

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carlos Miguel Costa Mota

Desenvolvimento de Embalagem Biodegradável para Aplicação na Agricultura.

outubro de 2013

Carlos Miguel Costa Mota Desenvolvimento de Embalagem Biodegradável para Aplicação na Agricultura.

UMinho | 2013

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Carlos Miguel Costa Mota

Desenvolvimento de Embalagem Biodegradável para Aplicação na Agricultura.

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

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Ana Vera Machado
Professor Doutor João Miguel Nóbrega

outubro de 2013

DECLARAÇÃO

Nome: Carlos Miguel Costa Mota

Endereço eletrónico:a55655@alunos.uminho.pt Telefone: 00351 912925740

Número do cartão do cidadão: 13769321

Título dissertação: Desenvolvimento de Embalagem Biodegradável para Aplicação na Agricultura.

Orientadores:

Professora Doutora Ana Vera Machado.

Professor Doutor João Miguel Nóbrega.

Ano de conclusão: 2013

Designação do Mestrado ou do Ramo de Conhecimento do Doutoramento:
Ciclo de Estudos Conducente ao Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Declaro que concedo à Universidade do Minho e aos seus agentes uma licença não-exclusiva para arquivar e tornar acessível, nomeadamente através do seu repositório institucional, nas condições abaixo indicadas, a minha dissertação, no todo ou em parte, em suporte digital.

Declaro que autorizo a Universidade do Minho a arquivar mais de uma cópia da dissertação e a, sem alterar o seu conteúdo, converter a dissertação entregue, para qualquer formato de ficheiro, meio ou suporte, para efeitos de preservação e acesso.
Retenho todos os direitos de autor relativos à dissertação, e o direito de a usar em trabalhos futuros (como artigos ou livros).

Concordo que a minha tese ou dissertação seja colocada no repositório da Universidade do Minho com o seguinte estatuto:

-Disponibilização imediata do conjunto do trabalho para acesso mundial

Universidade do Minho, __ /__ /____

Assinatura:_____

Agradecimentos

A elaboração desta dissertação foi possível devido ao trabalho desenvolvido por diversas pessoas, às quais não poderia deixar oferecer uma palavra de apreço por toda a disponibilidade e apoio prestado.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer á minha orientadora, Professora Ana Vera Machado pela oportunidade de desenvolver este projeto extremamente interessante, e pela disponibilidade para a resolução dos contratempos que foram surgindo.
Gostaria de igual forma agradecer ao coorientador, Professor João Miguel Nóbrega pelo apoio e sábios conselhos que permitiram que esta dissertação enveredasse pelo melhor caminho.

Aos professores, técnicos do Departamento de Engenharia de Polímeros, pelo auxílio, boa disposição e disponibilidade para a realização da melhor forma das tarefas experimentais.

À minha família o meu muito obrigado, pelo constante apoio ao longo destes 5 anos de formação académica e fundamentalmente ao longo destes últimos meses para desenvolvimento da dissertação, porque sem o seu apoio, incentivo, sacrifício e confiança seria para mim impossível realizar este curso e esta dissertação. À minha namorada pela compreensão ao longo destes meses em que a dissertação e o trabalho foi uma prioridade constante.

Gostaria também de agradecer ao DEP pelo excelente acolhimento nestes 5 anos, e a todos os meus colegas de formação, especial aos "Belhinhos" com quem desenvolvi grandes amizades e espirito de entreajuda, que tornou possível uma formação académica num ambiente saudável e produtivo.

A todos o meu muito obrigado!

Resumo

Este projeto nasce com a necessidade da indústria agrícola beneficiar das propriedades e funcionalidades dos polímeros biodegradáveis que se encontram em franca expansão no mercado global. Desta forma foram estudadas diversas formulações com base na matriz termoplástica biodegradável de PLA 3251D, e diversos aditivos orgânicos e inorgânicos como as borras de café, fibras de madeira e o adubo para, desta forma, desenvolver uma embalagem mais funcional. Foi analisado o nível de biodegradabilidade dos biocompósitos formulados por dois métodos a compostagem e o CBO. Para a realização do ensaio de compostagem foi construído um equipamento que reunia as condições para acelerar o processo natural de decomposição e, desta forma, avaliar o comportamento da embalagem no meio de modo a garantir a sua total assimilação pelos microrganismos, não sendo prejudicial para o ambiente, favorecendo o desenvolvimento sustentável da planta. Reunidos todos esses requisitos, foi desenvolvido o *design* da embalagem. Sendo assim, é possível almejar a criação de um produto inovador capaz de ser desenvolvido no mercado industrial, revolucionando as embalagens biodegradáveis para aplicação agrícola.

Abstract

This project is born with the need of the agricultural industry to benefit from the functionalities and properties of biodegradable polymers that are expanding in the global market.

Thus, various formulations based on biodegradable thermoplastic matrix of PLA 3251D, and various organic and inorganic additives such as coffee grounds, the wood fibers and fertilizer to thereby develop a more functional packing were studied. The level of biodegradability of biocomposites analysed by two methods, composting and BOD, was analysed. For the compost test was built equipment that meets the requirements to accelerate the natural process of decomposition and, thus, evaluate the environmental behaviour of the pack in order to ensure their complete assimilation by microorganisms, not being detrimental to the environment, promoting sustainable development of the plant. Meeting all these requirements, the packaging design was developed. It was possible to target the creation of an innovative product, able to be developed in the industrial market, revolutionizing the biodegradable packaging for agricultural application.

Índice

Agradecimentos iii
Resumo iv
Abstract iv
Índice v
Índice de Figuras viii
Índice de Tabelas x
1. Introdução 2
1.1. Motivação 2
1.2. Tarefas e Sequência Experimentais 3
2. Estado de Arte 5
2.1. Biodegradação 6
2.2. Compostagem 7
2.3. Compósitos 8
2.4. Polímeros Biodegradáveis 8
2.4.1. Amido 8
2.4.2. Poli (ácido láctico) 9
2.4.3. Policaprolactona 10
2.5. Aditivos 10
2.5.1. Borras de café 10
2.5.2. Fibras de madeira 11
2.5.3. Adubo Inorgânico 12
2.5.4. Agente expansor 13
2.6. Processo de injeção 14
2.7. Mercado existente 15
3. Materiais e Métodos 17
3.1. Materiais: 17
3.2. Preparação dos biocompósitos 18
3.3. Secagem dos materiais 19
3.4. Procedimento da Mistura 20
3.5. Preparação de amostras dos diversos biocompósitos (placas retangulares) por moldação por compressão 21
3.6. Conceção e construção de um equipamento para a realização dos ensaios de compostagem 22

3.7. Caracterização da biodegradabilidade dos biocompósitos 23
3.7.1. Compostagem 23
3.7.2. Biodegradabilidade 24
3.8. Quantificação de massa 24
3.8.1. Variação de massa 24
3.8.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) 25
3.9. Técnicas de Caracterização 26
3.9.1. Caracterização mecânica 26
3.9.2. Caracterização Fisica 28
3.9.2.1. Densidade 28
3.9.2.2. Índice de Fluidez 28
3.9.3. Caracterização Reologica 29
3.9.4. Simulação 30
4. Projeto da Embalagem 32
4.1. Projeto do Molde 33
4.1.1. Descrição dos elementos constituintes do molde 34
4.1.2. Sistema de alimentação bi-injeção. 35
4.1.3. Sistema de arrefecimento. 35
4.1.4. Sistema de extracção. 36
4.2. Seleção da injetora 37
5. Apresentação e Discussão de Resultados 39
5.1. Análise da variação de massa dos biocompósitos 39
5.2. Análise por GPC dos biocompósitos 45
5.2.1. Diferença das massas moleculares, antes e após compostagem 46
5.3. Carência bioquímica de oxigénio (CBO) dos biocompósitos 48
5.4. Caracterização Fisica 49
5.4.1. Densidade 49
5.4.2. MFI 49
5.5. Caracterização Reológica 50
5.5.1. Reometria Capilar 50
5.6. Caracterização mecânica. 51
5.6.1. Flexão 51
5.7. Simulação do Processamento (MoldFlow) 52
6. Conclusão 56

7. Dificuldades e Trabalhos Futuros 59

8. Referências Bibliográficas 61

Índice de Figuras

Figura 1: Esquema de um desenvolvimento sustentável. [4] 5
Figura 2 : Ciclo de vida ideal dos polímero biodegradáveis provenientes de fontes renováveis [8]. 6
Figura 3 : Húmus 7
Figura 4 : Fórmula estrutural da unidade de repetição do PLA. 9
Figura 5 : Fibras de madeira 11
Figura 6: Adubo inorgânico 12
Figura 7 : Estrutura química da azodicarbonamida. 13
Figura 8 : Esquema ilustrativo do processo de Injecção. 14
Figura 9: (a) Vaso em PLA; (b) Vaso em Amido; (c) Vaso em Pó de palha. 15
Figura 10: Estufa com vácuo. 19
Figura 11: Equipamento de Mistura tipo HAAKE. 20
Figura 12: (a) Prensa de pratos aquecidos; (b) Placa moldante 21
Figura 13 :Equipamento de compostagem (a) Equipamento idealizado, (b) Equipamento contruido. 22
Figura 14: Extração das amostras do composto. 23
Figura 15: Balança analítica 24
Figura 16: Preparação das Amostras para a analise por GPC. 25
Figura 17: Esquema do ensaio de flexão. 26
Figura 18: Kit de medição de densidade. 28
Figura 19: Representação esquemática do ensaio de reometria capilar. 29
Figura 20: Biocompósitos selecionados. 32
Figura 21: Embalagem Biodegradável para Aplicação na Agricultura, “Vaso Mãe”. 32
Figura 22: Legenda do molde. 33
Figura 23: Desenho 3D do molde para o processamento do “Vaso Mãe”. 34
Figura 24: Representação do sistema de alimentação. 35
Figura 25: Sistema de arrefecimento. 36
Figura 26: Sistema de extração. 36
Figura 27: Equipamento de bi-injeção. 37
Figura 28: Perda de massa do PLA. 40
Figura 29: Variação de massa do biocompósito de 90% PLA_10% Adubo inorgânico. 40
Figura 30: Decomposição das amostras de [a] PLA e [b] PLA_Adubo ao fim de 84 dias emcompostagem. 41

Figura 31: Perda de massa do biocompósito de 60% PLA_30% Fibras de Madeira_10% Adubo inorgânico. 42
Figura 32: Perda de massa do biocompósito de 60% PLA_30% Borras de Café_10% Adubo .. 42
Figura 33: Decomposição das amostras (a) PLA_Fibras de Madeira_Adubo e (b) PLA_Café_Adubo . 43
Figura 34: Perda de massa do biocompósito de 60%PLA_30%Fibras de Madeira_8% Adubo_2% de Expansor . 43
Figura 35: Decomposição das amostras PLA_Fibras de Madeira_Adubo Inorgânico_Expansor, após 84 dias em compostagem 44
Figura 36: Gráfico comparativo dos biocompósitos submetidos a 12 semanas em compostagem. 44
Figura 37: Tempo de retenção dos biocompósitos após a mistura 45
Figura 38: Tempos de retenção dos biocompósitos, antes e após Compostagem 47
Figura 39: Percentagem de biodegrabilidade dos biocompósitos atravéz do BOD. 48
Figura 40 : Ensaios reológicos 50
Figura 41: Módulo de Elasticidade á Flexão [MPa] 51
Figura 42: Tensão de Rotura á Flexão [MPa] 52
Figura 43: Tempo de enchimento da peça. 53
Figura 44: Contração volumétrica do material. 53
Figura 45: Pressão injeção 54
Figura 46: Força de fecho para o enchimento de uma moldação. 54

Índice de Tabelas

Tabela 1 : Composição mineral das borras de café. 10
Tabela 2: Propriedades PLA 3251D NaturalWorks. 17
Tabela 3: Formulações dos biocompósitos. 18
Tabela 4: Parametros para selecção da injectora. 37
Tabela 5: Densidades dos biocompósitos. 49
Tabela 6: Índice de fluidez dos biocompósitos. 49
Tabela 7: Condições inseridas no MoldFlow. 52

Capítulo 1

"O trabalho é, na maioria das vezes, pai do prazer." (Voltaire)

1. Introdução

1.1. Motivação

A conjuntura económica que neste momento atravessamos poderá certamente alicerçar-se, tal como indicam as mais recentes alterações políticas, no desenvolvimento da indústria agrícola, como forma de garantir a sustentabilidade das gerações futuras.

Os polímeros biodegradáveis têm origem em fontes renováveis como o milho, mandioca, celulose, quitina, entre outros [1]. São materiais de crescente interesse a nível ambiental, visto que são produzidos a partir de fontes renováveis, e a sua degradação ocorre num processo rápido e natural, concedendo-lhes o estatuto de materiais amigos do ambiente, ao contrário dos polímeros sintéticos, provenientes de fontes fósseis, que têm vindo a escassear, e, por outro lado, devido à sua baixa biodegradabilidade, estes representam um problema ambiental visto que irão ter um tempo de vida muito longo para aplicações que poderão ter um curto tempo de vida útil. A crescente quantidade de detritos plásticos que têm vindo a ser encontrados em zonas remotas do planeta, assim como a velocidade assustadora a que os aterros sanitários se enchem com estes materiais, são já motivo de preocupação, o que leva a um aumento dos estudos científicos com vista a melhorar propriedades dos materiais como processabilidade, resistência térmica, propriedades mecânicas, propriedades reológicas e taxa de degradação, tendo já originado o desenvolvimento de novos produtos com elevada sustentabilidade [2,3].

Este projeto, em suma, consiste no desenvolvimento de um biocompósito, que reúna as melhores especificações para a produção de um vaso biodegradável, constituído por uma matriz de PLA, com aditivos orgânicos e inorgânicos para, assim, se obter um biocompósito que favoreça de forma ativa o crescimento saudável da planta, tornando-o num produto atrativo e amigo do ambiente.

1.2. Tarefas e Sequência Experimentais

Preparação das Amostras;

- ✓ Seleção dos materiais,
- ✓ Formulação dos biocompósitos,
- ✓ Preparação das formulações num misturador,
- ✓ Processamento de placas por compressão,
- ✓ Determinação das densidades,
- ✓ Analise reológica,
- ✓ Propriedades mecânicas dos biocompósitos,

Desenvolvimento e construção de uma câmara para biodegradação de materiais;

- ✓ Elaboração de um desenho técnico em três dimensões (CAD),
- ✓ Aquisição dos materiais necessários,
- ✓ Construção do equipamento,

Compostagem das Amostras

Caracterização;

- ✓ Quantificação da perda de massa,
- ✓ Analise por GPC (Cromatografia de Permeação em Gel),
- ✓ Analise por CBO (Carência Bioquímica de Oxigénio),

Desenvolvimento de uma embalagem com aplicação na Agricultura;

- ✓ Desenho CAD do *design* da embalagem,
- ✓ Projeto Molde, (SolidWorks)
- ✓ Simulação do enchimento da embalagem com o PLA 3152D, (MoldFlow)

Capítulo 2

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.” (Albert Einstein)

2. Estado de Arte

A evolução do homem modificou o seu meio natural envolvente, desenvolvendo materiais, como os polímeros, que são amplamente utilizados nos dias atuais, melhorando a qualidade de vida da população. De acordo com Sardella & Mateus [4], os polímeros caracterizam-se como macromoléculas compostas por inúmeras unidades repetitivas chamadas, monómeros. De modo geral, os monómeros são unidades orgânicas que quando se ligam formam cadeias distintas, obtidas através de um processo conhecido como polimerização. Geralmente os monómeros são obtidos de fontes não - renováveis, principalmente do petróleo, adquirindo uma característica desfavorável ao idealizado para o desenvolvimento sustentável, Figura 1. Em oposição, pode-se obter monómeros através de fontes renováveis originando materiais capazes de se degradarem naturalmente, não contaminando a natureza e minimizando os impactos ambientais [4]. Geralmente estas unidades renováveis de carbono são derivadas de plantações como, por exemplo, da mandioca [5].

A decomposição nos polímeros biodegradáveis ocorre através das atividades enzimáticas de microrganismos, vírus, bactérias e outros seres biológicos, onde a decomposição é catalisada, diminuindo assim o seu tempo de vida no meio ambiente.

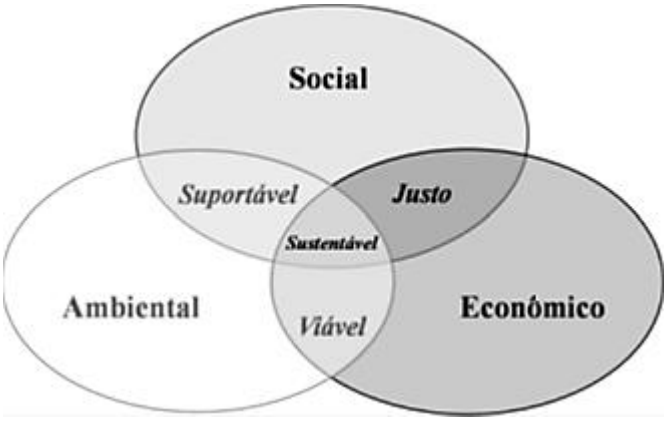


Figura 1: Esquema de um desenvolvimento sustentável. [4]

2.1. Biodegradação

A biodegradação, como já foi referido anteriormente, é um processo natural e complexo onde compostos orgânicos, pelo intermédio de mecanismos bioquímicos, são convertidos em compostos mineralizados, e então redistribuídos no meio ambiente, através do ciclo elementar, tal como o do carbono, nitrogénio e enxofre [6]. Em síntese, a biodegradação de um polímero é o processo intrínseco pelo qual os microrganismos e as suas enzimas o consomem como fonte de nutrientes, em condições normais de humidade, temperatura e pressão. Os polímeros naturais são os que têm biodegradação completa, hidrolisáveis por CO_2 e H_2O, ou por CH_4, e têm a possibilidade de formar um ciclo de vida fechado, como ilustrado na Figura 2 [7-9].
A biodegradabilidade não depende apenas da origem do polímero, mas também da sua estrutura química e das condições ambientais onde é colocado após o tempo de vida útil.

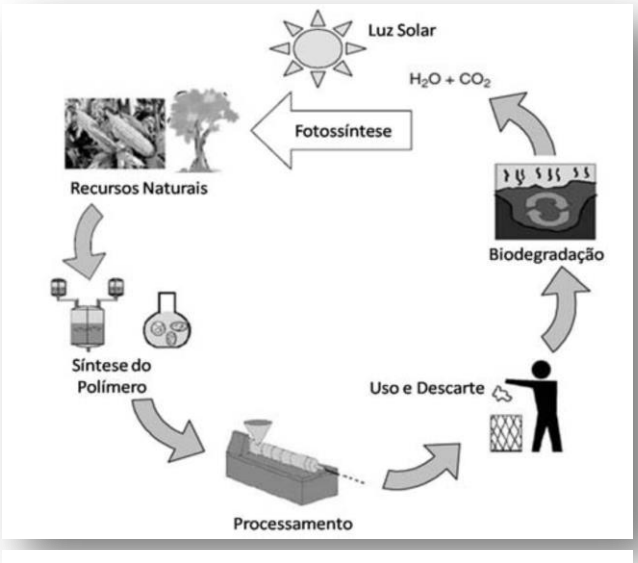


Figura 2 : Ciclo de vida ideal dos polímero biodegradáveis provenientes de fontes renováveis [8].

A biodegradabilidade de polímeros é certificada pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM), ou pela International Standards Organization (ISO), que definem plásticos degradáveis como aqueles que sofrem uma alteração significativa na estrutura química, devido às condições ambientais [10].

2.2. Compostagem

É um processo que controla a decomposição biológica e a transformação de materiais biodegradáveis numa substância semelhante ao húmus, chamado de composto: a decomposição do material biodegradável resulta na produção de dióxido de carbono, água, minerais e matéria orgânica estabilizada (húmus) Figura 3 [11]. Desta forma, polímeros compostáveis são aqueles que sofrem biodegradação durante a compostagem para ceder carbono ($CO_{2)}$, água, compostos inorgânicos e biomassa a uma taxa consistente, como outros materiais compostáveis já conhecidos, não deixando resíduos visíveis, distinguíveis ou tóxicos [12].
A norma EN13432 exige que 90 por cento de um material plástico compostável se fragmente em H_2O, CO_2, e biomassa, dentro de um período de seis meses.

A compostagem tem vindo a afirmar-se cada vez mais, como uma tecnologia de reciclagem, tratamento e valorização de resíduos orgânicos face à crescente produção de resíduos. Isso passará pela obtenção de biocompósito capaz de converter um produto, numa matéria que não trará prejuízo para os solos e plantas [13].



Figura 3 : Húmus

2.3. Compósitos

Os compósitos apresentam um grande número de vantagens uma vez que combinam propriedades de dois ou mais materiais. Estes interatuam através de ligações químicas ou físico-químicas, em que o material que dá coesão estrutural é designado por matriz e o restante é designado por reforços. No final possibilita a obtenção de um produto com melhores propriedades e uma grande variedade de aplicações. As propriedades mecânicas são fortemente influenciadas por diversas variáveis, que pode a percentagem em volume de fibras, comprimento, orientação e qualidade da adesão, fibra à matriz, num biocompósito as propriedades mecânicas acabam por não ser o parâmetro fundamental, mas sim a capacidade de ser um material funcional e ecológico.

2.4. *Polímeros Biodegradáveis*

2.4.1. Amido

O amido é o polímero biodegradável mais abundante no mundo após a celulose, podendo ser extraído comercialmente de várias fontes, como de cereais (milho, trigo, arroz, aveia, sorgo), tubérculos (batata), raízes (mandioca, inhame) e leguminosas (grão-de-bico, soja, lentilha, feijão) [14-16].

O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais, e está armazenado sob a forma de grânulos, que apresentam um certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um carácter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% [17].

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α-(1→4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina é um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α-(1→ 4) e ramificações em α-(1→ 6).

As variações nas proporções entre estes componentes, nas suas estruturas e propriedades podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes [18].

2.4.2. Poli (ácido láctico)

O poli(ácido láctico) (PLA) é geralmente obtida a partir de policondensação de ácido D- ou L-láctico, ou a partir de polimerização de abertura de anel de lactídeo, neste processo obtém-se polímeros de grande massa molecular. O ácido D- ou L-láctico é obtido através da despolimerização controlada do monómero ácido láctico, resultante da fermentação da matéria-prima do açúcar, milho, cuja fórmula estrutural da unidade de repetição mostrada na Figura 4. Este material, para além de ser reciclável, é versátil e compostável. As propriedades do PLA podem variar consideravelmente, podendo ser semicristalino ou amorfo, dependendo da quantidade de poli(L-ácido láctico) e poli(D-ácido láctico). Estudos demonstram que quando o PLA possui menos de 6% de D – ácido láctico o material comporta-se como um semicristalino e, quando esta percentagem é aumentada, apresenta um carácter amorfo [19, 3].

O PLA é um polímero hidrofóbico, devido à presença de grupos-CH3 laterais, que temperatura de transição vítrea típica é 63,8 °C [20].

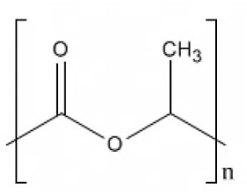


Figura 4 : Fórmula estrutural da unidade de repetição do PLA.

2.4.3. Policaprolactona

Policaprolactona (PCL) é um polímero semi-cristalino linear é obtido a partir da polimerização de abertura de anel de ε-caprolactona na presença de octoato de estanho catalisador [21]. O PCL é solúvel numa grande variedade de solventes. A sua temperatura de transição vítrea é baixo, cerca de -60 ° C, e o seu ponto de fusão é de 65 ° C. Também se carateriza por ser um material semi-rígido, à temperatura ambiente, tendo um módulo de elasticidade no intervalo do polietileno de baixa densidade e do polietileno de alta densidade, uma tensão baixa resistência de 23 MPa e um alongamento mais de 700% [22].

2.5. Aditivos

2.5.1. Borras de café

A produção mundial de café chega a ser superior a 105 milhões de toneladas por ano [23]. Contudo, a grande produção e consumo de café originam uma enorme quantidade de resíduos, nas quais se inclui a borras de café que poderiam ser utilizadas como fertilizantes orgânicos. Porque são um resíduos orgânicos sem valor comercial mas que pode ser valorizados evitando a sua deposição em aterro, *Arruda* verificou as potencialidades das borras de café para valorização agrícola [24].

Na tabela 1 abaixo representada encontra-se a composição mineral das borras de café.

Tabela 1 : Composição mineral das borras de café.

Parâmetros	Concentração (%)
Matéria Orgânica	90,46
Carbono/Azoto (C/N)	22/1
Azoto	2,30
Fósforo	0,15
Potássio	0,35
Cálcio	0,08
Magnésio	0,13
Alumínio	0,03
Ferro	0,01

2.5.2. Fibras de madeira

Compósitos de matriz polimérica sintética, reforçados com fibras de madeira foram conhecidos desde a aplicação pioneira da Rolls-Royce de 1916, atualmente há um interesse renovado, sem dúvida, pela necessidade de desenvolvimento de novos materiais assentes em princípios de sustentabilidade.

As fibras madeira Figura 5, são constituídas basicamente por celulose e hemicelulose, com moléculas unidas umas às outras por lignina. A temperatura de degradação dos materiais lignocelulósicos, situada entre os 200ºC e os 220ºC. Porém, e devido à sua característica polar, os materiais lignocelulósicos não dispersam facilmente no meio da matriz polimérica apolar.

Está disponível comercialmente, sendo apresentado em classes de tamanho de partícula, tais como, 50-100µm, 100-200µm, 200-450µm e 250-700µm. Apresenta um conteúdo de humidade da ordem dos 8%, uma densidade de 0,1-0,3g/cm3. [25-27]



Figura 5 : Fibras de madeira

2.5.3. Adubo Inorgânico

Os adubos são materiais inorgânicos que são utilizados para a fertilização de plantas (Figura 6), os quais têm constituintes muito benéficos para um melhor desenvolvimento das mesmas. Por isso mesmo será colocada uma percentagem do mesmo na matriz polimérica, para assim ocorrer uma libertação progressiva dos constituintes do adubo. Posteriormente será verificado o efeito que o adubo terá na taxa de decomposição das misturas. Não se encontra disponível na literatura informação sobre a utilização deste tipo de aditivos inorgânicos na composição de embalagens agrícolas, mas espera-se com isto desenvolver então um novo conceito de materiais, para este sector.



Figura 6: Adubo inorgânico

Composição do adubo em estudo: 12-12-17s (+2MgO+6S+B+Zn)

- 12 % de Azoto (N)
  - 6,5% de Azoto (N) Amoniacal
  - 5,5% de Azoto (N) Nítrico
- 12% de Pentóxido de Fósforo (P_2O_5)
  - Solúvel em Citrato de Amónio neutro em água
  - 6% de (P_2O_5) solúvel em água
- 17% de Óxido de Potássio (K_2O)
  - Procedente de sulfato e solúvel em água
- 2% de Óxido de Magnésio (MgO)
  - 6% de Trióxido de Enxofre (SO_3)
  - Solúvel em água
- 0.02% de Boro (B)
- 0.01% Zinco (Zn)

2.5.4. Agente expansor

O agente químico que será utilizado na matriz polimérica biodegradável é o Azodicarbonamida,97% da Acrös. Originando assim uma estrutura celular devido ao gás gerado pelo agente expansor que é disperso na matriz do fundido, para posteriormente serem analisadas no processo de compostagem, verificando assim se o processo de compostagem é acelerado com uma estrutura celular.

O agente expansor químico é originado pela reação entre a hidrazina e ureia, resulta a hidrazodicarbonamida que após oxidação com dicromato, nitratos, dióxido de nitrogéneo ou clorina, dá origem à azodicarbonamida (Figura 7) [28].

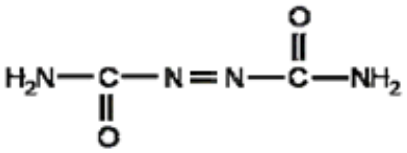


Figura 7 : Estrutura química da azodicarbonamida.

Os produtos de decomposição típicos são (percentagens mássicas):

I. 33% (gasosa)
   - 62% (N_2)
   - 35% (CO)
   - 3% (NH_3 e CO_2)

II. 67% (resíduos sólidos)

A temperatura de decomposição varia entre os 195-216ºC, mas por adição de ativadores como o cádmio ou o zinco, estes valores podem ser reduzidos para cerca dos 150ºC [29].

2.6. Processo de injeção

A moldação por injeção (Figura 8) é um dos principais processos de transformação de polímeros, sendo um dos que se reveste de maior importância económica. O seu sucesso deve-se, sobretudo, à diversidade e complexidade das formas que se podem moldar, à possibilidade de obter excelentes acabamentos superficiais, à facilidade de automatização do processo e garantia de produção de peças com apertadas tolerâncias dimensionais. A primeira tentativa de moldar por injeção um material plástico data da segunda metade do século passado quando, em 1872 nos Estados Unidos, foi patenteada a primeira máquina, especificamente para o uso com nitrato de celulose. No entanto, a evolução da moldação por injeção foi muito lenta até aos anos 30, tendo por altura da 2.ª Grande Guerra sofrido uma grande expansão, devido ao aparecimento de uma gama bastante extensa de termoplásticos a preços competitivos, e a uma aposta muito forte por parte do mercado neste tipo de tecnologia [30, 31].

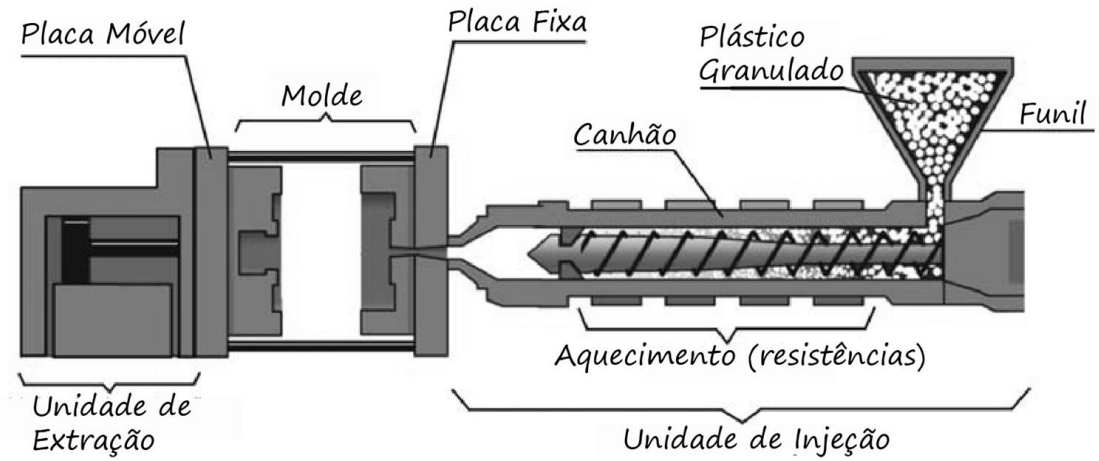


Figura 8 : Esquema ilustrativo do processo de Injecção.

2.7. Mercado existente

No mercado nacional poucos são os produtos que podem ser encontrados com a definição de vaso biodegradável. Os que são encontrados, estão no mercado brasileiro, visto que é uma potência em grande crescimento, e têm vindo a apostar em diversos produtos biodegradáveis.
No mercado europeu, ano pós ano também têm vindo a aumentar o consumo de polímeros biodegradáveis, mas na indústria agrícola existe pouca diversidade a nível de vasos biodegradáveis, o que deveria ser mudado, porque os vasos que são produzidos são em Polipropileno (PP), que é um polímero sintético.

Com o progressivo aumento de consumo dos polímeros biodegradáveis, o seu preço têm vindo a diminuir, o que os torna em materiais de crescente interesse.
O vaso biodegradável ainda é um produto recente, logo não há muito conhecimento da população em geral, das vantagens deste tipo de produto. Os vasos biodegradáveis atualmente comercializados (Figura 9) são: em (A) PLA [32], (B) Amido [33] e (C) Pó de palha que certamente não será o único material constituinte destes tipos de produtos [34-35]. Mas na literatura não se têm acesso às formulações ou mesmo às propriedades destes produtos.



(a)



(b)



(c)

Figura 9: (a) Vaso em PLA; (b) Vaso em Amido; (c) Vaso em Pó de palha.

Capítulo 3

“ Fazer vinte vezes, recomeçar a obra, poli-la constantemente, poli-la sem descanso.” (Nicolas Boileau)

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados para a realização deste estudo, assim como as técnicas e procedimentos para a caracterização dos biocompósitos.

3.1. Materiais:

Tendo em conta diversos fatores foi selecionado o PLA 3251D NaturalWorks, por ser o polímero com as melhores características para ser a matriz para a realização dos biocompósitos (Tabela 2). A maioria dos polímeros compostáveis pertencem à família do poliéster, incluindo o ácido polilático (PLA), que é manufaturado e fornecido pela NatureWorks LLC (EUA), o PLA é produzido a partir da polimerização do ácido lático. É também conhecido como polilactídeo. O PLA é um polímero biodegradável muito usado pela indústria e é alvo de diversos estudos técnico-científicos.

Após a seleção da matriz polimérica foram analisados diversos aditivos orgânicos e inorgânicos que poderiam ser incorporados na formulação para assim se obter um compósito que favorecesse o crescimento da planta. Após uma pesquisa científica foram escolhidos os aditivos que melhor se adequavam á formulação sendo eles, as fibras de madeira, as borras de café e adubos inorgânicos, também será realizada uma formulação no qual será utilizado agente expansor, para que assim seja possível obter uma estrutura celular para verificar a atuação do microrganismos a este tipo de estrutura.

Tabela 2: Propriedades PLA 3251D NaturalWorks.

Propriedades Físicas		**Método ASTM**
Densidade	1.24	D792
Viscosidade Relativa	2.5	
Temperatura de Fusão Cristalina (ºC)	160-170	D3418
Temperatura transição Vítrea (ºC)	55-65	D3418
Propriedades Mecânicas		
Tensão cedência (MPa)	62	D638
Deformação cedência (%)	3.5	D638
Resistência Impacto Izod (J/m)	16	D256

3.2. Preparação dos biocompósitos

Com os conhecimentos adquiridos passou-se para a fase de preparação de diversos biocompósitos, com diferentes percentagens de aditivos orgânicos e inorgânicos com uma matriz biodegradável, para assim obter um biocompósito que favoreça um melhor desenvolvimento das plantas.

Na tabela 3 estão descritas as formulações dos biocompósitos analisados, estas formulações originam um material que cada um dos constituintes tem diferentes custos e propriedades, de modo a obter um biocompósito com propriedades/custo ideal para embalagens biodegradáveis com aplicação na agricultura. Numa fase inicial a embalagem terá a função de facilitar a plantação e o transporte, e numa fase posterior com a sua decomposição irá contribuir de forma ativa para o crescimento da planta, sem que seja uma embalagem prejudicial para o meio ambiente.

A preparação dos vários compósitos foi realizada num misturador de modo a obter uma mistura homogênea entre a matriz e os aditivos/cargas.

Tabela 3: Formulações dos biocompósitos.

Amostra	*PLA [%]*	*Fibras de Madeira [%]*	*Borras de Café [%]*	*Adubo Inorgânico [%]*	*Agente Expansor [%]*
A1	100	0	0	0	0
A2	60	0	30	10	0
A3	60	30	0	10	0
A4	60	30	0	8	2
A5	90	0	0	10	0

3.3. Secagem dos materiais

Antes de se iniciar a mistura dos materiais, foi necessário seca-los devido a serem materiais higroscópicos. Para tal colocou-se o material numa estufa com vácuo (Figura 10) à temperatura de 80ºC durante 6 horas. Este passo é imprescindível para se retirar a humidade presente, de modo a que não ocorram anomalias e defeitos no processamento deste, como por exemplo a sua degradação ou aparecimento de bolhas de ar. O mesmo procedimento também foi usado em todas as amostras analisadas, porque devido a elas estarem sujeitas a condições agressivas de temperatura e humidade, é extremamente necessário retirar toda a humidade existente nas amostras para assim não ocorrer erros na análise das mesmas.



Figura 10: Estufa com vácuo.

3.4. Procedimento da Mistura

Após a escolha dos materiais foram colocados numa estufa a vácuo ser retirada toda a humidade existente nos materiais, e assim garantir que a humidade não afetaria as propriedades do compósito final. No fim da secagem o material foi colocado no misturador tipo Haake (Figura 11) de acordo com a formulação realizada de modo a obter um biocompósito homogéneo em termos de composição.

As condições de processamento são as seguintes:

- ✓ Densidade média da mistura 1.1g/cm3;
- ✓ Quantidade de massa a colocar no reservatório.

Massa = 1.1 * 69 (massa max.) *0.7 (coeficiente de segurança) = 53.13 g

- ✓ Temperatura de 190ºC;
- ✓ Tempo de mistura 13min;
- ✓ Velocidade de rotação de 80rpm;

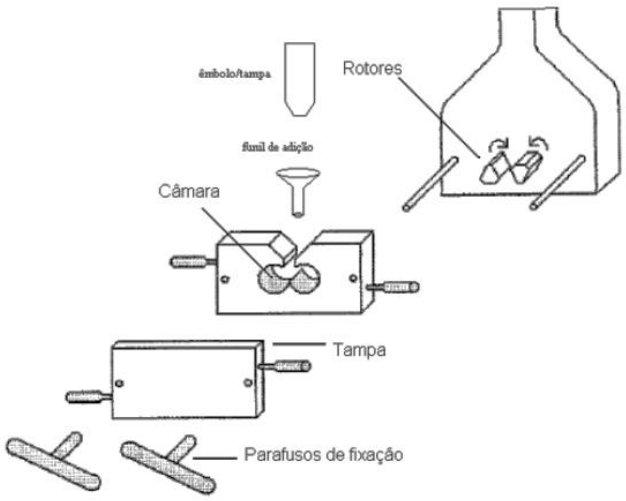


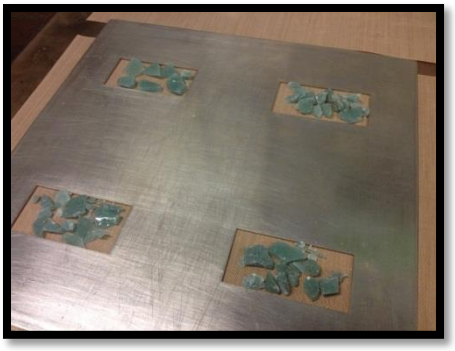
Figura 11: Equipamento de Mistura tipo HAAKE.

3.5. Preparação de amostras dos diversos biocompósitos (placas retangulares) por moldação por compressão

Para a moldação por compressão das amostras foi utilizada uma prensa de pratos aquecidos e uma placa moldante (Figura 12), que confere a mesma forma geométrica às 4 amostras produzidas em cada ciclo, e assim desta forma obtém-se um ponto de referência para a posterior caracterização dos biocompósitos formulados, as dimensões das mesmas são, 5 x 2,5 cm de comprimento e largura e 1mm de espessura. O procedimento para a obtenção de amostras com as mesmas propriedades foi a colocação dos pratos a uma temperatura de 190ºC e 1,7 g de material preparado anteriormente no misturador em cada cavidade, posteriormente foi colocada a placa moldante na prensa e submetida a 20 toneladas durante 15min, para que assim, com a pressão e temperatura, o material possa adquirir a forma pretendida. Por fim foi efetuado o arrefecimento da moldação até aos 50ºC, temperatura em que as amostras já podem ser extraídas. De cada formulação foram processadas 30 placas para posteriormente serem caracterizadas.



(a)



(b)

Figura 12: (a) Prensa de pratos aquecidos; (b) Placa moldante.

3.6. Conceção e construção de um equipamento para a realização dos ensaios de compostagem

Um dos grandes objetivos deste projeto é avaliar a biodegradabilidade dos materiais biocompósitos em estudo, para isso foi idealizado um equipamento para a realização do ensaio de compostagem em condições aceleradas. Tendo em conta os equipamentos utilizados em estudos científicos para induzir a decomposição natural dos materiais, foi idealizado um equipamento recorrendo ao programa de representação gráfica (SolidWorks). Posteriormente foi artesanalmente construído o equipamento idealizado, tendo o apoio de empresas, como a Painel 2000, com o painel sanduiche que foi utilizado para as paredes e tampa da caixa, sendo este um painel térmico, para que assim as perdas de temperatura fossem menores, reduzindo significativamente o consumo de energia, também a Perfil Norte contribuiu com as cantoneiras e parafusos para fixação dos painéis. Na parte inferior, foi colocada uma chapa condutora fornecida pela Serralharia Artur. Por fim, para o sistema de aquecimento, foram adquiridas duas resistências e um controlador de temperatura. Desta forma foi desenvolvido e construído um equipamento para a realização de ensaios acelerados de compostagem de materiais poliméricos biodegradáveis, em condições de temperatura, humidade e microrganismos (Figura 13).



(a) **(b)**

Figura 13 :Equipamento de compostagem (a) Equipamento idealizado, (b) Equipamento contruido.

3.7. Caracterização da biodegradabilidade dos biocompósitos

3.7.1. Compostagem

Para caracterizar as amostras em relação a percentagem de decomposição, foram colocadas no equipamento de compostagem idealizado para garantir as melhores condições para que ocorra biodegradação acelerada devido às condições agressivas de temperatura, humidade e de microrganismos presentes no composto elaborado em laboratório com a mistura de diversos materiais como substrato vegetal, lamas ativadas fornecidas pela Etar Águas do Noroeste, entre outras matérias orgânicas.

Posteriormente esse composto foi colocado no equipamento de 150 cm^2 que tem um controlo para assegurar que o meio está a uma temperatura de ±40ºC e a uma humidade relativa próxima dos 50-60%, e desta forma pode-se assegurar o desenvolvimento dos microrganismos que vão ser os principais responsáveis pela desintegração dos biocompósitos em estudo.

Para determinar o tempo necessário para a decomposição dos biocompósitos formulados, foi colocada a matriz de base e os 4 compósitos formulados no equipamento de compostagem, cada um deles terá 20 amostras, o que dará um total de 100 amostras em análise.

Após a colocação de 100 amostras no composto, foram retidas (Figura 14) 5 amostras de cada material de 3 em 3 semanas durante um período de 3 meses.

Depois de retiradas foram analisadas para a quantificação da massa das amostras. Para isso foram realizados dois ensaios que são a diferença de massa e (GPC), sendo assim desta forma possível quantificar de uma forma clara a variação da massa molecular das amostras, quando sujeitas a condições propícias para a sua degradação.



Figura 14: Extração das amostras do composto.

3.7.2. Biodegradabilidade

A Norma Internacional ISO 14851 (1999) é especialmente concebida para determinar a biodegradabilidade aeróbia dos materiais poliméricos, incluindo os aditivos de formulação.
No teste o material é exposto em condições de laboratório num meio aquoso a uma inoculação com uma grande variedade de microrganismo (lamas ativadas). De acordo com o procedimento de teste de lamas ativadas são recolhidas a partir de uma estação de tratamento de águas residuais. A duração do ensaio é quatro semanas em testes-padrão de biodegradação.
A norma ISO 14851 (1999) descreve o método de determinação da carência bioquímica de oxigénio (CBO), em um respirómetro fechado. O ensaio é a mistura do material de teste num meio inorgânico, inoculo, e agitado.
O dióxido de carbono libertado (CO_2) é medido através de um dispositivo na cabeça dos frascos de ensaio. E depois calculada a taxa de biodegradabilidade.

3.8. Quantificação de massa

3.8.1. Variação de massa

Este ensaio é realizado utilizando de uma balança analítica (Figura 15) na qual é possível quantificar a perda de massa de uma amostra, com a diferença da massa inicial e da massa final da mesma. Deste modo o procedimento para este tipo de ensaio foi verificar o valor da massa da amostra antes de ser colocada na caixa de compostagem e ao fim de um período de tempo pré-determinado essa amostra foi retirada, e verificada a perda de massa, sendo assim com essa diferença possível determinar a percentagem de decomposição, de cada amostra. Devido as amostras estarem sujeitas a condições agressivas de humidade, foi necessário colocar numa estufa a vácuo a 80ºC durante 6 horas, para retirar toda a humidade da amostra, antes verificar a massa das mesmas.



Figura 15: Balança analítica .

3.8.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel, também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho, é um método de caracterização que permite analisar a distribuição de massa molecular através de uma curva de calibração. O perfil da curva de eluição é determinado pela distribuição de massa molecular do polímero em estudo. A realização deste ensaio permitira verificar a distribuição de massas moleculares e assim quantificar a cisão das cadeias moleculares, da matriz de PLA com a adição do adubo inorgânico, borras de café e das fibras de madeira com e sem expansor. No fim dos biocompósitos serem sujeito a condições agressivas de temperatura, humidade e microrganismos também foi analisada a distribuição de massa molecular, a fim de verificar a decomposição dos biocompósitos depois de submetidos ao ensaio de compostagem.

As soluções foram preparadas em THF e pré-filtradas através de um filtro de disco (hidrofóbico politetrafluoroetileno, de 0,45 μm de tamanho de poro) antes da injeção (Figura 16). O Waters Alliance GPC, modelo 2695, equipado com 3 colunas PL gel MIXED-B (diâmetro interno = 7,5 mm, comprimento = 30 mm e tamanho de partícula = 10 μm). THF é o diluente que é injetado a 1 mL / min, e as temperaturas foram 25ºC no injetor e 35 º C e no detetor.



Figura 16: Preparação das Amostras para a analise por GPC.

3.9. Técnicas de Caracterização

3.9.1. Caracterização mecânica

Para a caracterização mecânica dos biocompósitos em estudo foi realizado o ensaio de flexão em três pontos de acordo com a norma ASTM D790-03 no equipamento de ensaios mecânicos Instron 4505. O ensaio consiste na colocação de um provete retangular (dimensões 5cm*2,5cm*1mm) apoiado em dois suportes ajustáveis que no ensaio se encontravam a 35mm de distância, de forma a permitir que o provete seja carregado à flexão por aplicação de uma força no ponto medio entre os suportes (Figura 17). A força exercida em cada instante é medida por uma célula de carga com capacidade de 1KN que se desloca a uma velocidade de 2mm/min. Os ensaios foram realizados a 18ºC de temperatura com uma humidade relativa de 45%.

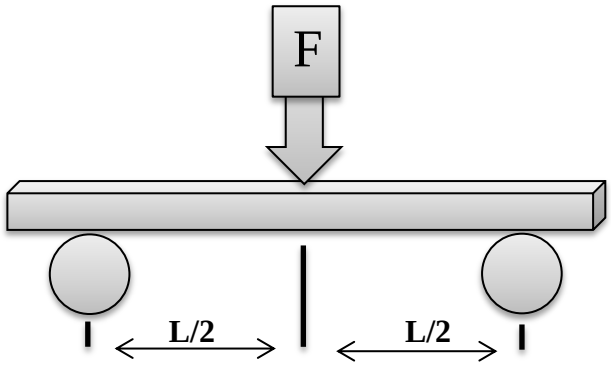


Figura 17: Esquema do ensaio de flexão.

Procedimento do cálculo para determinação das propriedades mecânicas:

Considerando que as tensões normais se distribuem linearmente ao longo da espessura do provete, a face superior esta sujeita à compressão e a inferior a tração, o valor máximo de tensão é determinado através de:

$$\sigma = \frac{3FL}{2lh^2}$$

Equação 1: Tensão

Onde,

F – é a força transversal aplicada,

L – distância entre apoios,

l – largura do provete,

h – espessura do provete,

Assim para calcular a tensão de rotura, basta considerar-se a geometria do provete e substituir Força na equação anterior, pelo valor máximo de força registado durante o ensaio.

A deformação na superfície do provete pode ser calculada através da equação:

$$\varepsilon = \frac{6D_m h}{L^2}$$

Equação 2: Deformação

Onde,

D_m - flecha no meio do provete,

Sendo o módulo de elasticidade calculada através da equação:

$$E = \frac{L^3 m_d}{4lh^3}$$

Equação 3: Módulo de Elasticidade

Onde,

m_d – declive da curva tensão vs. flexão na zona inicial do ensaio.

Deste modo é possível quantificar as propriedades mecânicas dos biocompósitos, para que assim fosse possível a comparação com as propriedades mecânicas da matriz de base e os biocompósitos formulados, e assim verificar a alteração dessas mesmas propriedades com a adição de cargas orgânicas e inorgânicas.

3.9.2. Caracterização Fisica

3.9.2.1. Densidade

A determinação da densidade é usada em muitas áreas para caracterizar determinadas propriedades de um produto ou material. A determinação da densidade é realizada segundo o princípio de Arquimedes (método de flutuação), que diz que um corpo imerso em um líquido aparentemente perde peso em quantidade igual ao peso do líquido que desloca. Esse método permite a determinação da densidade de substâncias sólidas. A densidade absoluta é definida como a quantidade de massa em uma unidade de volume. Através de o kit e uma balança analítica representado na Figura 18, será determinada as densidades dos biocompósitos.

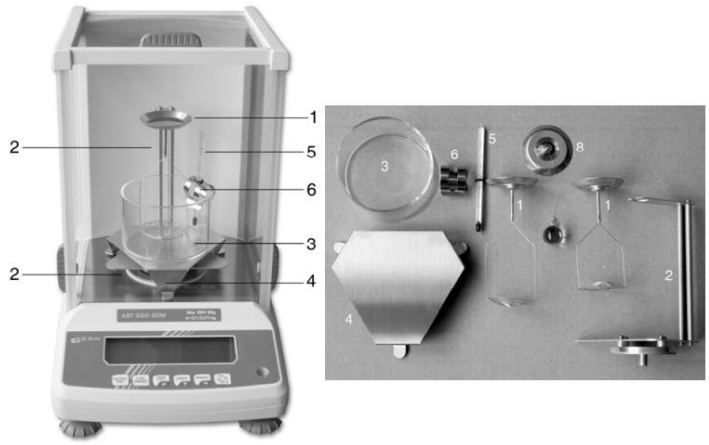


Figura 18: Kit de medição de densidade.

3.9.2.2. Índice de Fluidez

A medição do Índice de Fluidez (MFI) dá informação sobre a facilidade com que flui um polímero fundido. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos através de uma fieira com um diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré-definida, a uma dada temperatura. Trata-se de um método normalizado, e as normas correspondentes são: ASTM D1238 (Americana) e ISO 1133 (Europeia). É geralmente utilizado para classificar os polímeros em termos de peso molecular. O resultado experimental deste teste é influenciado pelas propriedades físicas e estruturais do polímero, bem como pelas condições de ensaio.

Desta forma o conhecimento do MFI de um polímero é parâmetro importante para prever a viscosidade e desta forma identificar o tipo de processamento mais adequado, porque se polímero tiver um MFI elevado é mais apropriado para a moldação por injeção, e se o MFI for baixo já é um polímero mais apropriado para processos de extrusão.

Para a realização do ensaio foi utilizada uma fieira de 2.09mm e uma carga de 2,16Kg, com o reservatório a uma temperatura de 190ºC. Como é um material muito fluido o tempo de corte foi de 10 segundos, e desta forma foi seguido o procedimento da ficha técnica da matriz de base (PLA 3251D).

3.9.3. Caracterização Reologica

3.9.3.1. Reometria Capilar

Reometria é um campo da reologia responsável pela medição experimental de grandezas físicas essenciais na caracterização dos fluidos, tais como a taxa de deformação, a viscosidade e diferenças de tensões normais. Os ensaios reológicos medem a variação no tempo da tensão e da deformação de um material. De acordo com a cinemática do fluido, a reometria subdivide-se em dois ramos. A reometria de corte e a reometria extensional e consequentemente existem reómetros de corte e os reómetros extensionais. Para o estudo em questão abordar-se-á apenas a reometria capilar que é classificada como reometria de corte.
A reometria capilar é a técnica mais eficaz na análise reológica de materiais poliméricos sob elevadas taxas de corte, uma vez que, os polímeros se encontram sob estas condições aquando as diferentes etapas de processamento.

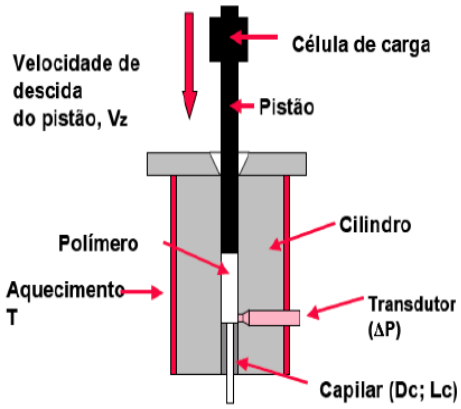


Figura 19: Representação esquemática do ensaio de reometria capilar.

Após o prévio aquecimento do reómetro, o polímero fundido é forçado a passar através da fieira aquando o deslocamento vertical do pistão (Figura 19). Para obtenção da curva de fluxo é necessário a realização de duas correções a Correção de Bagley (Equação 6) e de Correção de Rabinowitsch (Equação 7).

$$\Delta Pcapilar = \Delta total - \Delta entrada$$

Equação 6- Correction of Bagley.

$$\gamma_R = \frac{4\times Q}{\pi\times R^3}\left(\frac{3n+1}{4n}\right)$$

Equação 7 - Correção Rabinowitsch.

3.9.4. Simulação

As técnicas de simulação disponíveis são uma ferramenta muito importante para o desenvolvimento de novos produtos com base numa matriz termoplástica. Com as capacidades dos sistemas CAE podem-se otimizar o projeto de peças e correspondentes moldes e condições de processamento, através de simulações apropriadas a cada uma das atividades associadas á modelação do processo.

O Autodesk Simulation Moldflow é um software de análise que permite simular as fases de enchimento, compactação e arrefecimento de uma peça durante a injeção, de forma a prever o comportamento do fluxo de um polímero, para que seja possível otimizar a qualidade e fabrico do mesmo. Este proporciona a possibilidade da simulação do processamento, utilizando diferentes materiais, geometrias, condições de processamento antes de avançar com o projeto final. Desta forma evita-se maiores custos e atrasos, que frequentemente ocorrem durante as fases de otimização e fabrico de um produto.

Capítulo 4

"O prazer no trabalho aperfeiçoa a obra." ***Aristóteles***

4. Projeto da Embalagem

Com os compósitos selecionados (Figura 20), foi idealizada uma embalagem para aplicação no setor agrícola que terá como conceito "*Vaso Mãe*", este vaso será essencialmente destinado à geminação e transplantação de plantas. Assim, será criado um novo conceito, que passará pela utilização do vaso como parte integral da planta em desenvolvimento. Este irá acompanhar a geminação e posterior transplantação contribuindo de forma ativa no crescimento da mesma.

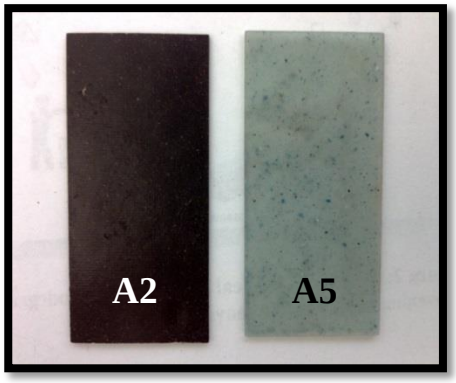


Figura 20: Biocompósitos selecionados.

Posteriormente projetou-se a embalagem, Figura 21, recorrendo a um software de CAD 3D, nomeadamente o SolidWorks. O vaso é composto por duas partes, uma interior e outra exterior, sendo a parte interior composta por PLA_Borras de Café _Adubo Inorgânico (A2) e a parte exterior composta por PLA_Adubo Inorgânico (A5), obtendo assim uma combinação ideal para o desenvolvimento de plantas. Finalmente, foi projetado um molde para a produção do vaso, obtendo-se assim no final uma embalagem apelativa, que pode ser facilmente absorvida como um futuro projeto a prosseguir na indústria.

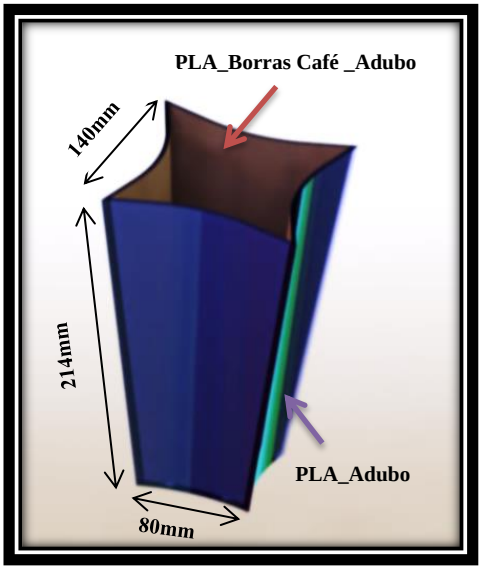
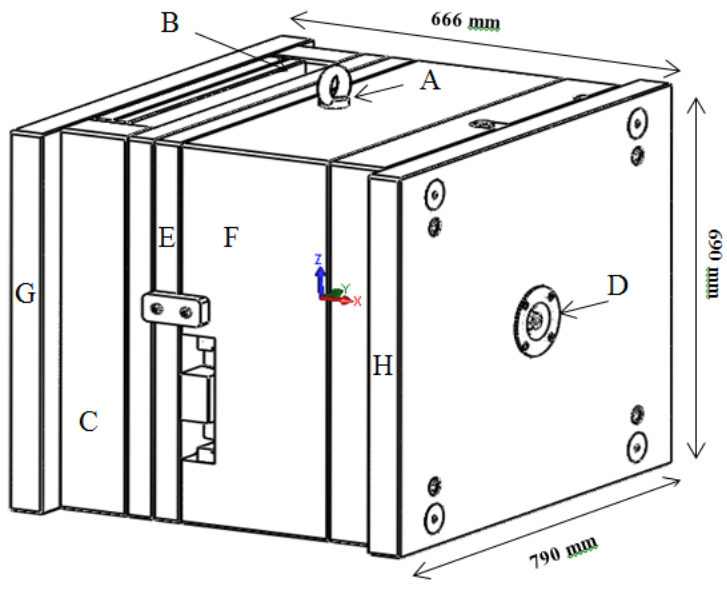


Figura 21: Embalagem Biodegradável para Aplicação na Agricultura, "Vaso Mãe".

4.1. Projeto do Molde

Para a realização do "Vaso Mãe" foi desenvolvido um molde para reproduzir eficazmente a geometria pretendida, ou seja, deve definir o volume da peça assegurando a reprodutibilidade de ciclo para ciclo. A projeção deste molde possibilita o enchimento, o arrefecimento e posterior extração da peça. Para produção do vaso foi selecionado um molde de duas placas, com a estrutura representada na Figura 22. O molde projetado inclui dois tipos de movimentos, o primeiro movimento está relacionado com a máquina que alberga um prato rotativo, para possibilitar a injeção do segundo material. O segundo movimento, deve-se á inscrição das letras BIO na face lateral do vaso, efetuado com o auxílio de duas gavetas, que após a abertura do molde, abrem e permitem que as peças sejam extraídas.



A- Olhal
B- Placas Extratoras
C- Calços
D- Anel de Centragem
E- Placa Moldante (Parte Móvel)
F- Placa Moldante (Parte Fixa)
G- Placa de Aperto (Parte Móvel)
H- Placa de Aperto (Parte Fixa)

Figura 22: Legenda do molde.

4.1.1. Descrição dos elementos constituintes do molde

A Figura 23 representa o molde do vaso que é constituído por diversos constituintes selecionados através do catálogo da Hasco, que em conjunto formam uma estrutura funcional. O sistema de guiamento, possibilita a abertura e fecho do molde de forma correta, dois sistemas de alimentação, para possibilitar a injeção dos dois materiais, sistema de controlo de temperatura, que garante a uniformidade de temperatura por todo molde de ciclo para ciclo e por fim o sistema de extração, que é responsável pela correta extração da moldação injetada.

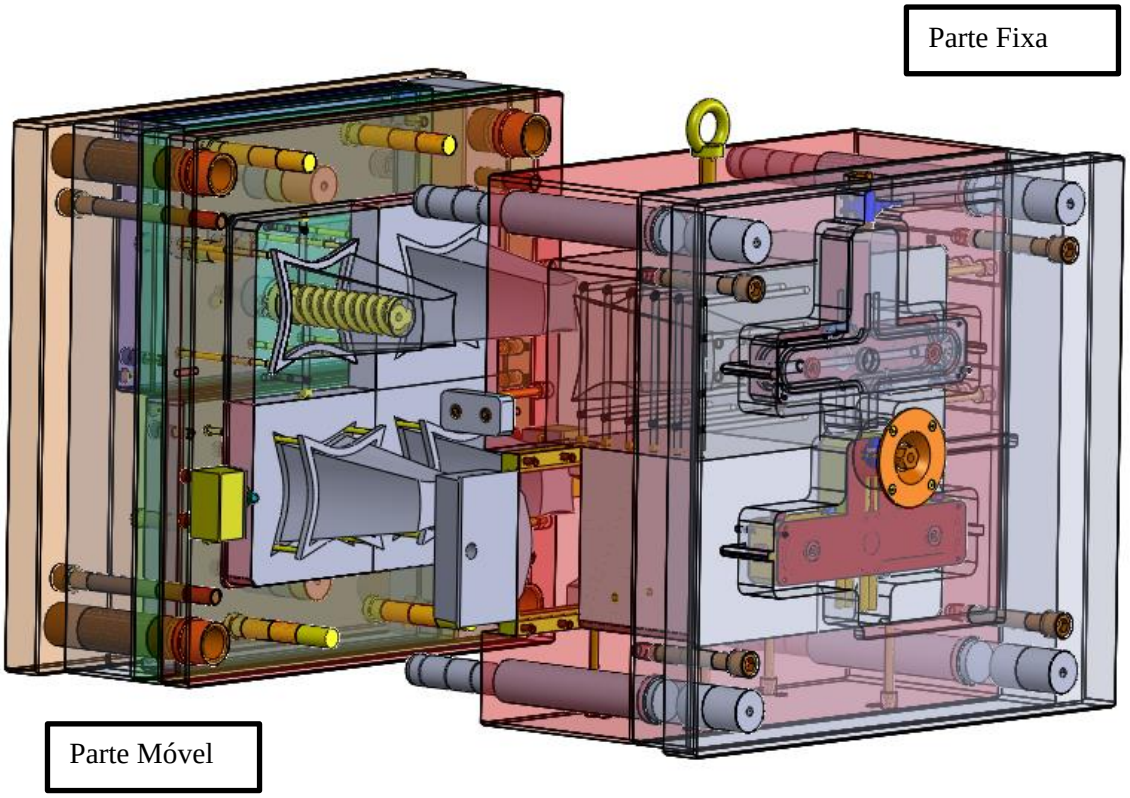


Figura 23: Desenho 3D do molde para o processamento do "Vaso Mãe".

4.1.2. Sistema de alimentação bi-injeção.

Sendo o vaso constituído por dois tipos de materiais diferentes, bi-injeção, é necessário que a máquina de injeção tenha duas unidades acopladas, uma horizontal e outra vertical, capazes de injetar os dois materiais. Tendo em conta a massa necessária para encher cada uma das moldações, selecionou-se no catálogo da HASCO o conjunto do sistema de alimentação, capaz do correto enchimento das peças finais. O sistema de alimentação selecionado é composto por dois distribuidores, em que cada um possui dois bicos quentes. A Figura 24 representa todo o sistema de alimentação desenvolvido para o enchimento dos quatro vasos.

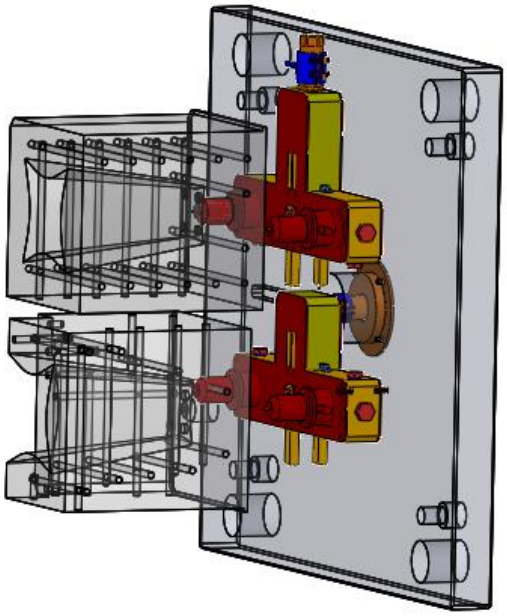


Figura 24: Representação do sistema de alimentação.

4.1.3. Sistema de arrefecimento.

Na Figura 25 observa-se o sistema de arrefecimento realizado, sendo possível verificar que do lado das cavidades elaborou-se um sistema de refrigeração com linhas de água colocadas em degrau ao longo de toda a cavidade, já para a refrigeração do lado das buchas, optou-se por uma solução construtiva diferente com a colocação de uma espiral em cada uma das buchas.

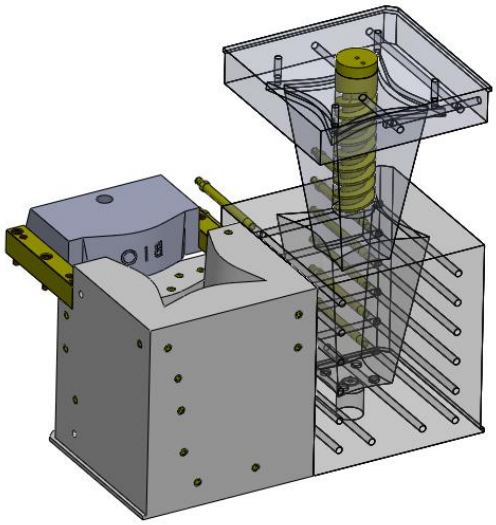


Figura 25: Sistema de arrefecimento.

4.1.4. Sistema de extracção.

O sistema de extração das moldações é efetuado com o auxílio de anéis de igual geometria ao rebordo superior de cada peça, Figura 26, que facilitam a extração, minimizando marcas ou qualquer outro tipo de distorções realizadas pelos extratores tradicionais.

.

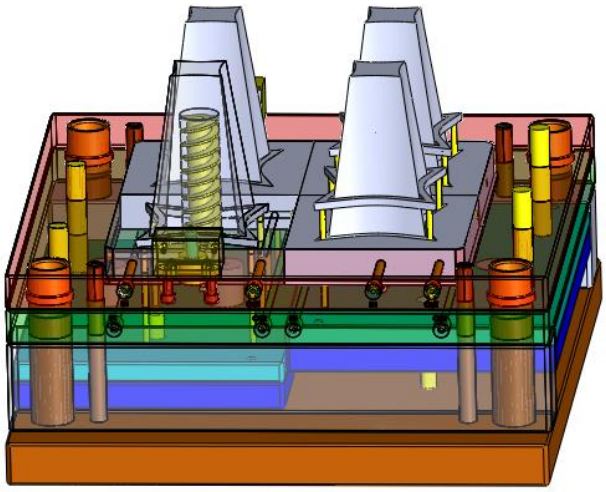


Figura 26: Sistema de extração.

4.2. Seleção da injetora

Para a seleção da injetora (Figura 27) foi necessário saber a altura do molde, que como já foi anteriormente referido é de 666 milímetros, assim como a capacidade de abertura entre os pratos da máquina para ser possível a extração dos vasos. Outro parâmetro importante diz respeito a área projetada de cada moldação, para desta forma determinar as toneladas necessárias para o enchimento das quatro moldações. Recorrendo-se ao software de projeto de moldação por injeção de plásticos, Autodesk Simulation Moldflow, obteve-se a informação relativa á força de fecho necessária para obter o valor em toneladas que a injetora necessita.
Na tabela 4 representa as principais características da injetora.

Tabela 4: Parametros para selecção da injectora.

	Parâmetros
Força de fecho (ton)	320
Abertura do molde (mm)	450
Dimensão do molde (mm)	666 x 690 x 790



Figura 27: Equipamento de bi-injeção.

Capítulo 5

“Procure a sabedoria e aprenda a escrever os capítulos mais importantes de sua história nos momentos mais difíceis de sua vida”. (Augusto Cury)

5. Apresentação e Discussão de Resultados

Este projeto inicia-se com a formulação de biocompósitos para o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável com aplicação na agricultura, sendo um dos parâmetros mais importantes para este tipo de aplicação é a biodegradabilidade dos mesmos. Para avaliar a biodegradabilidade dos biocompósitos, foram colocadas as amostras no composto desenvolvido, que teve como objetivo acelerar a decomposição para que assim seja possível quantificar a percentagem de variação de massa dos biocompósitos ao longo do tempo. Outro método utilizado para determinar a biodegradabilidade dos biocompósitos foi o ensaio de CBO cujos resultados foram posteriormente comparados com os de compostagem, para desta forma relacionar estes dois métodos. Também será apresentado o estudo das propriedades mecânicas e reológicas dos biocompósitos. Por fim foi efetuada uma simulação aproximada do enchimento da moldação com a matriz de base PLA 3251D, disponível na base de dados do MoldFlow.

5.1. Análise da variação de massa dos biocompósitos

De forma a avaliar a perda de massa dos materiais compósitos quando sujeito a condições agressivas de temperatura, humidade e microrganismos, foram colocados 5 biocompósitos no equipamento de compostagem, desenvolvido de modo a acelerar o processo natural de decomposição. Foram colocadas 20 amostras de cada material, retirando-se 5 destas ao fim de cada intervalo de 21 dias. Os gráficos que se seguem demostram a nível percentual a perda de massa que ocorre nos biocompósitos ao longo do tempo, quando sujeitos a condições propícias à sua degradação.

Na Figura 28 está representada a perda de massa da matriz de base dos biocompósitos, na qual podemos observar que inicialmente a perda de massa é mínima mas ao fim dos 63 dias já se verifica uma perda considerável, sendo a percentagem de massa ao fim de 84 dias 34% inferior relativamente à inicial.

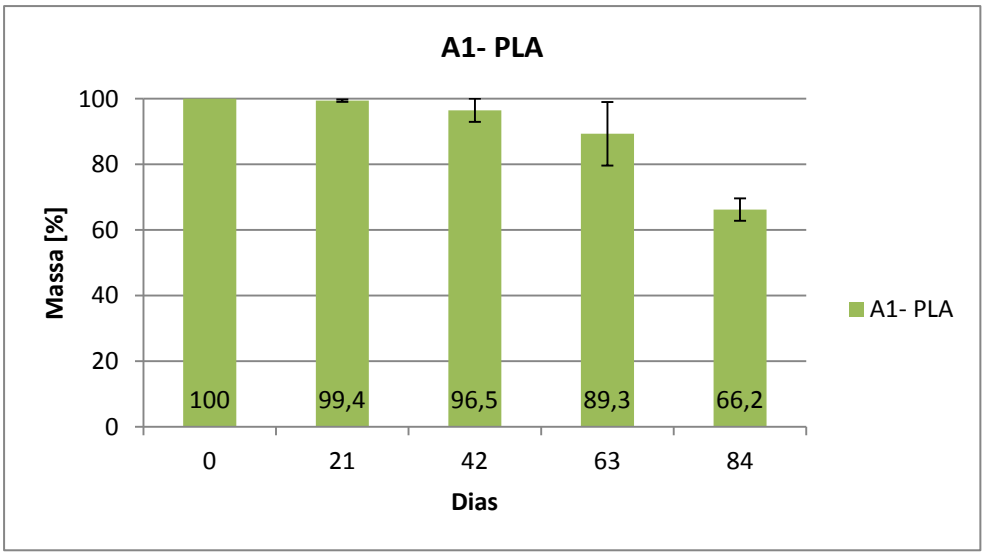


Figura 28: Perda de massa do PLA.

Na Figura 29 verifica-se que, quando é adicionado 10% de adubo inorgânico à matriz, ocorre uma decomposição mais acentuada nos dias iniciais, o que demostra que a adição de uma carga de adubo à matriz de base, deve originar o aumento das zonas amorfas da amostra o que facilita a assimilação pelos microrganismos. Como se pode verificar ao fim de 21 dias, 12% da massa inicial já havia sido degradada, o que é muito significativo quando comparado com a perda de 0,6% ocorrida na matriz de base. No entanto, a perda de massa do biocompósito PLA_Adubo Inorgânico é acentuada e linear, o que aparenta ser um aspeto muito interessante para alguns tipos de aplicações onde seja necessária a libertação da carga ao longo de vida útil do produto. Desta forma pode-se concluir que a adição do adubo inorgânico será responsável pela aceleração inicial do processo de decomposição, no entanto, ao fim de 84 dias, a diferença da decomposição entre o PLA e o biocompósito PLA_Adubo Inorgânico, já é pouco notória.

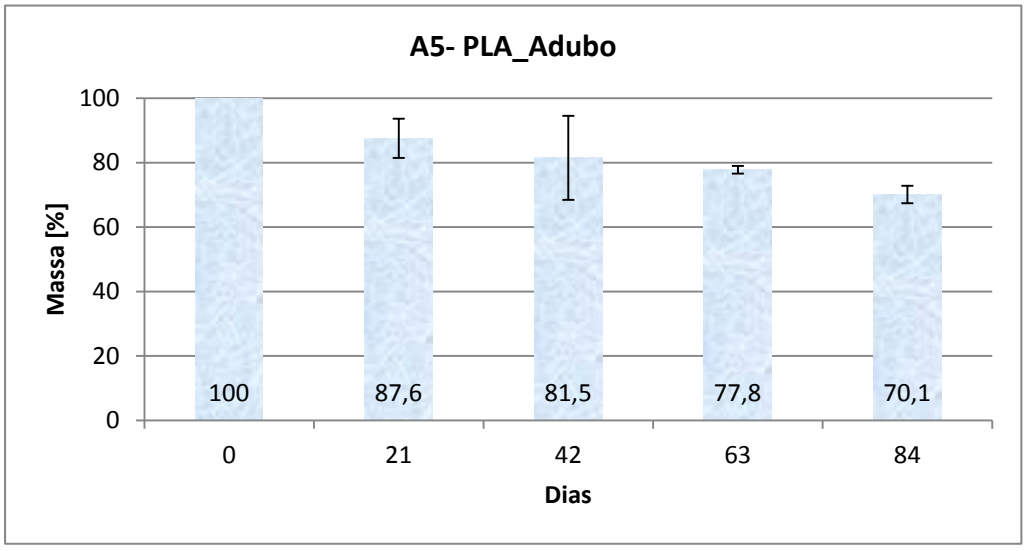
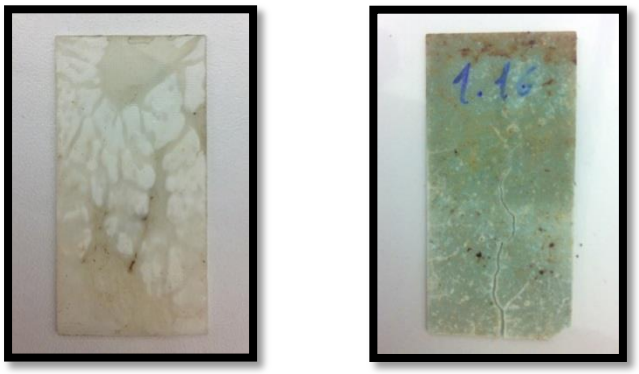


Figura 29: Variação de massa do biocompósito de 90% PLA_10% Adubo inorgânico.

Alguns dos aspetos interessantes (Figura 30), observados no decorrer dos ensaios de compostagem, foi que nas amostras de PLA, a degradação não ocorria de forma homogénea, isto devesse á não homogeneização da morfologia da, o que leva à formação de zonas cristalinas e zonas amorfas fazendo com que a degradação seja diferente ao longo das mesmas, visto que os microrganismos assimilam com maior facilidade as zonas amorfas do que a zonas cristalinas. Já nas amostras de PLA_Adubo Inorgânico era muito notória a degradação no sentido ascendente, isso pode dever-se ao simples facto da temperatura ser superior na parte inferior do equipamento de compostagem, o que facilita a atividade dos microrganismos.



(a) **(b)**

Figura 30: Decomposição das amostras de [a] PLA e [b] PLA_Adubo ao fim de 84 dias emcompostagem.

Na Figura 31 abaixo representada, pode-se observar a perda de massa do biocompósito, cuja formulação é PLA_Fibras de Madeira_Adubo inorgânico. Verifica-se, que ao fim de 21 dias perdeu 23%, podendo este fenómeno ser explicado pela adição das fibras de madeira, que tornam o biocompósito mais suscetível à infiltração de humidade e ao ataque dos microrganismos, elementos que favorecem a decomposição das amostras, levando a que ao fim de 84 dias, 49% da massa das amostras tenha sido degradada, sendo assim espectável que ao fim de 180 dias se possa obter a decomposição total das amostras.

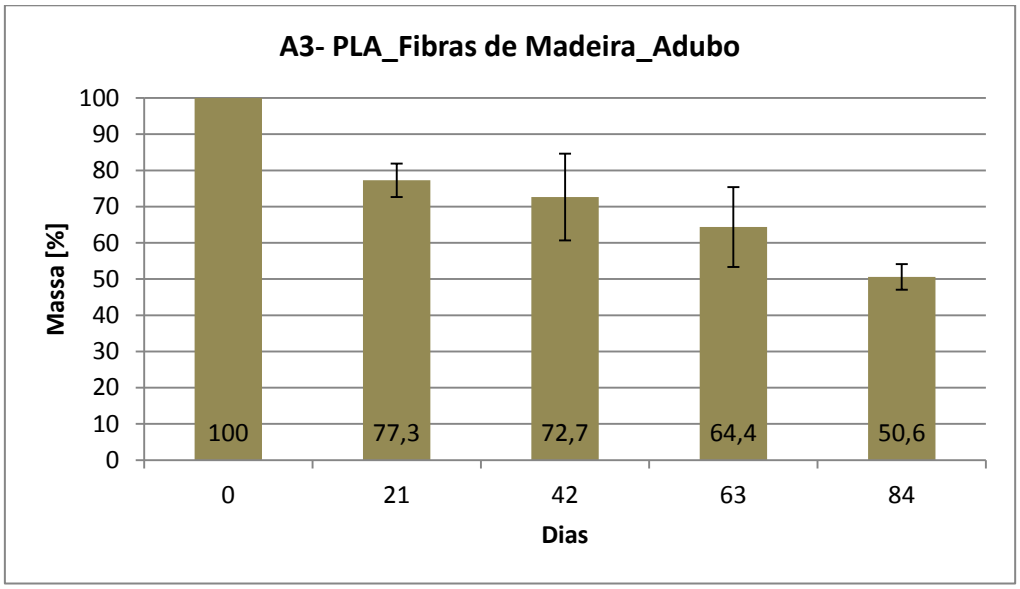


Figura 31: Perda de massa do biocompósito de 60% PLA_30% Fibras de Madeira_10% Adubo

Na Figura 32 observar-se a perda de massa do biocompósito, cuja sua formulação é PLA_Borras de Café_Adubo. Obteve-se um biocompósito mais suscetível às condições do meio, no qual estava em decomposição, logo, como não era possível realizar uma quantificação da massa devido à desfragmentação rápida das amostras diminuiu-se o tempo de residência das mesmas na caixa de compostagem para 20 dias. Desta forma pode-se concluir que a adição de borras de café torna o biocompósito ainda mais suscetível à infiltração de humidade e ao ataque de microrganismos, tornando-o o biocompósito no qual a decomposição ocorre, no mais curto espaço de tempo. No entanto a integridade estrutural do material, é uma limitação.

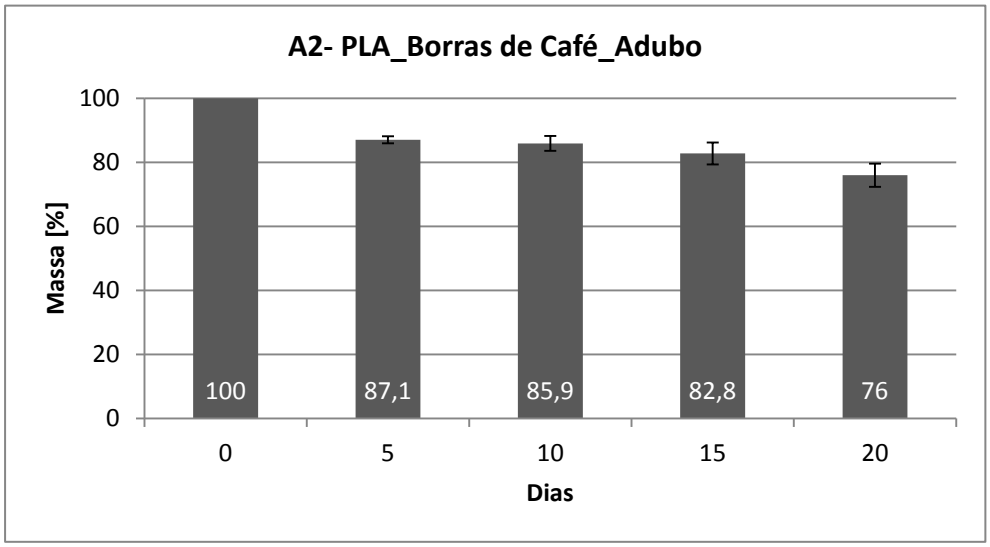


Figura 32: Perda de massa do biocompósito de 60% PLA_30% Borras de Café_10% Adubo

Outro aspeto observado no decorrer dos ensaios de compostagem foique, ao contrário do PLA_Fibras de Madeira_Adubo inorgânico que tinha uma degradação não homogénea ao longo da amostra, assim como o PLA, as amostras de PLA_ Borras de Café_Adubo Inorgânico apresentaram uma degradação mais homogénea, estando completamente recobertas de fungos devido às propriedades do aditivo (Figura 33).

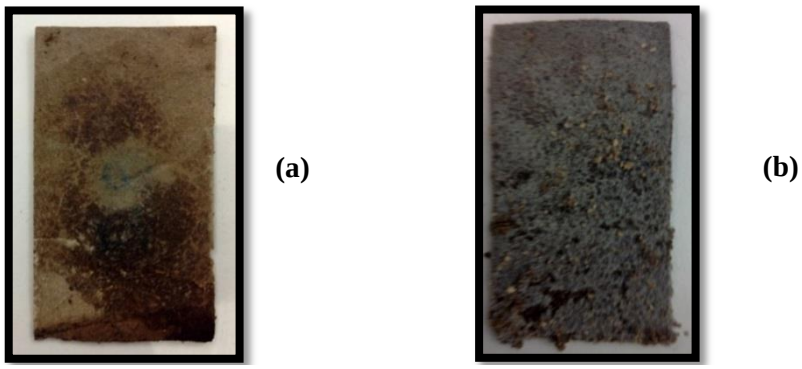


Figura 33: Decomposição das amostras (a) PLA_Fibras de Madeira_Adubo e (b) PLA_Café_Adubo .

Na Figura 34 pode-se observar a perda de massa do biocompósito, cuja sua formulação é PLA_Fibras de Madeira_Adubo inorgânico /Expansor. Este biocompósito tem a particularidade de apresentar uma estrutura celular, facilitadora da decomposição devido à sua elevada porosidade, facilitando o ataque de microrganismos num curto espaço de tempo. Tal facto é comprovado com a perda de 30,48% da massa das amostras em apenas 21 dias e a consequente degradação que, ao fim de 84 dias, obtém o valor mais elevado de 51,73%.

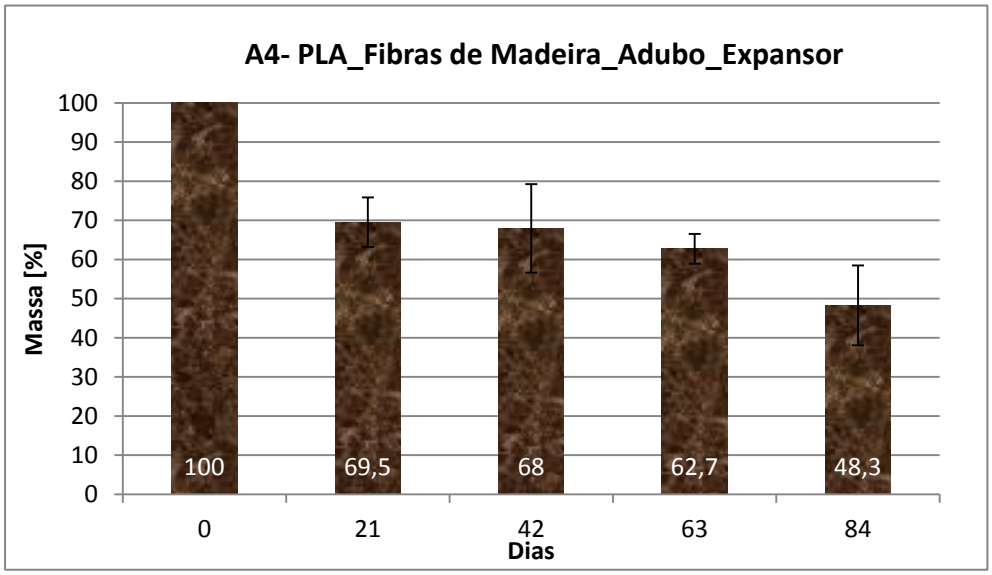


Figura 34: Perda de massa do biocompósito de 60%PLA_30%Fibras de Madeira_8% Adubo_2% de Expansor .

Como se pode visualizar na Figura 35, a amostra apresenta uma estrutura celular, o que fragiliza as suas propriedades mecânicas, contudo esta estrutura em determinadas aplicações pode trazer inúmeros benefícios.

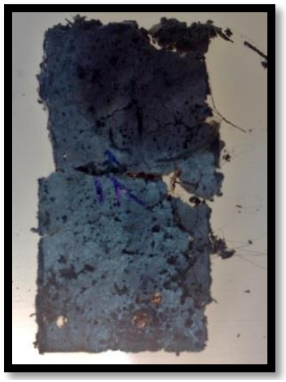


Figura 35: Decomposição das amostras PLA_Fibras de Madeira_Adubo Inorgânico_Expansor, após 84 dias em compostagem

Como se pode verificar na Figura 36,os biocompósitos formulados, apesar de terem a mesma matriz de base, apresentam diferentes percentagens de perda de massa ao longo do tempo, isto deve-se, essencialmente, às propriedades dos aditivos incorporados em cada formulação, que facilitam, com intensidades diferentes, o ataque da humidade e dos microrganismos, originando diferentes tempos de decomposição.

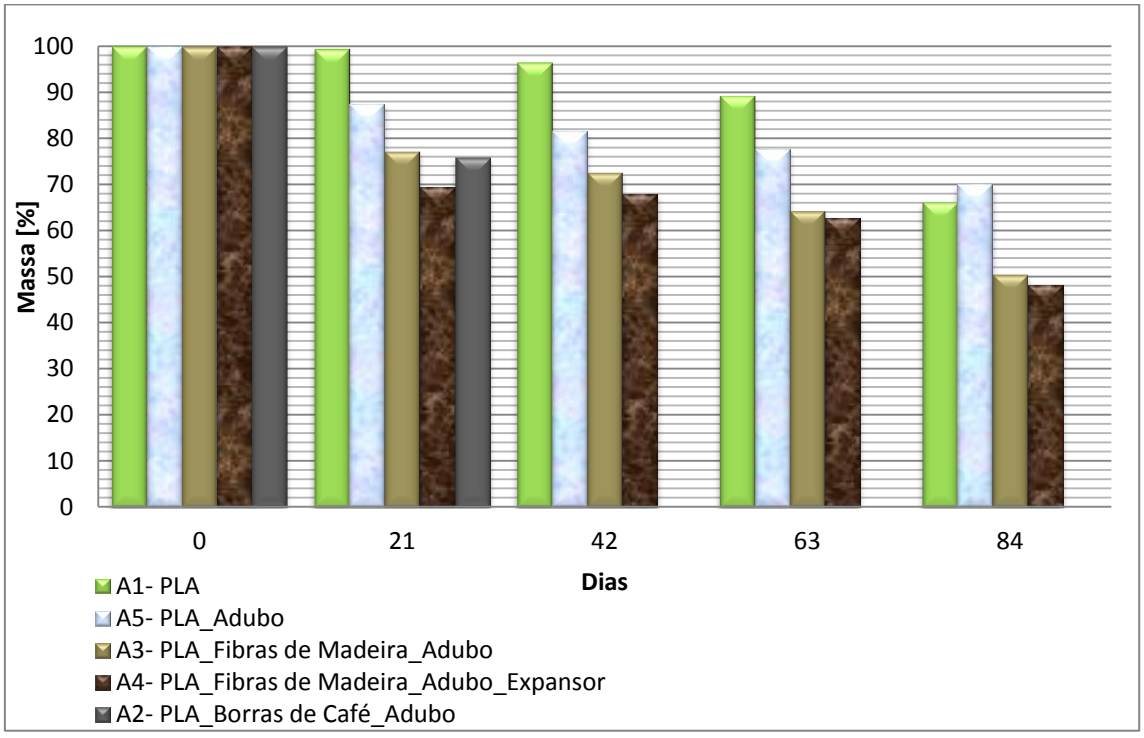


Figura 36: Gráfico comparativo dos biocompósitos submetidos a 12 semanas em compostagem.

5.2. Análise por GPC dos biocompósitos

A cromatografia de permeação em gel foi utilizada para determinar a variação de massa molecular dos biocompósitos após serem submetidos a condições agressivas de temperatura, humidade e microrganismos.

Na Figura 37 está representada a distribuição da massa molecular inicial dos biocompósitos. Com a análise da figura podemos concluir que a matriz de base (PLA_ref) quando submetida a uma velocidade de rotação de 80 rpm e a uma temperatura de 190ºC durante 13min (A1), sofre uma pequena alteração da distribuição da sua massa molecular, mas nada de conclusivo de degradação térmica, quando o mesmo é submetido às condições de processamento.
No entanto, quando à matriz de base é adicionado 10% de adubo já é notória a cisão das cadeias moleculares porque passa de 21,8min do A1 para 22,4min do A5, por sua vez, com a adição de 10% de adubo e 30% de borras de café à matriz de base (A2) não é notória uma diferença do tamanho das cadeias moleculares (≈22,4min) logo pode-se concluir que com a adição de 30% de borras de café não ocorre cisão das cadeias, mas sim uma diminuição significativa do sinal, devido á menor quantidade de matriz que está submetida a análise.
No entanto quando se substitui as borras de café por fibras de madeira verifica-se uma diminuição do tamanho das cadeias moleculares passando do minuto 22,4 (A2), para o minuto 22,8 (A3) diferença que é acentuada quando é introduzida á formulação 2% de expansor (A4) o que faz com que ocorra cisão das cadeias moleculares passando para o minuto 24.

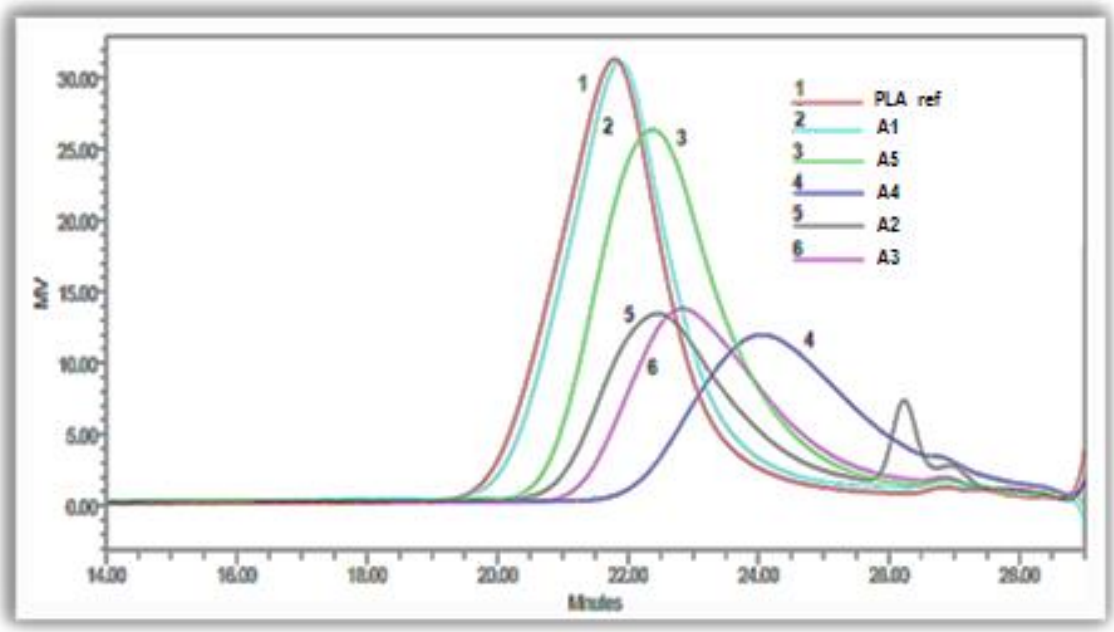


Figura 37: Tempo de retenção dos biocompósitos após a mistura

5.2.1. Diferença das massas moleculares, antes e após compostagem

Na Figura 38, verifica-se a variação de massas moleculares, antes e após o ensaio de compostagem. Observa-se que, após os biocompósitos estarem 12 semanas submetidos a condições favoráveis a sua decomposição, ocorreu uma cisão significativa das cadeias moleculares. Como se pode verificar, a matriz de base (A1) passou de 21,9 min para 24,6 min, demonstrando que ocorreu uma diminuição significativa da massa molecular, como se verificou nos resultados de perda de massa.

Quando à matriz de base é adicionado adubo inorgânico verifica-se a cisão das cadeias moleculares, uma vez passa de 21,8min para 22,4min. No entanto um aspeto muito importante que se verifica é que ao fim de 12 semanas o (A5_f) tem uma distribuição da massa molecular superior (24,4min) ao (A1_f) que tem uma distribuição da massa molecular de 24,6min, apesar de inicialmente isso não se verificar. Pode-se então constatar que a decomposição está diretamente relacionada com o tamanho das cadeias moleculares, como se pode verificar na percentagem de massa perdida na compostagem que é 33,79% para o PLA e de 29,89% para o PLA_Adubo. Outro dado muito importante que pode ser observado nestes materiais é que no final dos 84 dias de compostagem passa-se a ter dois grupos de massas moleculares o que demostra que a decomposição não ocorre de forma uniforme ao longo da amostra.

Na análise da distribuição da massa molecular do A2 pode-se verificar que a variação de massa molecular não é muito significativa, isso devesse ao tempo muito reduzido (20dias) em que o biocompósito é submetido as condições de decomposição, tempo esse, que não foi suficiente, para ocorrer a cisão das cadeias poliméricas, por ação dos microrganismos.

Verifica-se na Figura 38 que quando é adicionada à matriz uma elevada quantidade de aditivos, a intensidade de sinal diminui, devido à quantidade de matriz no ensaio ser 40% inferior, porque a massa do biocompósito para diluição era sempre a mesma, e no caso das formulações que continham de 10 a 40% de aditivos, a quantidade de PLA em análise é inferior, então como a totalidade dos aditivos ficavam retidos no filtro quando se efetuava a preparação das amostras. Desta forma a quantidade de matriz que se encontrava na solução era menor o que reduz a intensidade do sinal. Como se pode observar na distribuição da massa molecular do biocompósito cuja formulação é PLA_Fibras de Madeira_Adubo (A3_i), tem uma intensidade de sinal bastante inferior comparando com a matriz de base (A1_i). Outro dado que se pode observar é o facto de a massa inicial das cadeias ser 22,8 min, quando em comparação, a massa

das cadeias do PLA_Fibras de Madeira_Adubo_Expansor (A4_i) é de 24min, sendo assim, um dos fatores para que este biocompósito tenha perdido uma grande quantidade de massa ao fim de 21dias em compostagem, porque quando menor for o tamanho da cadeia molecular mais rápida será a sua assimilação por parte dos microrganismos. Ao fim de 84dias este dado também se verifica uma vez que este é o que tem a menor massa das cadeias moleculares (25,1min). Apesar de ter dois grupos de massas moleculares, o que demostra que a decomposição não ocorre de forma uniforme, leva na mesma a que seja o biocompósito com a maior perda de massa molecular em compostagem (51,73%).

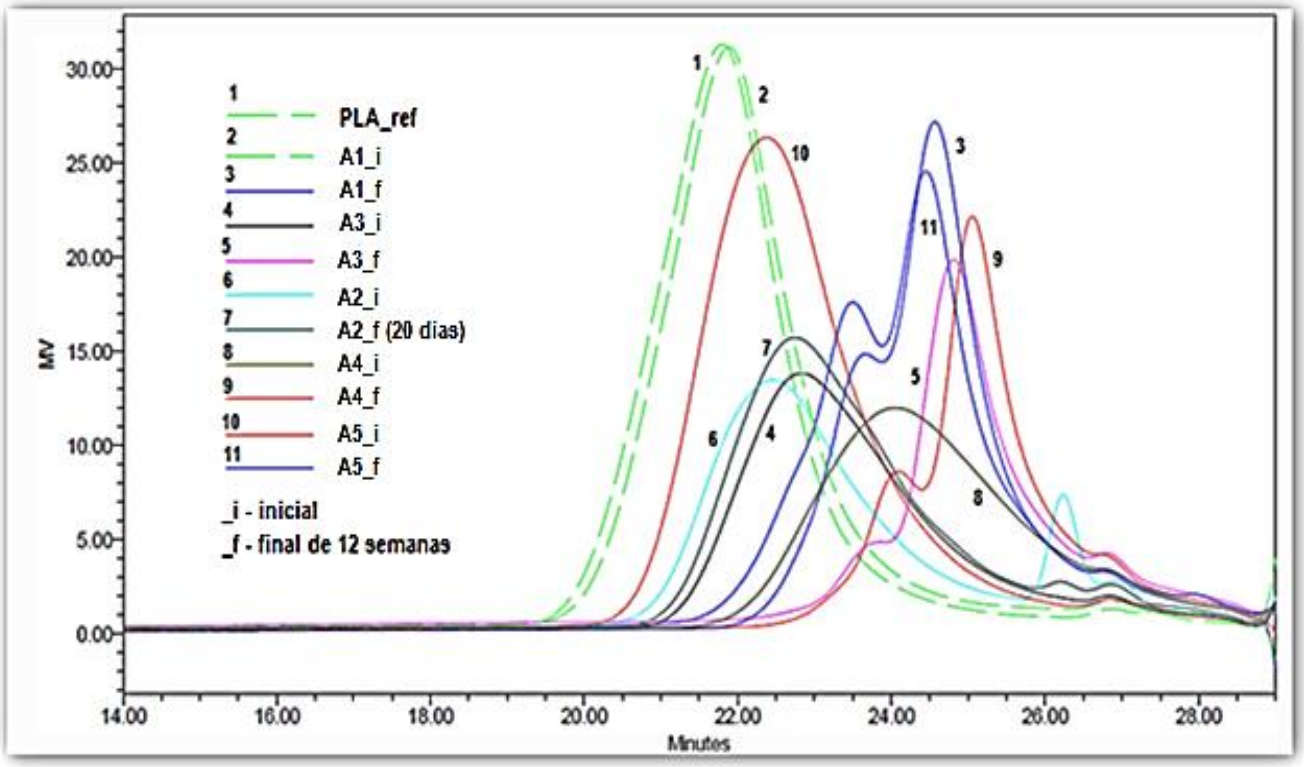


Figura 38: Tempos de retenção dos biocompósitos, antes e após Compostagem

5.3. Carência bioquímica de oxigénio (CBO) dos biocompósitos

Com a realização do ensaio de CBO foi possível analisar se a biodegradabilidade por este método está diretamente relacionada com a de compostagem, o que não se verificou, porque no ensaio de compostagem anteriormente referenciado os valores de perda de massa ao fim de 21 dias foram de 0,6 % para o PLA, 23 % para o PLA_Fibras de Madeira_Adubo e de 24% para o PLA_Café_Adubo, logo com a análise da Figura 39 que representa a percentagem de biodegradabilidade deste materiais, pode-se verificar que não há uma relação direta entre biodegradabilidade e compostagem visto que o valores BOD são de 31,1% para o PLA, 21,1% para o PLA_Fibras de Madeira_Adubo e de 19,6% para o PLA_Borras de Café_Adubo.

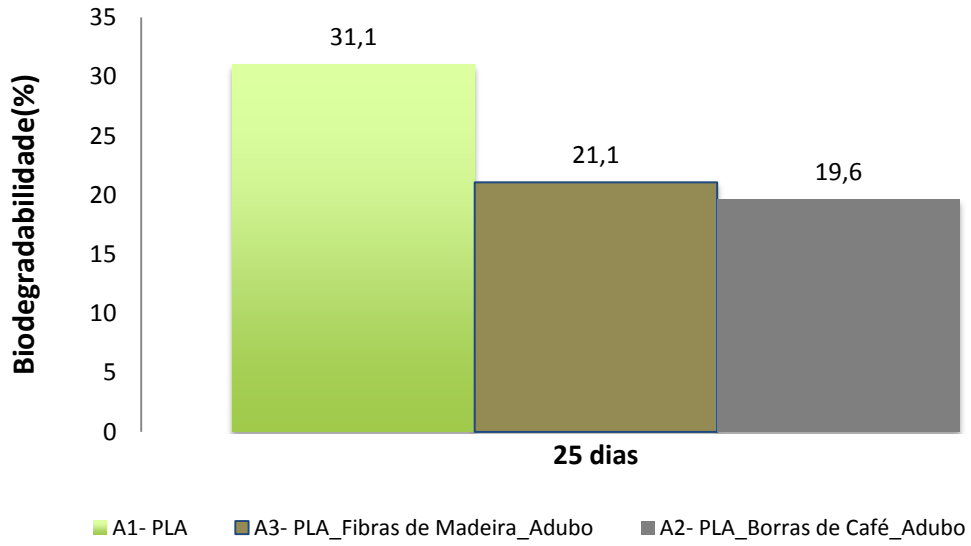


Figura 39: Percentagem de biodegrabilidade dos biocompósitos atravéz do BOD.

Assim sendo pode-se verificar que os biocompósitos não se comportam da mesma forma quando são submetidos a diferentes meios e condições, ou que não haja assimilação por parte dos microrganismos dos aditivos em estudo o que leva a que a quantidade de libertação de dióxido de carbono que ocorre com a assimilação da matéria seja menor o que faz a que o valor de CBO seja inferior.

5.4. Caracterização Fisica.

5.4.1. Densidade

Com a determinação das densidades dos biocompósitos pode-se verificar que a densidade aumenta com a incorporação de aditivos orgânicos e inorgânicos, com a adição de expansor ao biocompósito obtém-se uma diminuição significativa da sua densidade.

Tabela 5: Densidades dos biocompósitos.

Amostra	Densidade
A1- PLA	1,24
A5- PLA_Adubo	1,30±0,02
A2- PLA_Café_Adubo	1,32±0,01
A3- PLA_Fibras de Madeira_Adubo	1,34±0,01
A4- PLA_ Fibras de Madeira _Adubo_Expansor	0,88±0,03

5.4.2. MFI

Com a realização deste ensaio foi possível determinar o índice de fluidez dos biocompósitos, verificando que são apropriados para serem utilizados na moldação por injeção, como se pode verificar na tabela 6. Como eles têm índices de fluidez elevados, revela que o biocompósito possui uma baixa viscosidade, que é um dos requisitos fundamentais para materiais serem processados através da moldação por injeção, porque assim facilitam o enchimento da moldação.

Tabela 6: Índice de fluidez dos biocompósitos.

Índice de Fluidez		
A1- PLA	**A5- PLA_Adubo**	**A2- PLA_Borras de Café_Adubo**
48,5 ±2,5	43,9 ±1,6	37,8 ±3,1

Uma das conclusões deste ensaio é não ser possível a caracterização reológica do biocompósito de 60% PLA, 30% Fibras de Madeira e 10% de Adubo inorgânico, porque não foi possível a realização do índice de fluidez uma vez que as fibras de madeira utilizadas causam a obstrução da fieira, o que impossibilita a realização do ensaio.

5.5. Caracterização Reológica

5.5.1. Reometria Capilar

A Figura 40 representa os parâmetros reológicos estudados como a reometria capilar o MFI e a curva modelo do PLA 3251D disponível na base de dados do MoldFlow.

A reometria capilar foi efetuada á matriz de base (PLA 3251D) como se pode verificar na experiência Exp PLA T185ºC e na Exp PLA T190ºC, as quais apesar de terem comportamentos semelhantes, no entanto quando comparadas com a curva modelo do moldflow pode-se verificar que se obtém um comportamento muito distinto, verificada esta diferença foram realizadas diversas experiencias de forma a tentar perceber a razão desta diferença, o que não foi possível. Deparado também com a impossibilidade da realização do ensaio de reometria capilar aos biocompositos formulados, devido terem uma percentagem elevada de aditivos o que impossibilita a estabilização do ensaio para a obtenção de resultados. Desta forma com a impossibilidade de ter parâmetros aproximados do comportamento reológico dos biocompositos, foi efetuada uma aproximação um pouco grosseira das curvas reológicas dos mesmos através da relação da diferença dos valores do índice de fluidez obtidos com a realização do ensaio de MFI, que como se sabe são valores somente indicativos, tendo por base a reometria capilar efetuada á matriz de base (Exp PLA T190ºC), e desta forma foi possível obter uma aproximação do comportamento reológico do PLA_Adubo e do PLA_Café_Adubo.

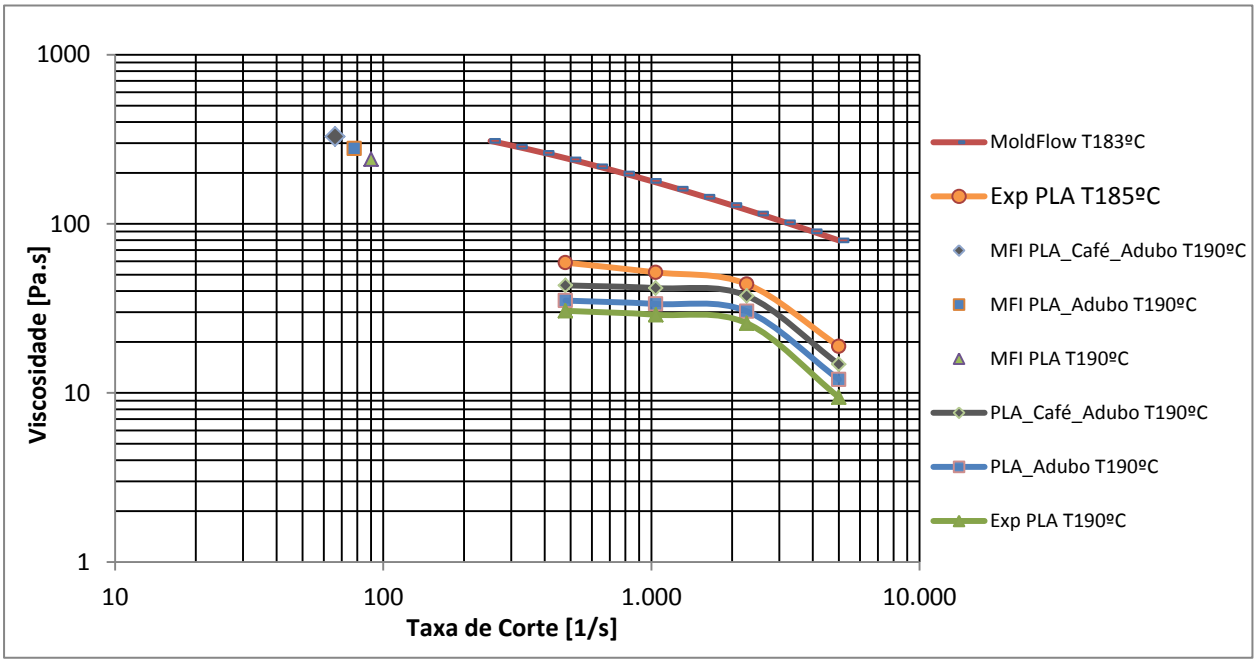


Figura 40 : Ensaios reológicos

5.6. Caracterização mecânica.

5.6.1. Flexão

De forma a verificar quais as consequências nas propriedades mecânicas quando é adicionado à matriz de base aditivos orgânicos e inorgânicos realizou-se o ensaio á flexão dos biocompósitos. Na Figura 41 pode-se verificar que quando a matriz de base (PLA) é adicionado 10% de adubo inorgânico obtém-se um módulo de elasticidade tendencialmente superior que se pode dever á rigidez do aditivo, no entanto quando a matriz é adicionado 40% de aditivos obtém-se uma diminuição tendencial do módulo de elasticidade, contudo pode-se concluir que são materiais com comportamento frágil.

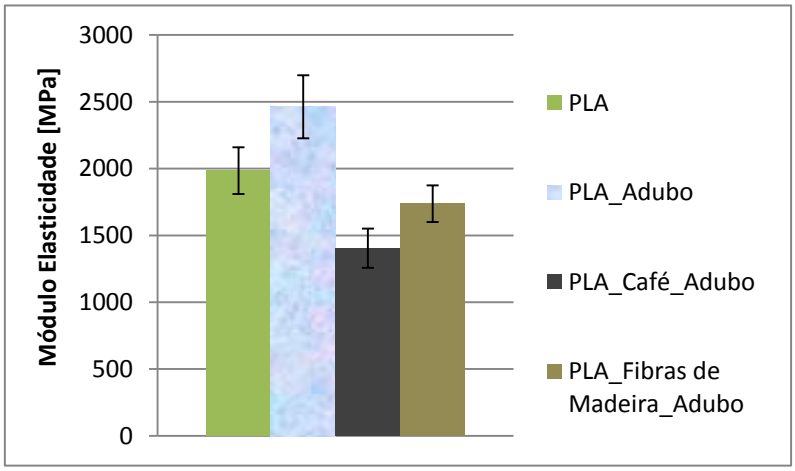


Figura 41: Módulo de Elasticidade á Flexão [MPa]

Na Figura 42 pode-se observar que o valor de tensão de rutura na matriz de base e no biocompósito de PLA_Adubo são equiparáveis, o que justifica a utilização do PLA_Adubo na parte exterior do vaso, porque é o biocomposito que tem melhores propriedades mecânicas, e uma menor taxa de decomposição. Na parte interior do vaso visto que as propriedades mecânicas são asseguradas pela parte exterior os aproximados 5MPa obtidos pelo biocompósito PLA_Café_Adubo são suficientes, obtendo assim o biocompósito que melhor se adequa as especificações da embalagem que são propriedades fertilizantes devido as borras de café e também a capacidade de decomposição num curto espaço de tempo. Desta forma pode-se concluir que as propriedades mecânicas obtidas são muito satisfatórias, para o vaso idealizado.

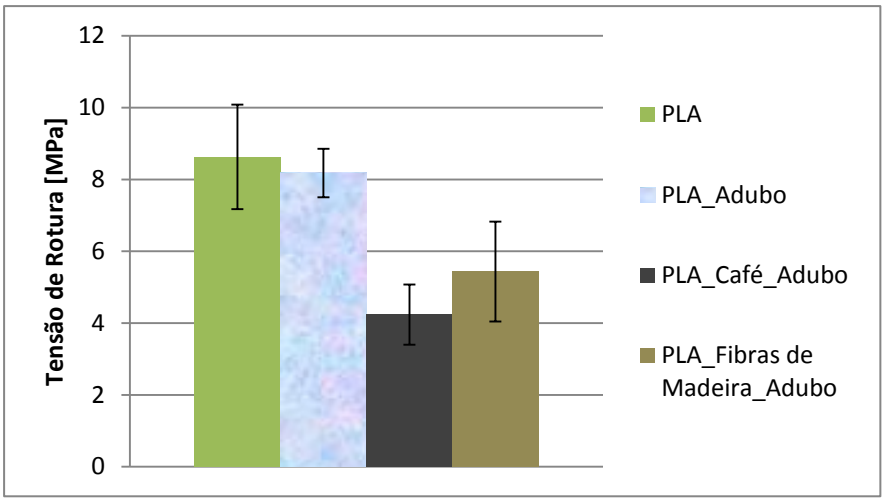


Figura 42: Tensão de Rotura á Flexão [MPa]

5.7. Simulação do Processamento (MoldFlow)

Os resultados obtidos através do MoldFlow exigem uma análise cuidada, pois dependendo das condições introduzidas no programa, os resultados podem não corresponder á realidade. O material no qual foi efetuada a simulação foi o PLA 3251D que está na base de dados dos materiais do programa, e assim foi possível obter uma simulação do enchimento e compactação aproximada para matriz de base, porque para ser possível obter uma simulação dos biocompositos formulados era necessário efetuar uma caracterização das diversas propriedades dos mesmos, o que não foi possível no decorrer deste projeto, porque seria necessário mais tempo.

Para a simulação foi selecionada uma malha do tipo 3D que consiste em elementos sob a forma de tetraedros, ou seja a estrutura é formada através de quatro nós, que são produzidos ao longo da espessura da peça. Foi selecionado a simulação do enchimento + compactação com as condições indicadas na Tabela 7.

Tabela 7: Condições inseridas no MoldFlow.

Parâmetros	Condições
Temperatura do Molde (˚C)	50
Temperatura de Fusão (˚C)	190
Injeção + 2ª pressão	Automático

Na Figura 43, é possível verificar que o tempo de enchimento da peça é de 2.4s para o PLA 3251D. Como o ponto de injeção encontrasse no centro da base inferior, a última zona a encher é a parte superior. O fluxo de material é simétrico por toda a peça, o que significa que o enchimento da mesma é balanceado.

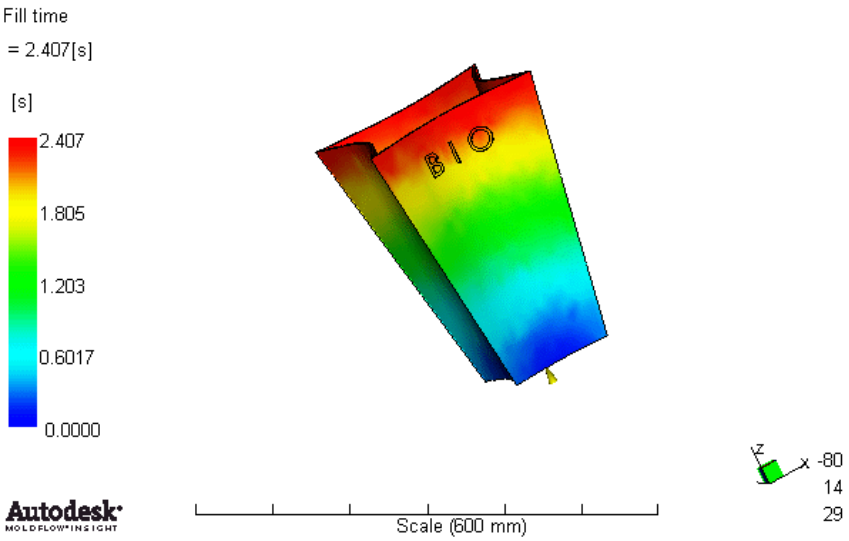


Figura 43: Tempo de enchimento da peça.

A contração volumétrica média está representada na Figura 44 na qual podemos visualizar a contração que ocorre ao longo da peça sendo mínima na base e máxima na extremidade.

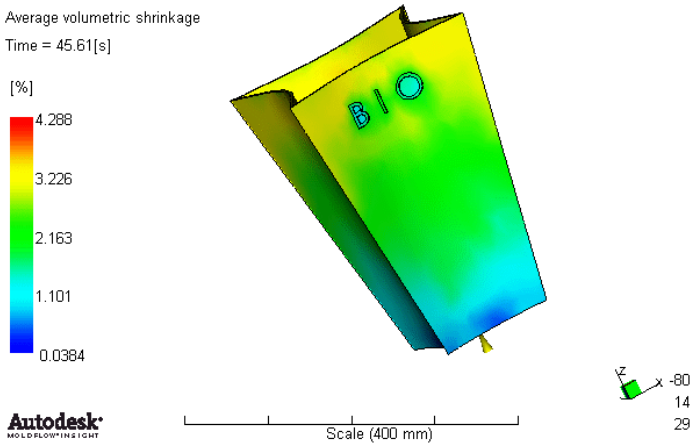


Figura 44: Contração volumétrica do material.

Na Figura 45 pode-se observar a pressão de injeção necessária para o enchimento das moldações, é de 80MPa.

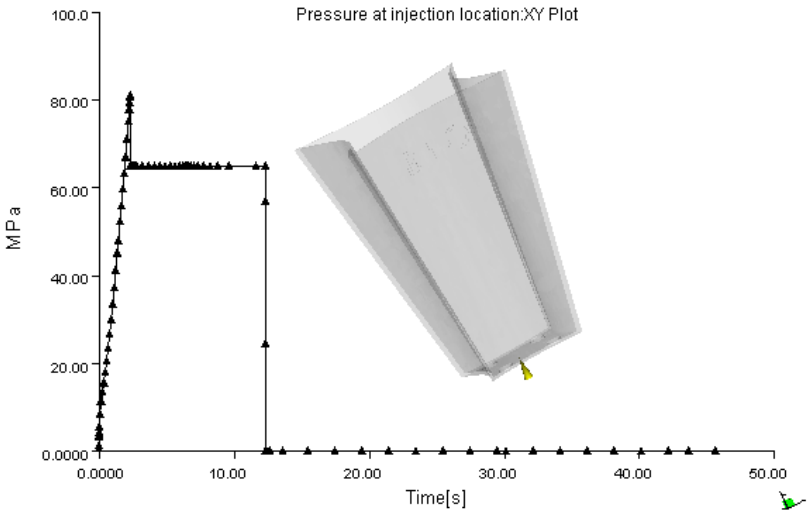


Figura 45: Pressão injeção.

Na figura 46 verificamos que a força de fecho necessária para o enchimento de uma moldação é de aproximadamente 80 toneladas, então para determinar a força de fecho necessária para injetora encher as 4 moldações é multiplicar as 80 toneladas por 4 moldações que da uma força de fecho de 320 toneladas.

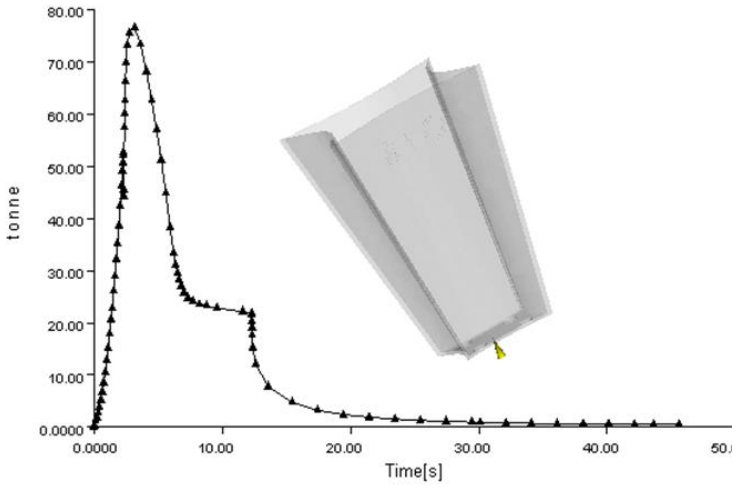


Figura 46: Força de fecho para o enchimento de uma moldação.

Capitulo 6

"Uma acumulação de factos não faz uma ciência, tal como um conjunto de pedras não faz uma casa." (Poincaré)

6. Conclusão

O trabalho desenvolvido ao longo da presente dissertação de mestrado, revelou-se inovador, no sentido em não foram encontrados trabalhos semelhantes.

Neste trabalho, foram preparados com sucesso biocompósitos com uma matriz de PLA 3251D com diferentes tipos de aditivos, adubo inorgânico, borras de café e fibras de madeira com e sem expansor. Para o desenvolvimento de uma embalagem biodegradável, para ser aplicada na agricultura, foi caracterizado individualmente cada biocompósito para quantificar a sua biodegradabilidade, bem como para avaliar as suas propriedades mecânicas e reologias.

Através do ensaio de compostagem desenvolvido no âmbito da presente dissertação de mestrado, foi possível concluir que se verificam aspetos muito interessantes na decomposição dos biocompósitos desenvolvidos, como por exemplo o facto de não ocorrer uma decomposição homogénea ao longo da amostra. Por outro lado estes biocompósitos, quando submetidos a condições agressivas de temperatura, humidade e microrganismos, aceleram o seu processo de decomposição, o que era de todo espectável uma vez que estes condicionantes são fatores fundamentais para que ocorra a decomposição de um material biodegradável.

Recorrendo a análise de GPC, foi possível corelacionar que o biocompósito PLA_Fibras de Madeira_Adubo_Expansor, obteve uma maior cisão das cadeias moleculares. Por outro este biocompósito foi o que obteve uma maior percentagem de decomposição. Este dado permite concluir que a tamanho da massa molecular influência diretamente na assimilação da matéria por parte dos microrganismos, uma vez que foi possível verificar que quanto menor for a massa molecular maior o seu índice de assimilação pelos microrganismos, o que faz aumentar a percentagem de decomposição.

Através do ensaio de CBO, foram obtidas as seguintes percentagens de biodegradabilidade: 31,1% para a amostra de PLA, 21,1%, PLA_Fibras de Madeira_Adubo e de 19,6% para a amostra PLA_Borras de Café_Adubo. Estes valores não eram expectáveis, uma vez que dever-se-ia verificar uma corelação direta entre os valores obtidos no ensaio de compostagem e no ensaio de CBO. Uma razão possível para o sucedido, poderá passar pelo facto dos biocompósitos não apresentam padrões comportamentais idênticos, quando sujeitos a diferentes condições e meios. Por outro lado os resultados obtidos através do ensaio GPC, foram muito relevantes para a interpretação dos ensaios de biodegradabilidade.

Através da caracterização física, densidade e MFI, dos materiais biocompósitos é possível concluir que a adição de aditivos à matriz de base, incrementa a densidade do material. Como consequência ocorre um aumento da viscosidade, o que se reflete numa diminuição do índice de fluidez de material.

Relativamente ao comportamento reológico, dos materiais biocompósito, conclui-se que os mesmos aprestam uma viscosidade baixa, na ordem dos 50Pa.s. Os valores obtidos são influenciados pelas propriedades da matriz de base ou a erros experimentais, o que desta forma impossibilita a correta avaliação através do ensaio de reometria capilar, com a adição aditivos.

No que se refere à realização de ensaios mecânicos, conclui-se que à semelhança da matriz de base, os biocompósitos apresentam um comportamento frágil. Neste campo verifica-se que o incremento de aditivos, não se traduz numa perda significativa das propriedades mecânicas, em relação ao comportamento mecânico expectável para este tipo de aditivos.

Fruto de prazos de entrega apertados e imprevistos ao longo da presente dissertação de mestrado, não foi possível uma caracterização completa às propriedades dos biocompósito. Como consequência, foi utilizada uma matriz de base que atualmente se encontra disponível na base de dados do moldflow para a simulação do enchimento da moldação. Esta abordagem permite obter o conhecimento, ainda que aproximado, de alguns parâmetros e comportamentos que o design da embalagem, uma vez que que também foi realizado o projeto do molde para a reprodutibilidade da moldação.

Com a finalidade de obter um vaso biodegradável, como conclusão dos estudos realizados ao longo desta dissertação de mestrado, foram selecionadas as melhores propriedades dos materiais estudados. Assim com o vaso biodegradável foi desenvolvido por uma matriz de PLA, com aditivos orgânicos e inorgânicos. Esta embalagem irá favorecer de forma ativa o crescimento saudável das plantas, tornando-o num produto atrativo e amigo do ambiente (*eco-friendly*).

Capitulo 7

"A dúvida não é uma condição agradável, mas a certeza é absurda." (Frederick II)

7. Dificuldades e Trabalhos Futuros

Durante o desenvolvimento deste projeto foram surgindo algumas dificuldades inerentes a investigação científica, que se iniciou pela falta de artigos científicos que referenciassem a mistura de uma matriz termoplástica com as borras de café ou adubos inorgânicos.
Posteriormente para o estudo da biodegradabilidade dos biocompósitos ocorreram alguns imprevistos na conceção do equipamento de compostagem o qual teve de sofrer algumas alterações devido a infiltração de humidade no sistema eletrónico de controlo de temperatura.

Outra dificuldade que surgiu foi a determinação do índice de fluidez devido a baixa viscosidade da matriz e dos biocompósitos que dificulta a obtenção das amostras devido a rapidez com que tem de ser realizado o ensaio. Sendo que também não foi possível caracterizar o biocomposito cuja formulação é PLA_Fibras de Madeira_Adubo inorgânico, porque a dimensão das fibras de madeira utilizadas não são suficientemente pequenas para que não ocorra a obstrução da fieira.

Depois surgiu impossibilidade da determinação dos parâmetros reológicos na realização de reométrica capilar aos biocompósitos devido a não ser possível obter uma mistura homogénea que permitisse a estabilização do equipamento para obtenção de resultados coerentes.

A dica que fica para a realização de trabalhos futuros, para que o produto desenvolvido esteja num futuro próximo a contribuir para o crescimento da economia, parte pela obtenção de grades homogéneos através do processo de extrusão, para posterior caracterização das diversas propriedades dos biocompositos formulados para que assim seja possível a simulação no moldflow e otimizados os parâmetros de injeção de forma ter parâmetros concretos para a obtenção de um produto de excelência.

Posteriormente para a melhor perceção do comportamento dos biocompósitos era importante a caracterização por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), para avaliar a morfologias das diferentes formulações, e a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) para avaliar o grau de cristalinidade que é um parâmetro muito importante para relacionar com a compostagem visto que os microrganismos assimilam com maior facilidade as zonas amorfas, e desta forma seria enriquecido o conhecimento do processo de degradação dos biocompósitos.

Capitulo 8

“O destino não é uma questão de sorte, é uma questão de escolha. Não é algo pelo que se espera, mas algo a alcançar”
(*Willian Jennings Bryan)*

8. Referências Bibliográficas

[1] Norma ABNT NBR 15448-1. Embalagens plásticas degradáveis ou de fontes renováveis Parte 1: Terminologia.

[2] G. F. Brito*, P. Agrawal, E. M. Araújo, T. J. A. Mélo Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.6.2 (2011) 127-139 ISSN 1809-8797.

[3] Rodrigues, Mota, Carvalho, Costa, Oliveira, Filmes Biodegradáveis em PLA na Industria Alimentar, 2012.

[4] Sardela, a; Mateus, E. Curso de Química – Volume 3: Química Orgânica. 7ªed. São Paulo. Ática. 1991. 455p.

[5] Scott, G. Polymers and the Environment. Birmingham, UK. RSC Paperbacks(The Royal Society of Chemistry). 1999. CB4OWF. ISBN 0-85404-578-3. 148p.

[6] SALAME, M. Barrier polymers. In: BAKER, M. The Wiley encyclopedia of packaging technology. New York, USA: Wiley, 1986. p. 48-54.

[7] Rosa, D. S.; Lotto, N. T.; Guedes, C. G. F.; Polym. Test. 2004, 23, 3.

[8] Amass, W.; Amass, A.; Tighe, B.; Polym. Int. 1998, 47, 89.

[9] Bastioli, C. Handbook of Biodegradable Polymers. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.

[10] ASTM D5488-94de1. Standard Terminology of Environmental Labeling of Packaging Materials and Packages.

[11] Norma ASTM D6400-04. Standard Specification for Compostable Plastics.

[12] Rudnik, E. Compostable Polymer Materials. Oxford: Elsevier, 2008.

[13] Cintra, G.D.C. (2003). Compostagem de diferentes materiais. Monitorização e comparação de pilhas com razões carbono-azoto diferentes. Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

[14] BAYER, E. A.; LAMED, R. The cellulose paradox: pollutant par excellence and/or a reclaimable natural resource? Biodegradation, v. 3, n. 2-3, p. 171-188, 1992.

[15] PERONI, F.H.G. Características estruturais e físico-quimicas de amidos obtidos de deferentes fontes botânicas. São José do Rio Preto, 2003. Dissertação (Mestrado em Egenharia e Ciência de Alimentos). Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. 2003.

[16] HUANG, J. Function-Structure Relationships of Acetylated Pea Starches. The Netherlands, 2006. 152p. Ph.D. thesis. Wageningen University. 2006.

[17] YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). Starch chemistry and technology. 2.ed. Orlando,USA: Academic Press, 1984. p. 249-283.

[18] ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). Journal of Science Food and Agriculture, London, v.77, n. 3, p.289-311, 1998.

[19] Maharana, T.; Mohanty, B.; Negi, Y.S. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. Progr. Polym. Sci. 2009, 34, 99-124.

[20] Briassoulis, D. An overview on the mechanical behavior of biodegradable agricultural films. J. Poly. Environ. 2004, 12, 65-81.

[21] Mochizuki, M.; Hirami, M. Structural effects on biodegradation of aliphatic polyesters. Polym. Adv. Technol. 1997, 8, 203.

[22] Isabelle Vroman * and Lan Tighzert, Biodegradable Polymers. Materials 2009, 2, 307-344.

[23] XIMENES, M. A. (2010). A tecnologia Pós-Colheita e Qualidade Física Organoléptica do Café Arábica de Timor. Dissertação para Obtenção do grau de Mestra em Engenharia Alimentar. Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, 121.

[24] Arruda, R.D.P. (2006). Estudo das Potencialidades das borras de café para valorização agrícola. Trabalho de Fim de Curso de Engenharia Alimentar, Instituto Superior de Agronomia, Lisboa.

[25] Wolcott, M.P. and K. Englund, A Technology Review of Wood-Plastic Composites, in 33rd International particleboard/composite materials symposium, P. Wolcott Michael, J. Tichy Robert, et al., Editor. 1999: Washington State University.

[26] Saheb, D.N. and J.P. Jog, Natural Fiber Polymer Composites: A Review. Advances in Polymer Technology, 1999. 18(4): p. 351-363.

[27] Hillig, É., et al., Modelagem de Misturas na Fabricação de Compósitos Polímero-Fibra, Utilizando Polietileno e Serragem de Pinus sp. Ciência Florestal, 2006. 16(3): p. 343-351.

[28] Marcos Sampaio " Influência das condições de processamento na estrutura e comportamento mecânico de espumas estruturais injetadas com agentes expansores químicos", 2004 Universidade do Minho.

[29] Hunter B. A. "Chemical Foaming Agents Chemistry and Decomposition Mechanisms", Uniroyal Chemical Company,

[30] CRAWFORD, R. J. *Plastics Engineering*. Oxford: Pergamon Press, 1981.

[31] *NUNN, R. E. The Reciprocating Screw Process*. In ROSATO, D. V. e ROSATO, D.V. – Injection Molding Handbook. New York: Van Nostrand Reinhold, 1986, p. 56-83.

[32] Amido: Link: http://portuguese.alibaba.com/product-gs/eco-friendly-plastic-flower-pot-biodegradable-flower-pot-294872929.html (08/11/2012, 10h)

[33] PLA:Link:http://portuguese.alibaba.com/product-gs/pla-plant-pot-with-saucer 608042213.html (08/11/2012, 10h)

[34] Pó de Palha:Link 1 http://portuguese.alibaba.com/product-gs/organic-herb-bonsai-442504268.html (08/11/2012, 12h)

[35] Pó de Palha:Link 2 http://portuguese.alibaba.com/product-gs/fragreen-biodegradable-vase-412952214.html (08/11/2012, 12h)

Anexos