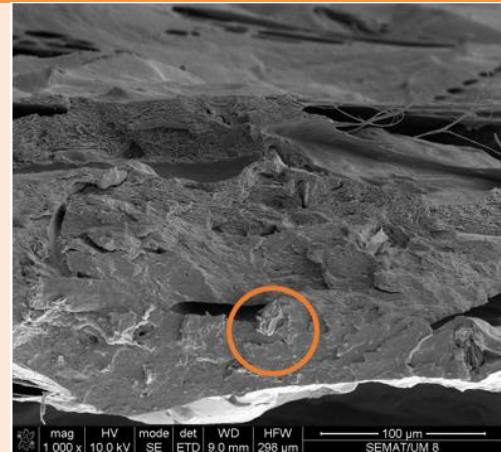
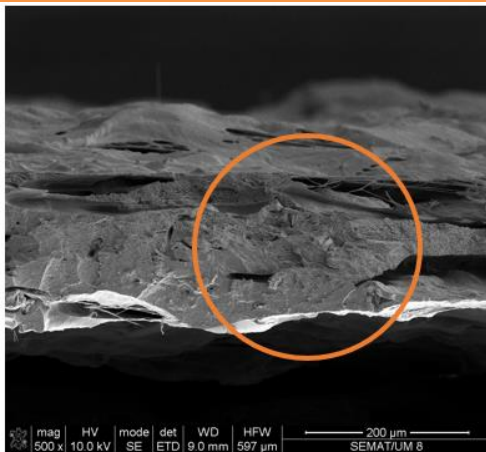
Amostra folha com 5% de carga baseada em Vinnex 8880 termoformada – Observação do corte transversal ao fluxo



***Amostra folha com 15% de carga baseada em Vinnex 8880 termoformada –
Observação da superfície***

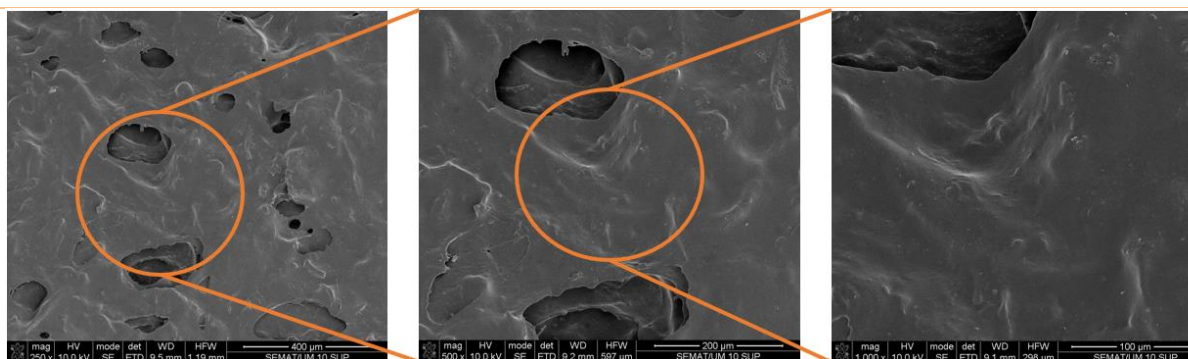


***Amostra folha com 15% de carga baseada em Vinnex 8880 termoformada – Observação do
corte transversal ao fluxo***



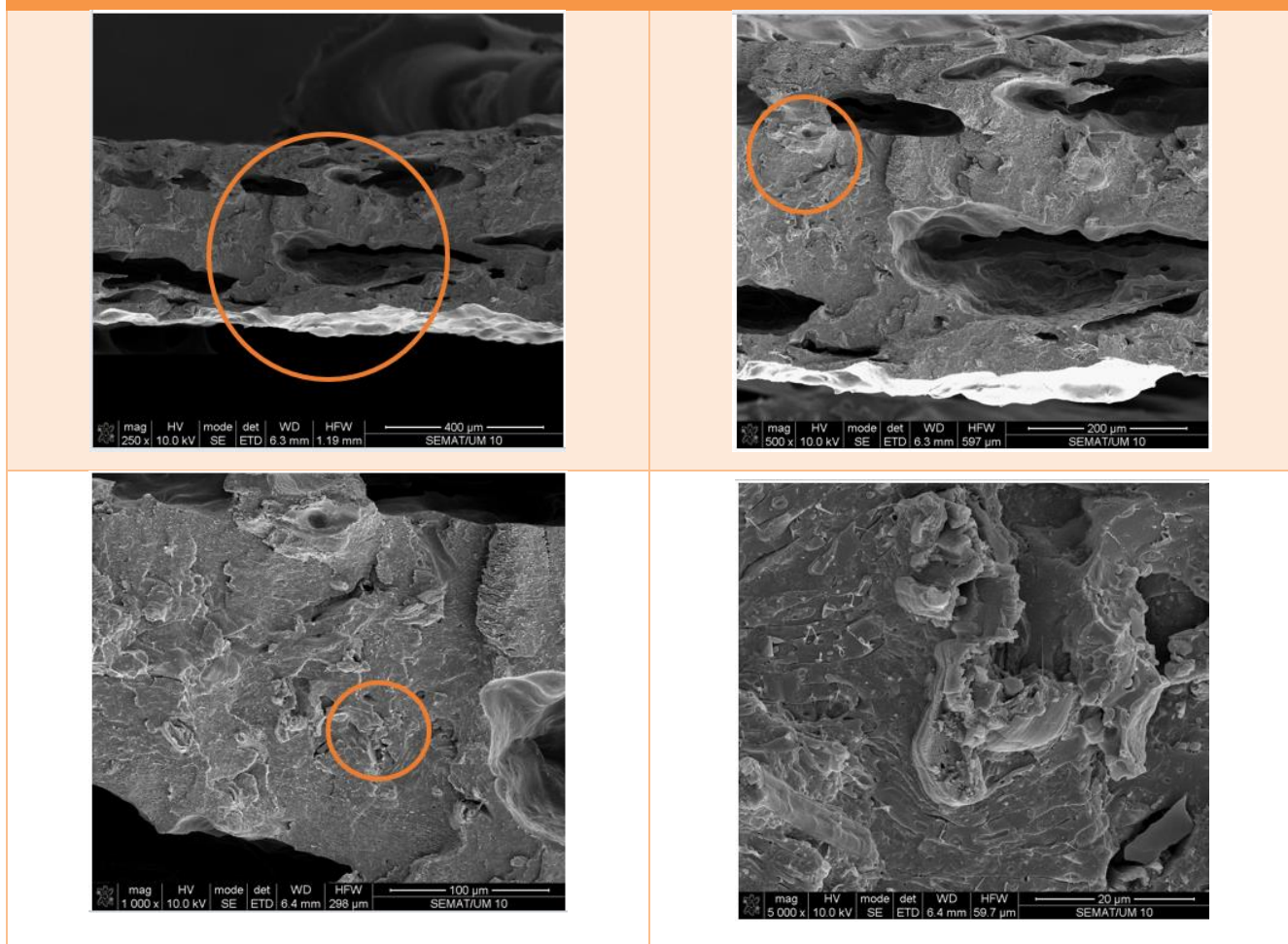
Amostra folha com 15% de carga baseada em F38 com 10% de F10 termoformada –

Observação da superfície

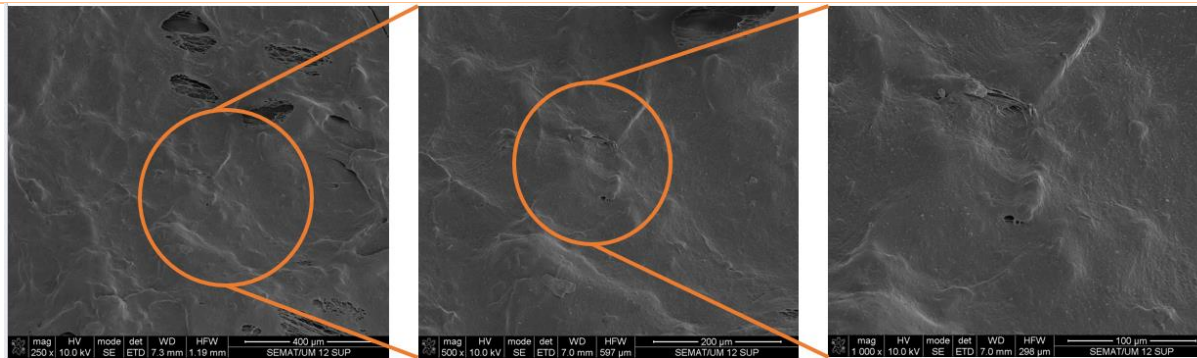


Amostra folha com 15% de carga baseada em F38 com 10% de F10 termoformada –

Observação do corte transversal ao fluxo



***Amostra folha com 15% de carga baseada em Vinnex 8880 com 10% de Vinnex 2504
termoformada – Observação da superfície***



***Amostra folha com 15% de carga baseada em Vinnex 8880 com 10% de Vinnex 2504
termoformada – Observação do corte transversal ao fluxo***

