Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Márcia Dalila Ribeiro Silva

Avaliação do Potencial de Reciclabilidade de Sistemas Poliméricos Expandidos

Avaliação do Potencial de Reciclabilidade de Sistemas Poliméricos Expandidos

Márcia Silva

UMinho | 2024

novembro de 2024

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Márcia Dalila Ribeiro Silva

Avaliação do Potencial de Reciclabilidade de Sistemas Poliméricos Expandidos

novembro de 2024

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Márcia Dalila Ribeiro Silva

Avaliação do Potencial de Reciclabilidade de Sistemas Poliméricos Expandidos

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de:
Professora Doutora Olga Carneiro
Engenheiro Renato Reis

outubro de 2024

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

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

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

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



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações
CC BY-NC-ND

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

AGRADECIMENTOS

O meu percurso académico começou em 2016, pensei que ia ser tudo fantástico, com algumas dificuldades pelo meio, mas no geral seria tudo bom e que iria acabar em 5 anos como era previsto. A realidade foi bem diferente.

Em 2018 (início do meu 3º ano) descobri algo que me iria proporcionar uma luta interna enorme, que me iria dificultar esta ideia que eu tinha do meu percurso académico e quando finalmente estava a aprender a lidar comigo e com esta nova realidade, aconteceu a quarentena. Foi difícil não só para mim, mas para muitos e acredito que muitos perderam o foco como eu.

Resumindo, esta Dissertação de Mestrado resulta de cinco anos de esforço, um período de quarentena no meio, um ano a recuperar e mais dois anos de altos e baixos, de muita dedicação, muito choro e momentos de extrema dificuldade para o meu psicológico, mas que no final tudo valeu a pena.

Um agradecimento especial ao PIEP por me permitir efetuar a presente Dissertação nas instalações e pelo apoio fornecido durante a realização da mesma e à Vizelpas - Flexible Films, S.A. que me garantiu esta oportunidade de realizar a dissertação no PIEP, depois de ter realizado o Projeto Individual nesta empresa. À Universidade do Minho, agradeço as memórias, boas e más, que me proporcionou e que irei guardar com nostalgia.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Engenheiro Renato Reis por todo o apoio, disponibilidade e orientação prestados durante a realização da parte prática do projeto. E queria também agradecer à minha orientadora, a Professora Olga Carneiro, pela orientação e enorme paciência durante as várias etapas do projeto.

Acima de tudo, quero agradecer à minha família por me aturar e compreender todas as minhas dificuldades e mesmo assim nunca me deixarem desistir, por me proporcionarem toda a ajuda necessária e todas as ferramentas que poderiam oferecer dentro da capacidade deles.

Também queria agradecer ao meu namorado, Vitor, pelo apoio incondicional e constante motivação nestes últimos momentos da minha Dissertação. E não me posso deixar de agradecer a toda a equipa da Sacred, principalmente à Isabel por todo o apoio e por me deixar acabar esta Dissertação no estúdio de tatuagens (o meu local de trabalho).

Um agradecimento especial a todos.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

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

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

RESUMO

O aumento exponencial dos resíduos plásticos encontrados nos ambientes terrestes e marinhos tem levado a União Europeia a uma crescente preocupação com a sustentabilidade e a gestão adequada desses resíduos, incentivando a mesma na criação de uma diretiva com objetivo de restringir e proibir os produtos mais problemáticos e de utilização única. Os sistemas poliméricos expandidos têm sido amplamente utilizados em várias aplicações, como embalagens, isolamentos térmicos, mobiliários e construção civil, devido às suas propriedades de leveza, isolamento térmico e mecânico. No entanto, a reciclabilidade desses materiais expandidos ainda é um desafio, uma vez que a sua complexa estrutura celular e a presença de agentes expansores podem dificultar o processo de reciclagem. Portanto, é fundamental avaliar o potencial de reciclabilidade desses sistemas poliméricos expandidos, considerando aspetos técnicos, econômicos e ambientais.

O trabalho focou-se em estudar dois tipos de combinações de sistemas poliméricos expandidos, PLA (Poli (ácido lático)) com 2% de Azodicarbonamida e, SEBS (Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno) com 2% de microesferas. Estas duas combinações foram obtidas a partir da extrusão para produção do material polimérico necessário para passar à segunda fase, a 1ª injeção de cada combinação com a expansão dos agentes expansores. De seguida passou se á reciclagem primária de cada combinação de sistemas poliméricos expandidos. O material resultante da reciclagem foi adicionado a cada combinação correspondente nas seguintes percentagens, material virgem com 20% de material reciclado e 2% de agente expansore e, material virgem com 50% de material reciclado e 2% de agente expansor. De seguida, as combinações que apresentam agentes expansores foram novamente injetadas (2ª injeção) para serem analisadas e perceber como o material reage ao reprocessamento e à presença de novos agentes e se os mesmos reagem com os residios dos agentes expansores anteriores.

A última fase foi a análise de todos os sistemas poliméricos expandidos, recorrendo a ensaios de Medição do Índice de Fluidez (MFI), ensaios de densidade, ensaios de FTIR (Espetroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier) e observação do material resultante.

Palavras-chave: sistemas poliméricos expandidos, reciclabilidade, agente expansor, impacto ambiental, material reciclado, PLA, SEBS, azodicarbonamida, microesferas.

ABSTRAC

The exponential increase in plastic waste found in terrestrial and marine environments has led the European Union to an increasing concern for sustainability and the proper management of this waste, encouraging the creation of a directive aimed at restricting and banning the most problematic single-use products. Expanded polymeric systems have been widely used in various applications, such as packaging, thermal insulation, furniture, and civil construction, due to their lightweight properties, thermal and mechanical insulation. However, the recyclability of these expanded materials remains a challenge, as their complex cellular structure and the presence of blowing agents can hinder the recycling process. Therefore, it is essential to assess the recyclability potential of these expanded polymer systems, considering technical, economic, and environmental aspects.

The study focused on two types of combinations of expanded polymeric systems: PLA (Polylactic Acid) with 2% Azodicarbonamide and SEBS (Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene copolymer) with 2% microspheres. These two combinations were obtained through extrusion to produce the necessary polymeric material for the second phase, the first injection of each combination with the expansion of the blowing agents. Following that, primary recycling of each combination of expanded polymeric systems was conducted. The recycling material was added to each corresponding combination in the following percentages: virgin material with 20% recycled material and 2% blowing agent, and virgin material with 50% recycled material and 2% blowing agent. Subsequently, the combinations containing blowing agents were re-injected (second injection) to analyze how the material responds to reprocessing and the presence of new agents, and whether they react with residues from the previous blowing agents.

The final phase involved the analysis of all the expanded polymeric systems, using Melt Flow Index (MFI) tests, density tests, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) tests, and observation of the resulting material.

Keywords: expanded polymeric systems, recyclability, blowing agent, environmental impact, recycled material, PLA, SEBS, azodicarbonamide, microspheres.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- SEBS - Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno
- PLA - Poli (ácido lático)
- AZO - Azodicarbonamida
- MR - Material Reciclado
- AE - Agente Expansor
- MFI - Medição do Índice de Fluidez
- FTIR - Espetroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier
- CH – Radical Metilidino
- CH_2 - Metileno
- CH_3 - Metilo (radical metila)
- O - Oxigénio
- H_2N – Radical do grupo Amino
- N – Azoto (ou Nitrogénio)
- N_2 - Dinitrogénio
- CO - Monóxido de Carbono
- NH_3 - Amónio ou Amoníaco
- CO_2 - Dióxido de Carbono

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS iii
DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE iv
RESUMO v
ABSTRAC vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS vii
Índice de Figuras x
Índice de Tabelas xii
1. Introdução 1
1.1. Apresentação da empresa 1
1.2. Enquadramento 2
1.3. Objetivos 3
1.4. Estrutura da dissertação 4
2. Estado da arte 5
2.1. Sistemas poliméricos expandidos 5
2.2. Agentes expansores 6
2.3. Teoria da expansão 8
2.4. Injeção de Sistemas Poliméricos Expandidos 9
2.5. Seleção das combinações 10
2.5.1. SEBS e Microesferas 10
2.5.2. PLA e Azodicarbonamida 12
2.6. Reciclagem 16
2.6.1. Reciclagem do SEBS 18
2.6.2. Reciclagem do PLA 19
2.6.3. Reciclagem de Sistemas Poliméricos Expandidos 20
2.7. Incorporação de material reciclado e os seus efeitos nas propriedades do produto final 22
3. Procedimento experimental 24

3.1. Materiais 26
3.1.1. Combinação SEBS e Microesferas 26
3.1.2. Combinação PLA e Azodicarbonamida 27
3.2. Extrusão/Composição 29
3.2.1. Condições de extrusão da combinação SEBS e Microesferas 30
3.2.2. Condições de extrusão da combinação PLA e Azodicarbonadamida 33
3.3. Injeção 36
3.3.1. Condições de injeção da combinação SEBS e Microesferas 36
3.3.2. Condições de injeção da combinação PLA e Azodicarbonamida 38
3.4. Reciclagem primária 39
3.5. Caraterização da matéria-prima 40
3.5.1. Massa Volúmica 40
3.5.2. MFI – Medição do Índice de Fluidez 42
3.5.3. FTIR - Espetroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier 43
4. Apresentação e discussão de resultados 45
4.1. Caraterização da matéria-prima 45
4.1.1. Massa Volúmica 46
4.1.2. MFI - Medição do Índice de Fluidez 49
4.1.3. FTIR - Espetroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier 50
5. Conclusões e sugestões de trabalhos futuros 57
Referências bibliográficas 59
Anexos 62

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura química do copolímero SEBS..... 10
Figura 2 - Processo de expansão das microesferas..... 11
Figura 3 - Estrutura química do PLA..... 13
Figura 4 - Estrutura química da Azodicarbonamida..... 14
Figura 5 - Esquema da decomposição da Azodicarbonamida..... 15
Figura 6 - 1ª Parte do Processo Produtivo..... 24
Figura 7 - 2ª Parte do Processo Produtivo..... 25
Figura 8 - Excerto da Ficha técnica do SEBS..... 26
Figura 9 - Excerto da Ficha técnica das Microesferas Expancel®..... 27
Figura 10- Excerto da Ficha técnica do PLA..... 27
Figura 11 - Foto (esquerda) da Extrusora Coperion ZSK 26 e ilustração esquemática (direita) da formatação modular do cilindro da extrusora..... 29
Figura 12 - Doseador gravimétrico K-SFS-24 e respetivo monofuso..... 29
Figura 13 - Doseador volumétrico K-ML-KT20, com duplo fuso compacto incorporado..... 30
Figura 14 - Amostras da 1ª Extrusão, SEBS virgem (A), SEBS + 2% Microesferas sem expansão (B), SEBS + 2% Microesferas expandido (C)..... 31
Figura 15 - Amostras da 1ª Extrusão, PLA virgem (A), PLA + 2% AZO sem expansão (B), PLA + 2% AZO expandido (C)..... 34
Figura 16 - Degradação do SEBS + 50% MR + 2% Microesferas produzido com as condições de processamento da 1ª Injeção..... 37
Figura 17 - Degradação do PLA + 20% MR + 2% Microesferas produzido com as condições de processamento da 1ª Injeção..... 38
Figura 18 – Balança analítica OHAUS Pioneer PA214 com o kit densidades OHAUS instalado. 41
Figura 19 - Equipamento utilizado para o ensaio de MFI, GÖTTFERT MI-3..... 42
Figura 20 – Equipamento de FTIR do modelo Spectrum BX FT-IR com e sem o acessório de ATR..... 44
Figura 21 - SEBS com 2% de Microesferas expandido..... 45
Figura 22 - PLA com 2% de Azodicarbonamida expandido..... 45
Figura 23 - Gráfico de FTIR do SEBS virgem..... 51
Figura 24 - Gráficos de FTIR e as suas diferentes variantes em comparação..... 52
Figura 25 - Gráficos de FTIR do SEBS com 20% MR em comparação..... 52

Figura 26 - Gráficos de FTIR do SEBS com 50% MR em comparação 53
Figura 27 - Gráfico de FTIR do PLA virgem 54
Figura 28 - Gráficos de PLA e diferentes variantes em comparação 55
Figura 29 - Gráficos de FTIR do PLA com 20% MR em comparação 55
Figura 30 - Gráficos de FTIR do PLA com 50% MR em comparação 56
Figura 31 - Gráfico de FTIR de SEBS + 2% Microesferas (1ª Extrusão) 62
Figura 32 - Gráfico de FTIR de SEBS + 2% Microesferas depois de ser reciclado 62
Figura 33 - Gráfico de FTIR de SEBS + 20% MR (resultante da 2ª Extrusão) 63
Figura 34 - Gráfico de FTIR de SEBS + 20% MR + 2% Microesferas (resultante da 2ª Extrusão) 63
Figura 35 - Gráfico de FTIR de SEBS + 50% MR (resultante da 2ª Extrusão) 64
Figura 36 - Gráfico de FTIR de SEBS + 50% MR + 2% Microesferas (resultante da 2ª Extrusão) 64
Figura 37 - Gráfico de FTIR de PLA + 2% Azodicarbonamida (1ª Extrusão) 65
Figura 38 - Gráfico de FTIR de PLA + 2% Azodicarbonamida depois de ser reciclado 65
Figura 39 - Gráfico de FTIR de PLA + 20% MR (resultante da 2ª Extrusão) 66
Figura 40 - Gráfico de FTIR de PLA + 20% MR + 2% Azodicarbonamida (resultante da 2ª Extrusão) 66
Figura 41 - Gráfico de FTIR de PLA + 50% MR (resultante da 2ª Extrusão) 67
Figura 42 - Gráfico de FTIR de PLA + 50% MR + 2% Azodicarbonamida (resultante da 2ª Extrusão) 67

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Perfil de Temperaturas da 1ª Extrusão da Combinação SEBS e Microesferas..... 30
Tabela 2 - Condições Operatórias da 1ª Extrusão da Combinação SEBS e Microesferas..... 30
Tabela 3 - Perfil de Temperaturas da 2ª Extrusão da Combinação SEBS e Microesferas..... 32
Tabela 4 - Condições Operatórias da 2ª Extrusão da Combinação SEBS e Microesferas..... 32
Tabela 5 - Perfil de Temperaturas da 1ª Extrusão da Combinação PLA e Azodicarbonamida 33
Tabela 6 - Condições Operatórias da Extrusão da Combinação PLA e Azodicarbonamida 33
Tabela 7 - Perfil de Temperaturas da 2ª Extrusão da Combinação PLA e Azodicarbonamida 34
Tabela 8 - Condições Operatórias da 2ª Extrusão da Combinação PLA e Azodicarbonamida..... 35
Tabela 9 - Perfil de Temperaturas das Injeções da Combinação SEBS e Microesferas 37
Tabela 10 - Perfil de Temperaturas das Injeções da Combinação PLA e Azodicarbonamida..... 38
Tabela 11 - Tabela de resultados do Ensaio de Massa Volúmica do SEBS e respetivas combinações 46
Tabela 12 - Tabela de resultados do Ensaio de Massa Volúmica do PLA e respetivas combinações 46
Tabela 13 - Tabela de resultados do Ensaio de MFI do SEBS e do PLA e respetivas combinações 49

1. Introdução

1.1. Apresentação da empresa

O Polo de Inovação em Engenharia de Polímeros (PIEP) é uma organização de direito privado e sem fins lucrativos, focada em tecnologia e ciência, suportado por um modelo de gestão empresarial. O PIEP atua nas áreas de testes, ensaios e diagnóstico de falhas, desenvolvimento de novos materiais e produtos, tecnologias de processamento e ferramentas de produção, com um foco especial na promoção de práticas de desenvolvimento sustentável, como a economia circular e o cuidado com o meio ambiente.

Fundado em 13 de dezembro de 2000, por iniciativa do setor industrial e em colaboração com o Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho (DEP-UM) e o Instituto de Apoio às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação (IAPMEI), o PIEP tem como objetivo principal oferecer produtos e serviços de alta qualidade de forma oportuna, direcionados para as necessidades de pesquisa, desenvolvimento e inovação das empresas do setor de plásticos e áreas relacionadas. Isso é alcançado por meio de atividades como inovação, transferência de tecnologia, consultoria técnico-científica e prestação de serviços. Além disso, o PIEP tem o compromisso de contribuir para a formação e capacitação de recursos humanos com expertise em inovação industrial no campo da engenharia de polímeros.

Atualmente, o PIEP continua a ser um líder na promoção da inovação industrial na área de engenharia de polímeros. A sua equipe multidisciplinar de especialistas oferece serviços técnico-científicos, testes e ensaios, desenvolvimento de novos materiais e produtos, bem como soluções tecnológicas avançadas. O PIEP também desempenha um papel importante na formação e capacitação de profissionais qualificados na indústria de polímeros.

Em resumo, a história do PIEP é uma narrativa de sucesso na colaboração entre a universidade e a indústria, impulsionando a inovação e o desenvolvimento tecnológico na indústria de polímeros em Portugal e além. A sua dedicação à pesquisa aplicada, sustentabilidade e formação de recursos humanos continua a desempenhar um papel vital no crescimento e na competitividade desse setor estratégico [1].

1.2. Enquadramento

Em junho de 2019, a Comissão Europeia emitiu a Diretiva 2019/904, que aborda a redução do impacto ambiental de certos produtos plásticos. A diretriz destaca que cerca de 80% dos resíduos marinhos são compostos por materiais plásticos. Com o objetivo de promover uma economia circular para o plástico, a mencionada Diretiva impõe restrições à utilização de produtos de uso único e estabelece metas para aumentar as taxas de reciclagem na indústria [2].

Dado o aumento da utilização de sistemas poliméricos expandidos, devido às suas características eficientes em termos de consumo de materiais, a reciclagem dos resíduos gerados por esse processo é crucial. Isso não apenas beneficia o meio ambiente, ao reduzir a quantidade de resíduos destinados à incineração e aos aterros, mas também tem implicações económicas, permitindo a recuperação de matérias-primas e diminuindo a necessidade de adquirir matéria-prima virgem.

No contexto deste estudo, foram escolhidas duas combinações distintas de polímeros e agentes expansores: SEBS/Microesferas e PLA/Azodicarbonamida. A seleção destes sistemas foi motivada pelo interesse de pesquisa do PIEP. A escolha do SEBS, um copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno, foi justificada devido à sua ampla aplicação na indústria de calçado, graças às suas propriedades vantajosas e baixo custo. Este copolímero apresenta uma microestrutura com microseparação de fases, proporcionando alta resistência aos raios UV, resistência ao ozono e boa resistência térmica [3].

No que diz respeito à segunda combinação, o poli(ácido lático) ou PLA, um poliéster termoplástico alifático linear obtido a partir de fontes renováveis, foi escolhido devido à sua origem biológica [4].

1.3. Objetivos

A decomposição da azodicarbonamida gera resíduos que podem ter um impacto negativo no processo de reciclagem e reincorporação de material reciclado. Esses resíduos têm a capacidade de interagir com o novo agente expansor introduzido no processo de produção de sistemas poliméricos expandidos.

Uma preocupação significativa relacionada ao processo de reciclagem primária é entender como os agentes expansores não reagidos anteriormente podem interferir na reincorporação do material reciclado. Os agentes expansores podem deixar resíduos durante a reação de decomposição que poderão influenciar de forma negativa o processo de reciclagem e reincorporação de material reciclado, pois estes resíduos podem reagir com o novo agente expansor inserido no processo de produção de sistemas poliméricos expandidos. Será essencial analisar a proporção de agentes expansores que reagiram ou não, e estabelecer uma metodologia para garantir a completa reação desses agentes.

Além disso, é importante considerar a degradação dos materiais poliméricos escolhidos para este estudo. Portanto, a análise da degradação e das propriedades dos sistemas poliméricos expandidos que passaram por um processo de reprocessamento é uma etapa crucial para compreender os mecanismos da reciclagem primária de espumas. Tendo essas informações em mente, o objetivo desta dissertação é examinar e avaliar o potencial do processo de reciclagem primária de sistemas expandidos, identificando os principais desafios associados e propondo soluções para garantir a conformidade com a diretiva mencionada anteriormente.

1.4. Estrutura da dissertação

A Dissertação de Mestrado compreende 5 capítulos, os quais estão detalhados a seguir.

O Capítulo 1 oferece uma breve introdução, apresentando o problema que serviu como base para a execução do projeto.

O Capítulo 2 aborda o Estado da Arte, fornecendo uma fundamentação teórica sobre sistemas poliméricos expandidos, os processos e materiais utilizados na sua produção. Ele inclui uma descrição das etapas, vantagens e desvantagens, além das implicações da seleção das duas combinações materiais e agentes expansores nos dois processos produtivos, extrusão e injeção. Também são abordadas a legislação e normas europeias vigentes relacionadas à utilização e incorporação de materiais reciclados na indústria de embalagens, o tipo de reciclagem utilizada para cada combinação e os efeitos relacionados à introdução de materiais reciclados na indústria de transformação de plásticos.

O Capítulo 3 detalha o procedimento experimental do projeto, descrevendo as condições dos processos produtivos, os ajustes necessários no processamento, os defeitos observados durante o processamento e as condições dos ensaios a serem realizados nas duas combinações de sistemas poliméricos expandidos.

No Capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados obtidos no procedimento experimental.

O Capítulo 5 descreve as principais conclusões retiradas do projeto em relação à utilização de material reciclado e seu impacto nos processos produtivos e no desempenho do produto final. Também são destacadas as principais dificuldades enfrentadas durante a realização do projeto, juntamente com sugestões para trabalhos futuros.

2. Estado da arte

2.1. Sistemas poliméricos expandidos

Os sistemas poliméricos expandidos, ou espumas poliméricas como são mais conhecidos, podem ser definidos como um compósito formado por uma fase gasosa dispersa numa matriz polimérica sólida. Estas estruturas celulares resultam da formação de bolhas gasosas num fundido que irá solidificar posteriormente. Na produção de sistemas poliméricos expandidos é necessário incorporar agentes expansores em quantidades controladas de forma a obter espumas com as densidades e propriedades desejadas.

A morfologia da espuma é dependente de vários fatores, tais como, a presença de superfícies de restrição (tais como as existentes em ferramentas de moldes), as dimensões dos ataques e dos canais de injeção, as condições de processamento e as propriedades dos materiais. Isto possibilita a obtenção de uma vasta diversidade de estruturas celulares e de caraterísticas funcionais, que permite a utilização de espumas em inúmeras aplicações [5].

Este tipo de material polimérico apresenta inúmeras vantagens. Assim, sendo um material com densidade reduzida tem o resultado consequente de poupança de material e redução de custos, para além de apresentar propriedades interessantes incluindo a elevada resistência mecânica por unidade de peso, a capacidade de dissipação de energia de impacto, a capacidade de isolamento térmico e acústico e melhor acabamento (evita o aparecimento de chupados em peças espessas moldadas por injeção) [5].

Em geral, as espumas poliméricas podem ser classificadas em dois tipos, espumas de estrutura celular aberta e espumas de estrutura celular fechada, tendo em conta a sua estrutura celular [5].

Em relação às suas caraterísticas mecânicas, as espumas dividem-se em duas categorias, espumas rígidas e espumas flexíveis. As espumas rígidas são subdivididas em duas classes, dependendo da sua aplicação: estruturais (alta resistência mecânica) ou não-estruturais (utilizadas principalmente como isolamento acústico ou térmico). As espumas flexíveis podem ser subdivididas em viscoelásticas e de alta resiliência ou histerese [5].

2.2. Agentes expansores

Os agentes expansores são substâncias adicionadas a polímeros ou outros materiais para promover a expansão ou a formação de células durante o processo de fabricação de sistemas poliméricos expandidos. Esses agentes são responsáveis por criar a estrutura celular característica desses materiais, que apresentam uma série de propriedades desejáveis, como baixa densidade, leveza, isolamento térmico e mecânico. A escolha adequada do tipo e quantidade de agente expansor é crucial para obter as propriedades desejadas nos sistemas poliméricos expandidos, e o estudo desses agentes é importante para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis e com menor impacto ambiental.

Os agentes expansores são, por norma, compostos químicos que se decompõem nas condições de processamento do fundido polimérico. Estes são utilizados diretamente nos equipamentos de produção através da mistura física com o granulado da matriz polimérica. Podem existir diversos tipos de agentes expansores, em que estes são divididos em 3 categorias, agentes expansores químicos, agentes expansores físicos e microesferas, e a sua escolha é dependente do tipo de material polimérico selecionado para o produto com as propriedades finais desejadas [5].

Os agentes expansores químicos são compostos sólidos que se decompõem em substâncias gasosas e sólidas a temperaturas elevadas e apresentam-se em forma de pó.

Existem vários tipos de agentes expansores químicos que diferem no tipo de gás gerado e no tipo de reação que a formação deste gás produz, que pode absorver energia (processo endotérmico) ou libertar energia (processo exotérmico). Os agentes expansores químicos do tipo endotérmico são caraterizados pela reação endotérmica de decomposição em dióxido de carbono e água, que necessita do constante fornecimento de calor para iniciar a formação de gás e garantir a continuidade do processo de expansão. Os agentes expansores químicos do tipo exotérmico são compostos orgânicos em que a sua decomposição origina sobretudo azoto, sendo esta iniciada quando é atingida a temperatura de decomposição havendo, assim, a geração de calor que ativa a decomposição das partículas adjacentes do agente expansor. A azodicarbonamida pertence a este tipo de agentes expansores químicos do tipo exotérmico, sendo o mais consumido pela indústria, representando cerca de 80% do consumo global de agentes expansores químicos [6] [7].

Os agentes expansores físicos são gases comprimidos ou líquidos voláteis, que se expandem ou volatilizam durante o processamento. Estes são diretamente injetados no fundido polimérico e dissolvem-se sob pressões elevadas aplicadas [8].

As microesferas expansíveis são constituídas por um hidrocarboneto encapsulado em uma membrana externa plástica. Este tipo de agente expansor pode ser considerado como uma versão encapsulada de um agente expansor físico, pois o aumento da temperatura leva ao amolecimento da membrana e à evaporação do líquido volátil contido na esfera que provoca o aumento da pressão interna e a expansão da membrana [9].

2.3. Teoria da expansão

A formação de sistemas poliméricos expandidos com agentes expansores envolve três etapas: formação ou nucleação da bolha, crescimento da bolha e estabilização da estrutura [5].

A primeira etapa é a formação de bolhas de gás no interior da fase líquida. O polímero misturado com o agente expansor começa a sofrer a ação do calor e plastifica, mas não é o suficiente para causar a decomposição do agente expansor [5].

Na segunda etapa ocorre o crescimento das bolhas causado pela decomposição do agente expansor na massa polimérica já plastificada, fazendo com que haja uma libertação de gás e consequente aumento de volume. As células formadas crescem até atingirem um ponto de equilíbrio com a tensão superficial [5].

A terceira e última etapa consiste na estabilização das células de gás formadas e consequente solidificação da matriz polimérica para manter a geometria da estrutura celular formada [5].

A dimensão e densidade das células formadas influenciam diretamente as propriedades físicas e mecânicas dos sistemas poliméricos expandidos. Os principais fatores que influenciam o tipo de espuma formada são: o tipo de processo usado para a moldação, o tipo de agente expansor, o tipo do polímero, e a presença de aditivos e de cargas de nucleação das células [5].

2.4. Injeção de Sistemas Poliméricos Expandidos

Na moldação por injeção convencional, prevalecem dois tipos de processos de produção de espumas estruturais com agentes expansores químicos: i) injeção de baixa pressão , em que o molde não é totalmente preenchido na fase de injeção, sendo a pressão interna do gás responsável por completar o preenchimento da impressão e compensar a contração da peça; ii) injeção de alta pressão em que a cavidade do molde é totalmente preenchida na fase de injeção, sendo geradas pressões típicas de moldação por injeção convencional. Este termo de pressão está associado ao nível de pressões desenvolvido que origina a geometria a moldar [10].

A técnica de injeção de baixa pressão apresenta a impossibilidade de controlar a percentagem de gás que se perde durante o enchimento da cavidade. Isto acontece devido a princípios termodinâmicos e tem consequências diretas na massa e na qualidade superficial das peças moldadas.

Em relação à injeção de alta-pressão, durante este processo o fundido entra em contacto com a parede fria do molde, gerando um choque térmico entre ambos que tem como consequência uma casca solida de material expandido. As vantagens da utilização desta técnica são: a obtenção de cascas mais espessas, melhor reprodução da impressão e uma qualidade superficial elevada. É possível controlar a densidade do produto final, através do controlo estreito do movimento da expansão, ou efetuando a combinação de secções solidas, onde é necessária resistência mecânica, com redução em zonas não críticas do produto [11] [12].

2.5. Seleção das combinações

2.5.1. SEBS e Microesferas

O copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno, mais conhecido por SEBS, é um copolímero tribloco considerado um elastómero termoplástico. Este tipo de copolímero apresenta uma parte rígida, corresponde ao estireno, e uma parte flexível ou borrachosa que é o etileno-butileno. A sua estrutura química está representada na figura 2 [3].

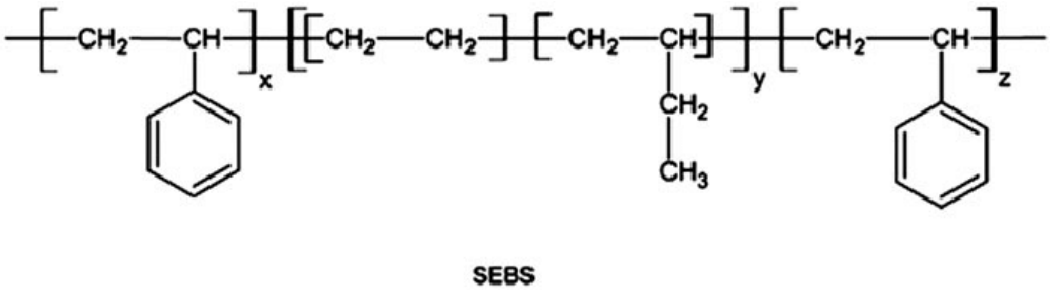


Figura 1. Estrutura química do copolímero SEBS

Este tipo de copolimero pertence ao grupo de elastómeros termoplásticos (TPES – Thermoplastic Elastomers). O SEBS possui características de elasticidade, resistencia ao envelhecimento e boa processabilidade, sendo amplamente utilizado em embalagens, brinquedos, peças automotivas, calçado, entre outros [13] [14].

Os TPSs foram usados como material para solas de sapatos e, nessa aplicação, também foram expandidos. Infelizmente, não é um dos grupos TPE que foram estudados recentemente, e as informações sobre espuma são escassas. O SEBS pode ser expandido pelo menos fisicamente e com microesferas expansíveis [14] [15].

Uma das informações mais importantes é que os TPEs são um pouco mais imprevisíveis para expandir por causa de suas estruturas complexas e viscosidades mais altas. É mais difícil prever mudanças na estrutura da espuma ao alterar os parâmetros de processamento e mais otimização é necessária [9].

As microesferas expansíveis são pequenas partículas esféricas de polímero com hidrocarbonetos no interior, com dimensões na faixa micrométrica, ou seja, com diâmetros que variam de alguns micrómetros a algumas centenas de micrómetros.

Quando aquecido, o polímero amolece e a pressão do gás aumenta. As esferas permanecem pequenas ou expandem apenas ligeiramente, dentro do injetor. Quando a pressão externa cai, como quando o material é injetado para um molde, as esferas expandem para um volume de 40 a 70 vezes do que o seu volume não expandido. A figura 3 ilustra a mudança nas microesferas após a expansão (figura retirada do artigo com a referência [9]).

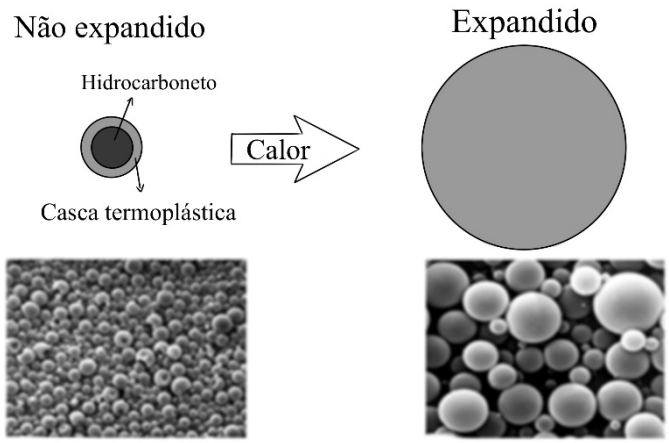


Figura 2 - Processo de expansão das microesferas

Para manter o gás dentro das esferas, o material da casca/barreira deve ter boas propriedades de barreira. As microesferas expansíveis são feitas de copolímeros com propriedades variadas para serem usadas em diferentes condições. Além disso, o hidrocarboneto varia entre diferentes graus. Dessa forma, o grau de microesfera mais adequado pode ser escolhido para um grupo diversificado de aplicações [9].

As microesferas expansíveis são fabricadas através de um processo conhecido como polimerização em suspensão. Os monómeros, que formam a casca do copolímero, são combinados com o hidrocarboneto desejado e depois dispersos em água. Em seguida, essa dispersão é aquecida com um ativador solúvel em óleo para iniciar a polimerização, durante a qual os monómeros se unem formando esferas poliméricas que encapsulam o hidrocarboneto interno. O tamanho médio das microesferas pode ser ajustado modificando a fórmula e a velocidade de agitação da dispersão. Após a produção, as esferas são classificadas e separadas em diferentes faixas de tamanho. Isso permite um controle ainda mais preciso do tamanho das microesferas no produto final [9].

Uma maior variedade de polímeros pode ser expandida utilizando microesferas expansíveis em comparação com outros métodos de formação de espuma. Isso se deve ao facto de que o gás é encapsulado dentro do material da microesfera, eliminando a necessidade de a matriz polimérica ter de suportar as estruturas da expansão de outro tipo de agentes expansores. O requisito para o polímero é que ele possa ser processado a uma temperatura suficientemente baixa para permitir o uso das microesferas. Se a temperatura for muito elevada, as microesferas rompem e colapsam [9].

As microesferas podem possuir propriedades exclusivas e serem empregues para conferir características específicas a materiais e produtos. Além de reduzir peso e densidade, as microesferas expansíveis proporcionam isolamento térmico e acústico comprovado, absorção de choque e vibração e propriedades antiderrapantes. Elas também melhoram a estética da superfície e a estabilidade dimensional. Embora as propriedades mecânicas, como resistência ao desgaste e alongamento, sejam reduzidas, como ocorre em todos os métodos de formação de espuma, os valores relativos, que consideram a diminuição da densidade, permanecem praticamente inalterados [9].

Por exemplo, em aplicações de revestimentos e tintas, as microesferas podem ser adicionadas para melhorar a resistência ao desgaste, a resistência química, a aparência ou a durabilidade dos produtos finais. Elas também são amplamente utilizadas em setores como cosméticos, farmacêuticos, cuidados pessoais, indústria automobilística, eletrônica, nanotecnologia, entre outros. Na moldação por injeção, as microesferas expansíveis são geralmente utilizadas para peças espessas e simples, sendo as suas aplicações de espuma mais importantes as solas de sapato e rolhas sintéticas de vinho.

O uso de microesferas em diversas aplicações exige um controle cuidadoso das suas características, como tamanho, forma, distribuição do tamanho das partículas, densidade, composição química e propriedades de superfície, para assegurar o desempenho e a qualidade dos produtos finais.

2.5.2. PLA e Azodicarbonamida

Com o crescente aumento dos impactos ambientais causados pela deposição inadequada dos resíduos poliméricos, muitos biopolímeros têm sido estudados com o objetivo de reduzir estes impactos.

O Poli (acido lático), PLA, é um poliéster termoplástico alifático linear produzido a partir de fontes renováveis e facilmente biodegradável. É considerado como uma alternativa aos polímeros convencionais sintéticos convencionais, como o polietileno (PE, polipropileno (PP) e poliestireno (PS), pois apresenta um desempenho mecânico similar a estes, especialmente aqueles com elevada elasticidade e alta rigidez. Este polímero é produzido através da polimerização do acido lático, que é obtido como um subproduto na fermentação de açucares e amido [4] [16].

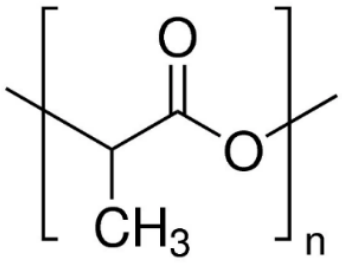


Figura 3 - Estrutura química do PLA

A biodegrabilidade do PLA tem sido outro parâmetro importante, além das suas propriedades térmicas e mecânicas serem superiores a de outros polímeros biodegradáveis. O PLA é considerado um dos mais promissores biomateriais, uma vez que este polímero apresenta ótimas propriedades como biocompatibilidade, biodegrabibilidade, resistência mecânica e é atoxico.

Entretanto, para muitas aplicações as propriedades mecânicas e de degradação do PLA são muito importantes e precisam de ser adequadas à sua aplicação.

A degradação do PLA pode ocorrer em razão da hidrolise das ligações ésteres do polímero e fatores como a cristalinidade e a massa molecular podem afetar a taxa de degradação do PLA [17].

Alem disso, o processo de fabricação e de síntese do PLA é considerado de alto custo e devido a isso encontra resistência quanto ao seu uso na indústria. Para além das suas propriedades mecânicas precisarem de ser aperfeiçoadas no que diz respeito à sua natureza frágil.

A azodicarbonamida é um composto químico utilizado como agente expansor em diferentes aplicações industriais, principalmente na indústria de plásticos e borrachas. É conhecida pelo seu nome químico "azodicarbonamida" ou pela sigla referida nesta dissertação "AZO". É um pó cristalino amarelo que se decompõe termicamente em azoto, monóxido de carbono, dióxido de carbono e amoníaco quando aquecido a altas temperaturas. Esta libertação de gases resulta num aumento de volume, fazendo com que a azodicarbonamida seja amplamente utilizada como um agente expansor em processos de fabrico de polímeros expandidos, como espumas de polietileno, polipropileno e outros materiais plásticos, para além de ser um agente expansor relativamente barato [8].

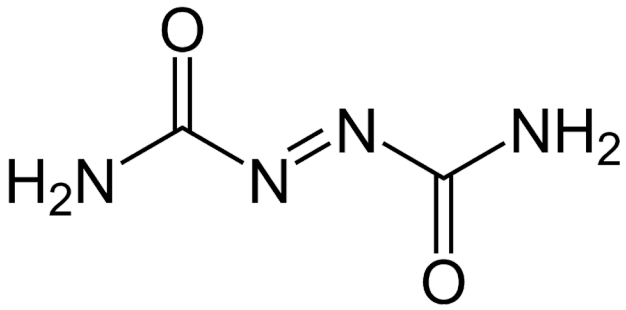


Figura 4 - Estrutura química da Azodicarbonamida

A azodicarbonamida é escolhida como agente expansor devido à sua alta eficiência em gerar gás e promover a expansão das células, resultando em uma estrutura celular típica de materiais expandidos. Esses materiais expandidos apresentam características como baixa densidade, isolamento térmico e mecânico, tornando-os ideais para aplicações em indústrias automobilísticas, embalagens, calçados, entre outros [5].

No entanto, é importante notar que a azodicarbonamida tem sido objeto de regulamentação em alguns países devido a preocupações com a sua toxicidade e potencial libertação de gases prejudiciais à saúde. Por isso, o seu uso em algumas aplicações pode ser restrito em certas regiões ou indústrias, e é importante seguir as regulamentações locais e as boas práticas de segurança no manuseio e utilização da azodicarbonamida.

Ao contrário de outros agentes expansores, a AZO não suporta a combustão e os seus resíduos de decomposição são brancos e inodores (Figura 6) [8].

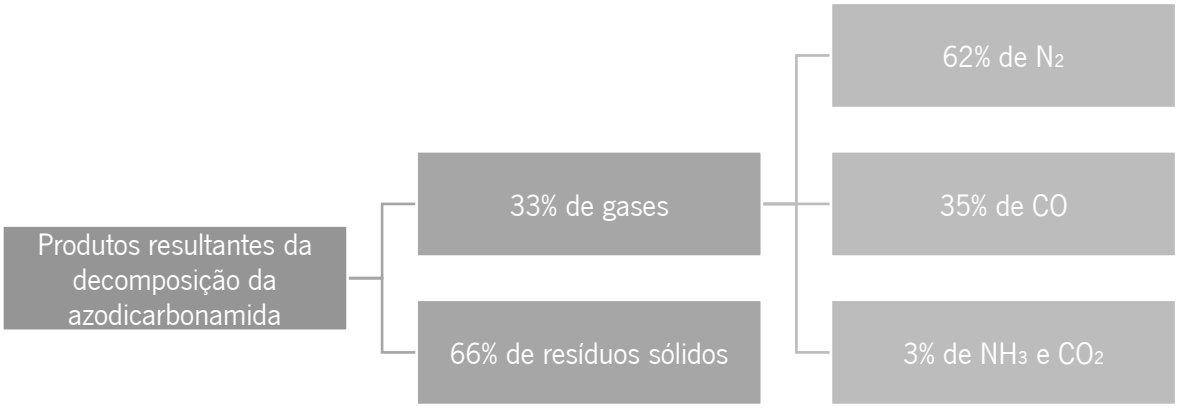


Figura 5 - Esquema da decomposição da Azodicarbonamida

2.6. Reciclagem

A Diretiva 2019/904, também conhecida como a Diretiva de Plásticos de Uso Único, é uma legislação da União Europeia (UE) que foi adotada em junho de 2019 com o objetivo de reduzir a poluição causada pelos plásticos de uso único e promover uma economia circular mais sustentável.

A diretiva tem como objetivo reduzir a poluição causada pelos plásticos de uso único, como talheres, pratos, copos e recipientes de alimentos, bem como produtos de tabaco com filtros de plástico, que são frequentemente encontrados nas praias e oceanos.

Esta também proíbe a colocação no mercado de certos produtos de plástico de uso único para os quais existem alternativas mais sustentáveis e facilmente disponíveis no mercado. Isso inclui produtos como talheres, pratos, copos e recipientes de alimentos feitos inteiramente ou parcialmente de plástico.

A diretiva estabelece metas obrigatórias de reciclagem de garrafas de plástico até 2025, com uma meta inicial de 77% até 2025 e 90% até 2029. Introduz o princípio de responsabilidade do produtor, o que significa que os fabricantes de produtos de plástico de uso único serão responsáveis por financiar a coleta seletiva e a gestão adequada desses produtos após o uso, incluindo medidas como a rotulagem adequada e ações de conscientização do consumidor. Prevê a obrigação dos Estados-membros de estabelecer sistemas de contribuição financeira pelos produtores para financiar a coleta e gestão adequada de produtos de plástico de uso único e ações de conscientização do consumidor, como campanhas de informação e educação, para aumentar a compreensão dos impactos negativos dos plásticos de uso único e promover comportamentos mais sustentáveis.

Além das medidas acima mencionadas, a diretiva também aborda questões como a redução do uso de produtos de plástico descartáveis em eventos e festivais, a promoção de alternativas sustentáveis, a rotulagem adequada de produtos de plástico, a redução de detritos de artes de pesca abandonadas no mar e a redução de poluição causada por toalhetes umedecidos.

Em resumo, a Diretiva 2019/904 busca reduzir a poluição causada pelos plásticos de uso único por meio da proibição de certos produtos, estabelecimento de metas de reciclagem,

responsabilidade do produtor, contribuição financeira, sensibilização do consumidor e outras medidas para promover uma economia circular mais sustentável [2].

Com esta diretiva em mente, a indústria começou a aplicar em média 20% de material reciclado na matriz que irá constituir o produto final.

A reciclagem pode ser feita de 4 maneiras diferentes: reciclagem primária, reciclagem mecânica (ou reciclagem secundária), reciclagem química ou feedstock (ou reciclagem terciária), incineração ou recuperação de energia (ou reciclagem quarternária) e aterro. O tipo de reciclagem que irá ser elaborado de seguida é a reciclagem primária pois é o método utilizado nesta dissertação.

A Reciclagem primária/Reprocessamento, em que o desperdício (material com grau de contaminação e de degradação baixo) é triturado e extrudido novamente em produto granulado, sendo posteriormente incorporado nas operações produtivas. Contudo, uma das grandes preocupações associadas a este processo é degradação do material causada pelo processamento repetitivo [18].

A degradação do material polimérico provoca alterações substanciais na estrutura molecular, quando o material é exposto a uma temperatura superior à sua temperatura de fusão ou quando este passa por vários ciclos de processamento. A degradação é conhecida pela coexistência de processos de reticulação, que aumenta o peso molecular, e de cisão de cadeias, que provoca a diminuição do peso molecular médio. Também pode ocorrer a formação de insaturações resultante de ataque térmico ou químico e o aparecimento de ciclizações em consequência de reações das cadeias laterais. Estes acontecimentos levam à perda das propriedades físicas, químicas, reológicas, mecânicas e térmicas do material, bem como a sua aparência. Então, por norma, é feita uma junção do material reciclado com material virgem para a obtenção de melhores resultados de propriedades e qualidade do produto final. De forma geral, a degradação de polímeros pode ocorrer por fatores físicos, químicos, entre outros e depende da estrutura do polímero. Assim, o estudo da degradação e das propriedades dos polímeros que passaram por um processo de reprocessamento é um passo importante na compreensão dos mecanismos da reciclagem primária [19].

2.6.1. Reciclagem do SEBS

O processo de reciclagem do SEBS é um procedimento que visa recuperar e reutilizar esse tipo de copolímero para novos produtos, reduzindo assim o consumo de recursos naturais e o impacto ambiental associado à produção de materiais virgens.

Durante o processo de reciclagem, o SEBS pode passar por várias mudanças nas suas propriedades, que podem ser atribuídas a diferentes fatores do processo. O SEBS é exposto a altas temperaturas, o que pode levar à degradação térmica do material. Isso pode resultar na quebra das cadeias poliméricas, reduzindo as propriedades mecânicas, como a resistência à tração e a elasticidade, tornando-o menos flexível e em que a degradação das cadeias poliméricas pode tornar o material mais frágil [15].

As propriedades térmicas e de processamento também sofrem alterações. Pode haver uma ligeira alteração na temperatura de fusão, o que pode afetar a processabilidade do SEBS reciclado e o material reciclado pode ter uma janela de processamento mais estreita, exigindo ajustes nos parâmetros de processamento para obter um produto final de alta qualidade.

Também ocorrem alterações nas propriedades físicas em que a aparência superficial do SEBS reciclado pode ser afetada, resultando em um acabamento menos uniforme e em cores inconsistentes. Pequenas mudanças na densidade podem ocorrer devido à introdução de ar ou à formação de bolhas durante o processo de reciclagem. Durante a reciclagem, o SEBS pode ser contaminado com outros polímeros ou impurezas, o que pode afetar negativamente suas propriedades mecânicas e térmicas. Misturas inadequadas com outros materiais reciclados podem resultar em incompatibilidades, levando à formação de fases separadas que diminuem a coesão e a resistência do material final [15].

Em resumo, enquanto a reciclagem do SEBS apresenta desafios, práticas adequadas de processamento e a utilização de aditivos específicos podem mitigar muitos dos impactos negativos, permitindo a produção de materiais reciclados com propriedades adequadas para diversas aplicações [14].

2.6.2. Reciclagem do PLA

A reciclagem do PLA é semelhante à do SEBS apesar de ser um material diferente, pois é utilizada a reciclagem primária.

O ácido poliláctico (PLA) é um polímero biodegradável feito a partir de recursos renováveis, como amido de milho ou cana-de-açúcar. Embora o PLA seja reciclável, o processo de reciclagem apresenta desafios únicos devido às suas propriedades físicas e químicas.

O PLA é sensível ao calor. Durante a reciclagem, a exposição a altas temperaturas pode causar a degradação das cadeias poliméricas, resultando em uma redução das propriedades mecânicas do material reciclado. A degradação das cadeias poliméricas durante a reciclagem pode resultar em uma diminuição da resistência à tração e à flexão. O PLA reciclado pode ser mais frágil e menos resistente do que o PLA virgem. Pode haver uma diminuição na elasticidade, tornando o material reciclado mais rígido e quebradiço [4].

As propriedades térmicas e óticas também sofrem alterações. A temperatura de transição vítrea do PLA reciclado pode ser reduzida devido à degradação molecular, afetando a estabilidade térmica do material. Similarmente, a temperatura de fusão pode ser ligeiramente afetada, influenciando o comportamento de processamento do material reciclado. A transparência do PLA reciclado pode ser comprometida pela presença de contaminantes ou pela degradação do material, resultando em um produto final menos claro e mais turvo. A cor do PLA reciclado pode ser alterada, apresentando amarelamento ou outras mudanças de cor devido à degradação térmica e à oxidação [17].

O PLA também é suscetível à degradação hidrolítica, onde a presença de humidade pode acelerar a quebra das cadeias poliméricas durante o processamento, afetando negativamente a integridade do material [17].

Como na reciclagem do SEBS, a presença de contaminantes durante o processo de. reciclagem pode afetar negativamente as propriedades do PLA reciclado. Isso inclui resíduos de outros plásticos, aditivos ou impurezas. A mistura com outros polímeros pode resultar em incompatibilidades, afetando a qualidade e as propriedades mecânicas do produto reciclado.

2.6.3. Reciclagem de Sistemas Poliméricos Expandidos

A reciclagem de sistemas poliméricos expandidos é um processo específico que envolve a recuperação e reutilização destes materiais que contêm agentes expansores e resíduos de agentes expansores. Este processo é importante para a gestão sustentável de resíduos e a conservação de recursos, devido a políticas governamentais e iniciativas da indústria que incentivam práticas de reciclagem e o desenvolvimento de produtos mais sustentáveis, visando uma economia circular onde os resíduos são minimizados e os materiais são continuamente reutilizados.

O processo de reciclagem de materiais poliméricos com agentes expansores expandidos pode ser realizado através de processos químicos, térmicos ou mecânicos, que visam decompor ou evaporar os agentes expansores, deixando apenas o polímero base, usando trituradores mecânicos ou outros equipamentos apropriados. Os agentes expansores presentes nos materiais expandidos precisam ser removidos para possibilitar a reciclagem adequada [5].

O processo utilizado nesta dissertação foi o processo mecânico que envolve o uso de forças mecânicas, como trituração ou moagem, para remover os agentes expansores dos materiais expandidos. Os materiais são triturados em pequenas partículas, o que pode resultar na quebra das células expandidas e na libertação dos agentes expansores.

O material triturado é inserido na matriz polimérica, fundido, reextrudido e de seguida usado noutros processos produtivos, como a moldação por injeção, para formar novos produtos. Este método é comum, mas a reciclagem com agentes expansores enfrenta desafios, como a contaminação e a degradação das propriedades do material, para além de que, num cenário mais realista, nunca há segurança que a percentagem de agentes expansores que expandiram seja 100% [20].

Por esse mesmo motivo, para garantir que o material triturado que será inserido na matriz polimérica não contenha vestígios de agentes expansores, poderá ser necessário recorrer a processos de remoção dos agentes expansores. Esta retiração de resíduos pode ser feita de diferentes maneiras, dependendo do tipo de agente expansor utilizado e do material expandido em questão, pois o método utilizado pode variar de acordo com estes fatores e as tecnologias disponíveis na indústria de reciclagem.

Os processos de remoção são:

- Processo térmico é um método em que os materiais poliméricos expandidos são submetidos a altas temperaturas, geralmente em fornos ou estufas, para causar a volatilização ou a decomposição dos agentes expansores. Esses agentes podem evaporar ou se decompor, deixando apenas o polímero base. O polímero pode ser então coletado e utilizado como matéria-prima na fabricação de novos produtos.
- Processo térmico é um método em que os materiais poliméricos expandidos são submetidos a altas temperaturas, geralmente em fornos ou estufas, para causar a volatilização ou a decomposição dos agentes expansores. Esses agentes podem evaporar ou se decompor, deixando apenas o polímero base. O polímero pode ser então coletado e utilizado como matéria-prima na fabricação de novos produtos.
- Processo químico envolve o uso de produtos químicos para remover os agentes expansores dos materiais expandidos. Os produtos químicos podem ser utilizados para dissolver ou reagir com os agentes expansores, separando-os do polímero base. Após a reação química, o polímero é lavado e pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de novos produtos.
- Processo de lavagem os materiais poliméricos expandidos são submetidos a uma lavagem com água ou outros solventes adequados para remover os agentes expansores. A água ou solvente é capaz de dissolver ou arrastar os agentes expansores, separando-os do polímero base. Após a lavagem, o polímero é seco e pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de novos produtos.

É importante destacar que a remoção dos agentes expansores dos materiais poliméricos expandidos pode ser um processo complexo e requer conhecimento técnico especializado. É fundamental seguir as regulamentações e práticas adequadas de reciclagem para garantir a eficiência e sustentabilidade do processo de remoção dos agentes expansores [21].

2.7. Incorporação de material reciclado e os seus efeitos nas propriedades do produto final

A incorporação de material reciclado em produtos poliméricos pode ter diversos efeitos nas propriedades do produto final. Esses efeitos dependem de vários fatores, incluindo o tipo de polímero, a qualidade do material reciclado, e o processo de reciclagem utilizado. Os principais impactos são nas propriedades do produto final:

- Nas propriedades mecânicas, o uso de material reciclado pode reduzir a resistência à tração e à compressão dos produtos poliméricos devido à degradação térmica e mecânica do polímero durante o processo de reciclagem. O módulo de elasticidade pode também diminuir, tornando o material mais flexível ou menos rígido. Para além de que a resistência ao impacto pode ser comprometida, especialmente se o material reciclado contiver contaminantes ou apresentar uma distribuição de tamanho de partículas não uniforme.
- Nas propriedades térmicas, a temperatura de fusão do polímero reciclado pode ser ligeiramente inferior à do material virgem devido à presença de impurezas ou degradação molecular, e a estabilidade térmica pode ser reduzida, resultando numa menor resistência a temperaturas elevadas.
- Nas propriedades físicas, a densidade do material reciclado pode variar, influenciada pela presença de contaminantes e pela porosidade introduzida durante o processo de reciclagem. A superfície do produto final também pode apresentar irregularidades, coloração não uniforme ou um acabamento menos liso devido a imperfeições no material reciclado.
- Nas propriedades químicas a resistência a produtos químicos pode ser alterada, com uma possível redução na resistência a solventes, ácidos e bases, dependendo da pureza e da homogeneidade do material reciclado. Também a eficácia dos aditivos, como estabilizantes UV, retardantes de chama e plastificantes, pode ser afetada pela presença de resíduos de processos anteriores ou por interações com contaminantes.
- Nas propriedades óticas os polímeros reciclados, especialmente aqueles que originalmente são transparentes, podem apresentar menor transparência e mais turvação devido a contaminantes e degradação do polímero. A cor também é uma

caraterística que pode ser inconsistente, exigindo o uso de corantes ou pigmentos adicionais para uniformizar a aparência do produto final.

A durabilidade geral e a vida útil do produto podem ser reduzidas se o material reciclado tiver sido degradado durante o uso anterior ou o processo de reciclagem. Mas, embora a incorporação de material reciclado possa impactar negativamente certas propriedades do produto final, técnicas e estratégias apropriadas podem ser adotadas para mitigar esses efeitos e produzir produtos poliméricos reciclados de alta qualidade. [22].

Nesta dissertação, a maior preocupação é a incorporação de material reciclado contendo resíduos de agentes expansores em novos materiais que também irão utilizar agentes expansores, pois isto apresenta desafios únicos. A compatibilidade entre o material reciclado e o novo material é crucial. Diferentes tipos de agentes expansores e polímeros podem reagir de forma imprevisível em que isto pode levar a problemas como separação de fases, propriedades mecânicas comprometidas e estrutura celular inconsistente. O material reciclado pode conter contaminantes ou ter propriedades alteradas devido ao uso anterior, isto pode reduzir a qualidade e desempenho do novo material expandido [22].

A presença de resíduos de agentes expansores anteriores pode interferir no controlo preciso da densidade, estrutura celular e outras propriedades do novo material. Pode dificultar a obtenção de características específicas desejadas no produto final [5].

3. Procedimento experimental

O diagrama da figura 7 apresenta como foi feito todo o processo do procedimento experimental das duas combinações de polímero com agente expansor faladas anteriormente, que irão formar os dois Sistemas Polimérico Expandidos estudados nesta Dissertação. As combinações de material e agente expansor selecionadas para a tese foram o SEBS + Microesferas e o PLA + Azodicarbonamida. Elas serão referidas como Combinação A e Combinação B nesta tese. A demonstração do processo da utilização destes materiais estará representada nos seguintes diagramas (Figura 7 e Figura 8).

Legenda dos diagramas das figuras 7 e 8:

- Material A = SEBS
- Material B = PLA
- Agente Expansor (AE) A = Microesferas
- AE B = Azodicarbonamida
- Combinação A = SEBS + Microesferas
- Combinação B = PLA + Azodicarbonamida

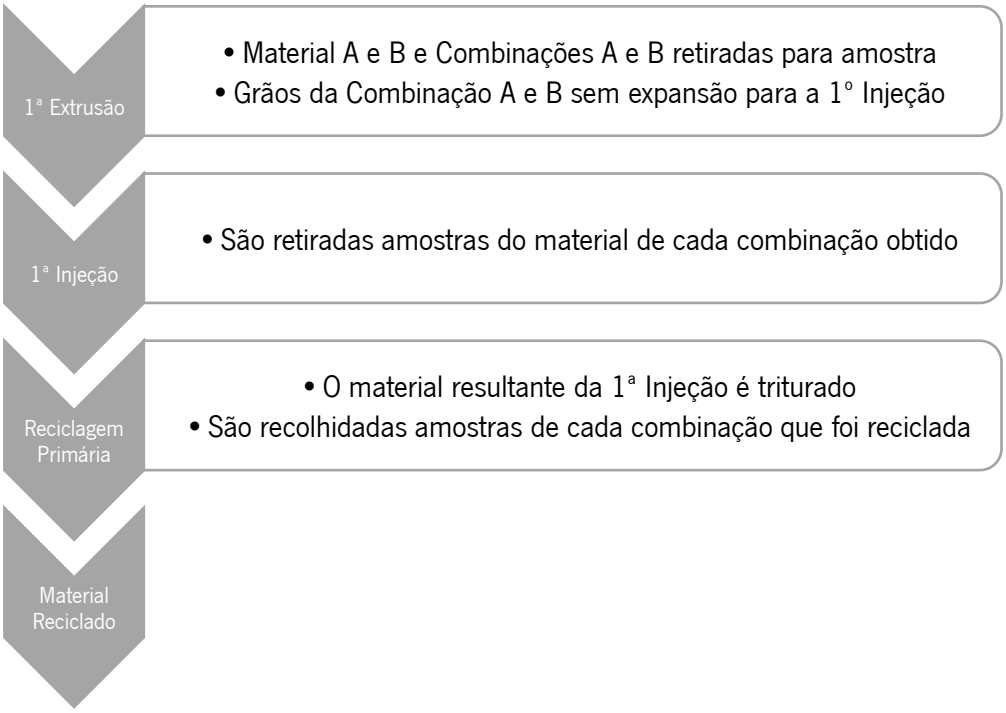


Figura 6 - 1ª Parte do Processo Produtivo

O Material Reciclado (MR) resultante irá ser usado no seguinte processo que está representado no seguinte diagrama (2ª parte do processo).

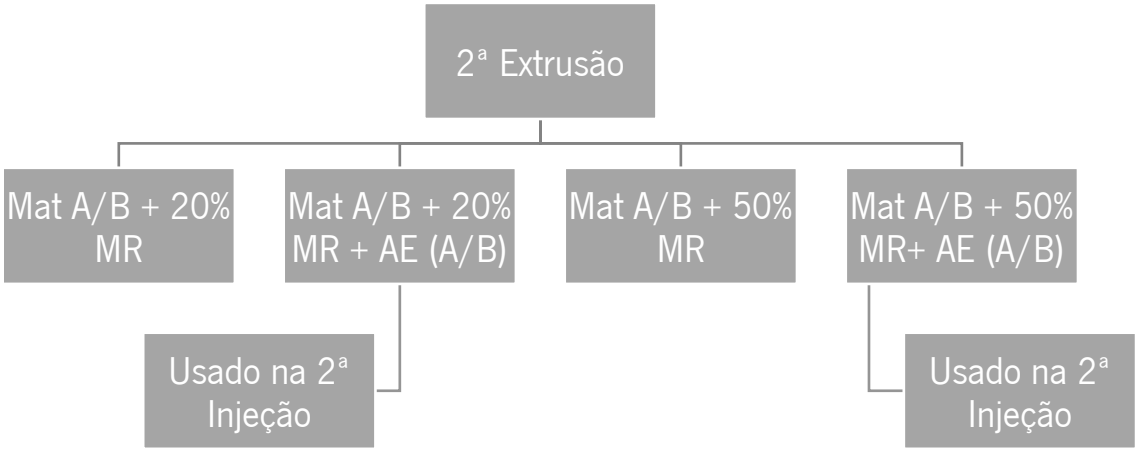


Figura 7 - 2ª Parte do Processo Produtivo

São sempre retiradas amostras de todos os tipos de combinações referidos neste diagrama para futuros ensaios, porque é importante para comparação e estudo de resultados na caraterização do material.

3.1. Materiais

Todos as matérias-primas, a matriz polimérica e o agente expansores para cada combinação, foram todos definidas previamente pelo PIEP.

3.1.1. Combinação SEBS e Microesferas

O SEBS selecionado tem como referência COMPOPRENE SEI003-55 da empresa COMPONIT. Uma parte da sua ficha técnica está figura 9.

COMPONIT

MOD. FT002
Página 1 / 1

FICHA TÉCNICA DE PRODUTO

REFERÊNCIA	COMPOPRENE SEI003-55	VERSÃO: 03 REVISÃO: 03/2021
DESCRIÇÃO:	COMPOSTO DE SEBS	
PROCESSAMENTO:	INJEÇÃO	
APLICAÇÃO:	ARTIGOS DE CALÇADO	
COR:	BASE OPACA, NATURAL OU PIGMENTADA.	
EMBALAGEM:	SACOS DE 20 kg OU BIG-BAG DE 500-1000 kg.	

Figura 8 - Excerto da Ficha técnica do SEBS

Analisando a ficha técnica do SEBS, é de notar que é um composto de SEBS e, infelizmente, mesmo depois de uma grande pesquisa, não se conseguiu saber quais os restantes componentes da matriz polimérica. Isto vai ser percetível nos resultados de FTIR.

Em relação às microesferas, as microesferas selecionadas são do modelo Expancel® 093 DU 120 da marca Nouryon. Estas têm um aspeto de pó seco quando não estão expandidas. Algumas das características do tipo de microesferas usadas estão na figura 10, que é a ficha técnica de vários modelos das microesferas Expancel®, mas a imagem foi modificada para dar destaque ao modelo referido anteriormente [23].



Technical Data Sheet
Expancel® DU Microspheres

Specification
(values presented on Certificate of Analysis)

Typical characteristic

Expancel® grade	Thermomechanical Analysis [1] Tstart °C	Tmax °C	Density kg/m³	Particle size D(0.5) [2] µm	Solvent resistance [3]
031 DU 40	80–95	118–133	≤ 12	10–16	3
950 DU 80	136–146	188–200	≤ 12	18–24	5
093 DU 120	119–129	186–201	≤ 6.5	28–38	5
951 DU 120	131–141	191–206	≤ 9	28–38	5

Product information

- DU = Dry powder of unexpanded Expancel® Microspheres
- Use the product within three years after production date, if unopened.
- Not all grades available in all locations. Check local sales office for availability.

Expancel®

Figura 9 - Excerto da Ficha técnica das Microesferas Expancel®

3.1.2. Combinação PLA e Azodicarbonamida

O PLA selecionado tem como referência INZEA F29 HT10 e é produzido pela empresa Inzea Biopolymers. A figura 11 apresenta um excerto da ficha técnica do PLA.

INZEA® BIOPOLYMERS

F29 HT10

TECHNICAL DATA SHEET

ISSUED DATE: JUNE 2018 **ISO 9001**

CHARACTERISTICS

INZEA F29 HT10 is a thermoplastic material, with improved high temperature behaviour, registered by Vinçotte as compostable, within a maximum thickness according to EN 13432. The renewable content is 84%. INZEA F29 HT grades are suitable for injection and extrusion applications. They can be processed in conventional equipment for polyolefins, PS and PA6. For further information, please contact NUREL.

Figura 10- Excerto da Ficha técnica do PLA

É de notar que na ficha técnica do PLA o material usado não é 100% PLA e que apresenta uma percentagem de outro material. Depois de uma pesquisa foi descoberto que esse material que apresenta uma percentagem de 16% na totalidade do material usado é o Poliacrilonitrilo estireno acrilato (PSAC) [24].

Este material é um copolímero resultante da combinação dos seguintes monômeros principais: acrilonitrilo, estireno e acrilato. O acrilonitrilo contribui com resistência química e térmica, além de conferir ao polímero propriedades de barreira; o estireno fornece facilidade de processamento e rigidez, além de melhorar a capacidade de moldação; e o acrilato introduz flexibilidade, resistência ao impacto e melhora a adesão em diversas superfícies. Este material é projetado para combinar as propriedades vantajosas de cada um desses componentes, resultando num polímero com características específicas de desempenho.

As propriedades deste copolímero são as seguintes, boa resistência ao impacto, excelente resistência química, boa estabilidade térmica, boas propriedades de barreira e facilidade de processamento.

O PSAC é usado nas indústrias de embalagens, automóveis, eletrónica e construção.

Devido á presença deste material na matriz polimérica do PLA fornecido pelo PIEP, os resultados do FTIR vão ser diferentes do que o expectável para o material PLA.

Sobre o agente expansor utilizado nesta combinação, a Azodicarbonamida, não existe informação sobre fornecedor e respetiva ficha técnica pois a mesma não foi disponibilizada pelo PIEP.

3.2. Extrusão/Composição

O equipamento considerado para o desenvolvimento das tarefas de composição por extrusão é definido como sendo uma extrusora duplo-fuso, co-rotativa e modular, modelo Coperion ZSK 26, que permite a alimentação de cargas e aditivos com diferentes formas físicas (pós, grânulos, fibras e líquidos) e apresenta as seguintes especificações:

- Gama de temperaturas: 60 a 400 °C
- Velocidade (mínima): 180 rpm
- Diâmetro do fuso: 26 mm
- L/D:40

A extrusora é constituída por alimentadores laterais, escape de gases, sistema de extração por vácuo e pode ser usada uma fieira de 3 mm ou 4 mm (Figura 13).

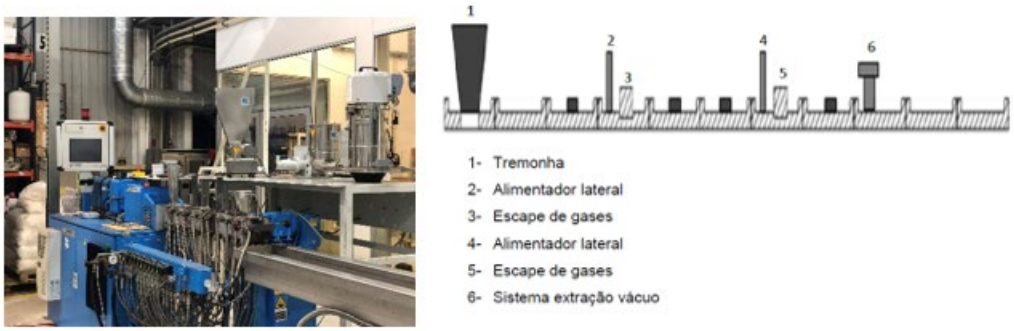


Figura 11 - Foto (esquerda) da Extrusora Coperion ZSK 26 e ilustração esquemática (direita) da formatação modular do cilindro da extrusora

As matrizes poliméricas em questão são introduzidas na tremonha da extrusora através de um doseador gravimétrico, com respetivo monofuso (Figura 14).

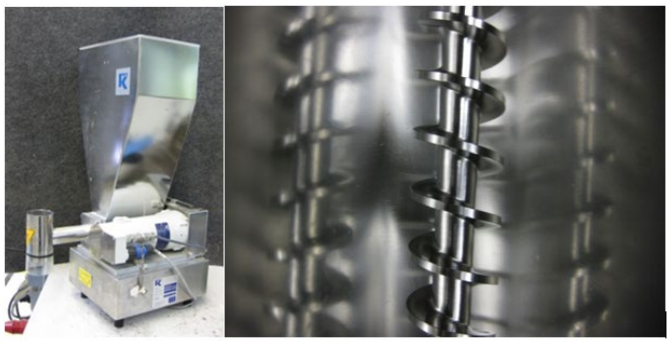


Figura 12 - Doseador gravimétrico K-SFS-24 e respetivo monofuso

A incorporação dos agentes expansores, ocorre no módulo n°4 (Alimentador lateral), que também referido com o Bloco 7, através de um doseador próprio para materiais em forma de pó, com um duplo fuso compacto que permita um doseamento eficiente (Figura 15).

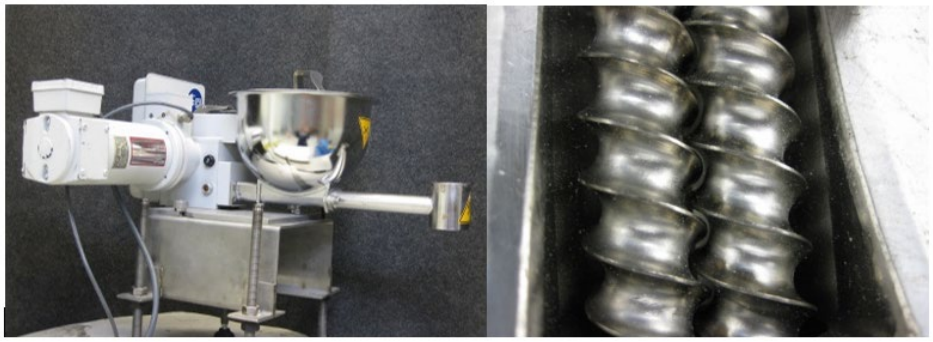


Figura 13 - Doseador volumétrico K-ML-KT20, com duplo fuso compacto incorporado

3.2.1. Condições de extrusão da combinação SEBS e Microesferas

As condições (perfil de temperaturas e condições operatórias) de processamento para a primeira extrusão da combinação de SEBS + 2% Microesferas estão indicadas nas Tabela 1 e 2.

Tabela 1 - Perfil de Temperaturas da 1ª Extrusão da Combinação SEBS e Microesferas

Perfil de Temperaturas (ºC)									
Bloco 2	Bloco 3	Bloco 4	Bloco 5	Bloco 6	Bloco 7	Bloco 8	Bloco 9	Bloco 10	Fieira
180	180	180	140	130	100	95	95	95	95

Tabela 2 - Condições Operatórias da 1ª Extrusão da Combinação SEBS e Microesferas

Condições Operatórias				
Parafusos (RPM)	Lateral 2 (RPM)	Binário (%)	Temperatura do fundido (°C)	Pressão na extrusora (bar)
180	250	15/16	102	21/22

O objetivo de produção de matéria-prima na 1ª Extrusão era produzir 10 Kg para a 1º Injeção e foram produzidos exatamente 9,261 kg de granulado. O débito da extrusora foi de 4 kg/h, (3,92 kg/h para o SEBS e 0,08 kg/h para as Microesferas).

Durante esta extrusão foram extrudidas amostras de SEBS virgem, SEBS com 2% de Microesferas sem expansão e SEBS com 2% de Microesferas expandido a uma temperatura de 170°C. Todas as amostras referidas na Figura 16 foram extrudidas com as mesmas condições de processamento, à exceção da última que foi necessário um perfil de temperaturas maior para garantir a expansão dos agentes expansores.



Figura 14 - Amostras da 1ª Extrusão, SEBS virgem (A), SEBS + 2% Microesferas sem expansão (B), SEBS + 2% Microesferas expandido (C)

Depois deste material ter sido usado para a 1ª Injeção e reciclado, vai ser realizada a 2ª Extrusão com a mesma percentagem de Microesferas, mas diferentes percentagens de material reciclado.

Para a produção de granulado de SEBS com 20% de Material Reciclado mais 2% de Microesferas e a produção de granulado de SEBS com 50% de Material Reciclado mais 2% de Microesferas, foram usadas as seguintes condições de processamento representadas nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3 - Perfil de Temperaturas da 2ª Extrusão da Combinação SEBS e Microesferas

Perfil de Temperaturas (ºC)									
Bloco 2	Bloco 3	Bloco 4	Bloco 5	Bloco 6	Bloco 7	Bloco 8	Bloco 9	Bloco 10	Fieira
180	180	180	140	130	100	95	95	95	95

Tabela 4 - Condições Operatórias da 2ª Extrusão da Combinação SEBS e Microesferas

Condições Operatórias				
Parafusos (RPM)	Lateral 2 (RPM)	Binário (%)	Temperatura do fundido (°C)	Pressão na extrusora (bar)
180	250	15/16	102	19/22

O objetivo de produção de matéria-prima na 2ª Extrusão era produzir 5 Kg para a 2ª Injeção e foram produzidos exatamente 4,296 kg de granulado. O débito da extrusora foi de 4 kg/h, (3,92 kg/h para o SEBS e 0,08 kg/h para as Microesferas).

Durante a 2ª Extrusão foram extrudidas amostras de SEBS apenas com 20% ou 50% de Material Reciclado e SEBS com 20% ou 50% de MR mais 2% de Microesferas sem expansão. Todas as amostras referidas foram extrudidas com as mesmas condições de processamento.

3.2.2. Condições de extrusão da combinação PLA e Azodicarbonadamida

O material antes de ser extrudido foi colocado num desumidificador do modelo DPM615 para ser retirada a humidade do mesmo, em que temperatura do mesmo foi de 60ºC e por um período de 24 horas.

As condições de processamento (perfil de temperaturas e condições operatórias) para a primeira extrusão da combinação de PLA + 2% AZO estão indicas nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5 - Perfil de Temperaturas da 1ª Extrusão da Combinação PLA e Azodicarbonamida

Perfil de Temperaturas (ºC)									
Bloco 2	Bloco 3	Bloco 4	Bloco 5	Bloco 6	Bloco 7	Bloco 8	Bloco 9	Bloco 10	Fieira
180	180	180	175	170	170	170	170	170	170

Tabela 6 - Condições Operatórias da Extrusão da Combinação PLA e Azodicarbonamida

Condições Operatórias				
Parafusos (RPM)	Lateral 2 (RPM)	Binário (%)	Temperatura do fundido (ºC)	Pressão na extrusora (bar)
180	250	25/29	172	16/18

O objetivo de produção de matéria-prima na 1ª Extrusão era produzir 10 Kg para a 1º Injeção e foram produzidos exatamente 9,328 kg de granulado. O débito da extrusora foi de 6 kg/h, (5,88 kg/h para o PLA e 0,12 kg/h para a AZO).

Durante esta extrusão foram extrudidas amostras de PLA virgem, PLA com 2% de Azodicarbonamida sem expansão e PLA com 2% de Azodicarbonamida expandido a uma temperatura de 210ºC. Todas as amostras referidas na Figura 17 foram extrudidas com as mesmas condições de processamento, à exceção da última que foi necessário um perfil de temperaturas maior para garantir a expansão dos agentes expansores.



Figura 15 - Amostras da 1ª Extrusão, PLA virgem (A), PLA + 2% AZO sem expansão (B), PLA + 2% AZO expandido (C)

Como na extrusão do PLA, depois deste material ter sido usado para a 1ª Injeção e reciclado, vai ser realizada a 2ª Extrusão com a mesma percentagem de Azodicarbonamida, mas diferentes percentagens de material reciclado.

Para a produção de granulado de PLA com 20% de Material Reciclado mais 2% de Azodicarbonamida e para a produção de granulado de PLA com 50% de Material Reciclado mais 2% de Azodicarbonamida, foram usadas as seguintes condições de processamento representadas nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Perfil de Temperaturas da 2ª Extrusão da Combinação PLA e Azodicarbonamida

Perfil de Temperaturas (ºC)									
Bloco 2	Bloco 3	Bloco 4	Bloco 5	Bloco 6	Bloco 7	Bloco 8	Bloco 9	Bloco 10	Fieira
180	180	180	140	130	100	95	95	95	95

Tabela 8 - Condições Operatórias da 2ª Extrusão da Combinação PLA e Azodicarbonamida

Condições Operatórias				
Parafusos (RPM)	Lateral 2 (RPM)	Binário (%)	Temperatura do fundido (ºC)	Pressão na extrusora (bar)
180	250	15/16	102	21/22

O objetivo de produção de matéria-prima na 2ª Extrusão era produzir 6 kg para a 2ª Injeção e foram produzidos exatamente 5,348 kg de granulado. O débito da extrusora foi de 4 kg/h, (3,92 kg/h para o PLA e 0,08 kg/h para a AZO).

Durante a 2ª Extrusão foram extrudidas amostras de PLA apenas com 20% ou 50% de Material Reciclado e PLA com 20% ou 50% de MR mais 2% de Azodicarbonamida sem expansão. Todas as amostras referidas foram extrudidas com as mesmas condições de processamento.

3.3. Injeção

Na injeção vai haver diferentes condições de processamento para cada combinação e para cada injeção (1ª injeção e 2ª injeção). Isto acontece nas duas combinações de polímero e agente expansor.

Durante a moldação por injeção, no caso das microesferas em particular, elas não expandem antes de serem injetadas no molde. A pressão dentro do cilindro é muito grande e é aliviada somente após o fundido entrar no molde.

A geometria da peça não deve ser muito complexa e paredes finas devem ser evitadas. Uma espessura de parede inferior a 3 mm não permite espaço suficiente para expansão. Se uma peça tem espessura de parede variável com seções de parede fina, as seções expandem de forma diferente, causando variação de densidade em todo o produto, o que leva a propriedades diferentes dentro da peça. Também pode haver problemas no fabrico de peças grandes, isto porque o arrefecimento no interior da peça pode levar tanto tempo que os espaços vazios resultantes da expansão dos agentes expansores começam a entrar em colapso. A espessura máxima varia dependendo do material e da temperatura de processamento [9].

Nesta Dissertação, a Injeção, tanto a 1ª como a 2ª Injeção, foram realizadas com o molde ligeiramente aberto para permitir a expansão dos agentes expansores, principalmente no caso das microesferas devido ao problema anteriormente referido.

Tendo em conta esta informação, não foi possível obter peças com as mesmas dimensões de espessura. Isto limitou a seleção de ensaios possíveis de realizar em que este fator de ter a espessura constante para todas as peças produzidas nas duas injeções é necessário para a realização de ensaios mecânicos.

Por este mesmo motivo não se terá realizado nenhum tipo de ensaios mecânicos, como o ensaio de tração e o ensaio de impacto. Isto irá limitar muito na caracterização e avaliação da reciclabidade dos sistemas expandidos que estão a ser estudados.

3.3.1. Condições de injeção da combinação SEBS e Microesferas

As microesferas expansíveis não exigem muito da própria máquina de moldação por injeção.

Na moldação por injeção com microesferas é necessário ter um cuidado extra pois, se a temperatura máxima das microesferas for atingida durante o processo, deve ser apenas por um curto período antes da injeção. A seguinte tabela (Tabela 9) representa as temperaturas utilizadas em cada zona da injetora.

Tabela 9 - Perfil de Temperaturas das Injeções da Combinação SEBS e Microesferas

Zona		**Bico**	**6**	**5**	**4**	**3**	**2**
1ª Injeção		180ºC	180ºC	170ºC	160ºC	150ºC	140ºC
2ª Injeção	+ 20% MR	180ºC	180ºC	170ºC	160ºC	150ºC	140ºC
	+ 50% MR	175ºC	170ºC	160ºC	155ºC	150ºC	140ºC

À medida que as microesferas começam a se expandir quando são injetadas, a expansão é maior nos lugares mais distantes a partir do ponto de injeção. O fenômeno causa variação de densidade em toda a peça, e é por isso que é importante levar em conta o local de onde as amostras são cortadas.

A Figura 18 ilustra uma das peças expandidas em que ocorreu degradação e como se pode notar na tabela anterior, foi necessário reduzir ligeiramente o perfil de temperaturas para a 2ª injeção quando é usada 50% de material reciclado nesta combinação para garantir que não haveria degradação nas restantes peças produzidas.

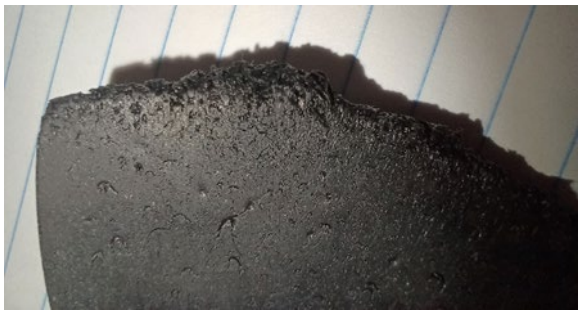


Figura 16 - Degradação do SEBS + 50% MR + 2% Microesferas produzido com as condições de processamento da 1ª Injeção

3.3.2. Condições de injeção da combinação PLA e Azodicarbonamida

O material antes de ser injetado passou para o desumidificador DPM615 para ser retirada a humidade do mesmo, em que temperatura do mesmo foi de 60°C e foi mantido neste desumidificador durante um período de 24 horas.

A 1ª injeção de PLA foi realizada na máquina Ferromatrik 110 ton e a 2ª injeção teve de ser realizada numa máquina diferente, a máquina Billion 200 ton, que foi a mesma usada na injeção do SEBS. A seguinte tabela (Tabela 10) representa as temperaturas utilizadas em cada zona da injetora.

Tabela 10 - Perfil de Temperaturas das Injeções da Combinação PLA e Azodicarbonamida

Zona		Bico	6	5	4	3	2
1ª Injeção		200°C	190°C	180°C	170°C	160°C	150°C
2ª Injeção	+ 20% MR	200°C	190°C	170°C	160°C	150°C	140°C
	+ 50% MR	200°C	190°C	170°C	160°C	150°C	140°C

É de notar que o Perfil de temperaturas foi reduzido na 2ª injeção devido á observação de degradação do produto que estava a sair do molde. Isto foi notado e pode ser observado na Figura 19 que o material saiu mais amarelado do que o expetável.



Figura 17 - Degradação do PLA + 20% MR + 2% Microesferas produzido com as condições de processamento da 1ª Injeção

3.4. Reciclagem primária

A reciclagem primária, também conhecida como reciclagem mecânica, é o processo de recuperação e reutilização de materiais provenientes de produtos ou embalagens descartadas, para a fabricação de novos produtos com características similares aos originais, sem passar por alterações significativas em sua composição química. Essa forma de reciclagem é considerada a mais simples e direta, pois os materiais reciclados são utilizados como matéria-prima na fabricação de novos produtos do mesmo tipo.

Nesta dissertação, foi utilizada uma trituradora para as peças resultantes da 1ª injeção da combinação PLA e AZO. Mas, infelizmente, a trituração das peças da combinação de SEBS e Microesferas teve de ser realizada com uma tesoura, cortando as peças individualmente em pequenos bocados, devido à textura tipo borracha das peças de SEBS que não permitiam a trituração das mesmas.

3.5. Caraterização da matéria-prima

Para a caraterização da matéria-prima e comparação de cada produto antes e depois das extrusões, injeções e reciclagem, foram guardadas amostras de todos os processos produtivos para depois de cada processo produtivo, pois a estrutura química do material depois de ser reciclado, com a adição de agentes expansores no material e depois de ser reprocessado pode encontrar-se modificada com a presença de materiais distintos ou devido à degradação térmica ocorrida durante o múltiplo processamento.

Assim foram realizados os seguintes ensaios, o ensaio de densidade (para caraterização física), o MFI para verificar o comportamento reológico da matéria-prima e o FTIR de modo a identificar os grupos funcionais do material e a presença de outros materiais.

3.5.1. Massa Volúmica

A determinação da massa volúmica (ou densidade absoluta) é usada para caraterizar determinadas propriedades de um produto ou material. É uma propriedade física da matéria, assim como odor, cor, ponto de fusão e ponto de ebulição. A massa volúmica de sólidos e líquidos, segundo o sistema internacional de unidades é expressa em g/cm^3.

A massa volúmica é uma propriedade especifica, isto é, cada material tem uma densidade própria que o identifica e o diferencia das outras substâncias.

Os ensaios de massa volúmica foram determinados segundo o método ASTM D 1622, em que foi utilizada a Balança analítica OHAUS Pioneer PA214 com o Kit densidades OHAUS. O líquido usado foi o isopropanol que tem como densidade absoluta 0,78363 g/cm^3.

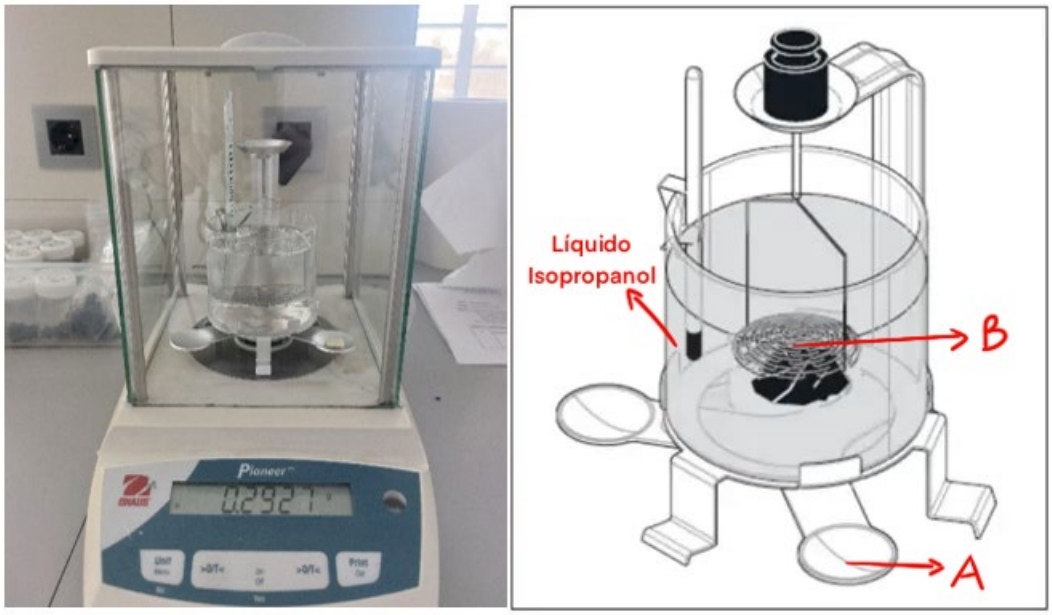


Figura 18 – Balança analítica OHAUS Pioneer PA214 com o kit densidades OHAUS instalado

Observando a Figura 20 para auxílio de demonstração, a amostra é colocada inicialmente no ponto A em que está "ao ar" e sua massa em gramas é registada. De seguida, a mesma amostra é inserida no líquido Isopropanol e colocada no ponto B e a massa resultante é registada para de seguida efetuar o cálculo da densidade da amostra.

Para o cálculo da densidade, a fórmula utilizada está representada em baixo.

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{imerso}} \times \rho_{isopropanol} \qquad [1]$$

As amostras foram retiradas do ponto mais distante do ponto de injeção de cada peça.

3.5.2. MFI – Medição do Índice de Fluidez

O ensaio de Medição do Índice de Fluidez (ou MFI) é um método simples para caracterização de propriedades de fluidez de uma massa de polímero fundido, em que este é definido como a massa polimérica fundida que escoa pelo capilar num determinado intervalo de tempo, sob condições controladas de temperatura e pressão definidas pela norma ASTM D1238-13. O valor do índice de fluidez é expresso em g/10 min.

Este método de ensaio foi particularmente escolhido com o objetivo de caraterizar a degradação do material e de indicar a uniformidade da taxa de fluxo do polímero fundido num processo produtivo, permitindo, também, fornecer uma medida indireta de outras propriedades, como a massa molecular e a viscosidade, pois quanto maior for o valor de índice de fluidez menor o peso molecular. O resultado obtido também é inversamente proporcional à viscosidade.

O equipamento utilizado para o ensaio de MFI é o modelo MI-3 da marca GÖTTFERT (Figura 21).



Figura 19 - Equipamento utilizado para o ensaio de MFI, GÖTTFERT MI-3

Os parâmetros definidos para todos os ensaios, de acordo com a norma ASTM D1238-13, independentemente do tipo de amostra, foram a temperatura de 190°C, pré-aquecimento

de 5 minutos, peso de 2,16Kg, e tempo dos cortes de 10s (t=10s), para todas as diferentes categorias de amostras, para que os resultados pudessem ser comparados.

Parâmetros do ensaio:

- Tempo de corte: 10s
- Temperatura: 190°C
- Carga: 2,16 Kg
- Tempo de aquecimento: 5 min

Amostras:

- PLA virgem
- PLA + 20% MR
- PLA +50% MR
- SEBS virgem
- SEBS + 20% MR
- SEBS + 50% MR

3.5.3. FTIR - Espetroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier

A Espetroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR – Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy) é uma técnica que utiliza uma fonte externa para incidir um feixe de radiação numa amostra de material. Após atingir a amostra, uma fração da radiação incidida é absorvida, resultando num espetro infravermelho derivado dessa absorção da luz que excita as vibrações moleculares. As posições das bandas de absorção no espetro fornecem informações sobre a presença ou ausência de grupos funcionais específicos numa molécula e, como um "todo", o espetro constitui uma impressão digital que pode ser usada para determinar a identidade de uma amostra. A razão de intensidade das bandas de absorção observadas pode diferir de um espectro de transmissão tradicional devido a efeitos físicos [25].

O equipamento utilizado neste ensaio foi o modelo Spectrum BX FT-IR da marca Perkin Elmer (Figura 23).



Figura 20 – Equipamento de FTIR do modelo Spectrum BX FT-IR com e sem o acessório de ATR

No lado direito da figura mostra o equipamento com o acessório de ATR (Reflexão Total Atenuada) montado. A luz infravermelha passa por um cristal de um determinado material e interage com a amostra, que é pressionada sobre o cristal. Este acessório teve de ser usado na realização dos ensaios das amostras de SEBS devido à cor negra das mesmas [25].

Antes de realizar o ensaio de FTIR, foram produzidos filmes finos de cada amostra testada, utilizando a prensa SPECAC a uma temperatura de 180°C.

4. Apresentação e discussão de resultados

4.1. Caraterização da matéria-prima

É de notar que na segunda injeção, injeção com incorporação de material reciclado, foi possível observar os efeitos da degradação no produto final. Isto obrigou a uma alteração das condições de processamento, havendo uma pequena redução do perfil de temperaturas de injeção, como já foi referido anteriormente. Esta observação reflete o que vai ser analisado neste próximo capítulo nos ensaios apresentados.

Mas antes de passar para a análise dos dados obtidos nos seguintes ensaios, é necessário fazer uma observação às imagens obtidas com uma camara fotográfica em modo Macro que permite uma ampliação da imagem de duas a dez vezes mais do tamanho real. Esta observação visual será de extrema importância, pois ajuda a colaborar os dados que irão ser falados nos seguintes capítulos.



Figura 21 - SEBS com 2% de Microesferas expandido



Figura 22 - PLA com 2% de Azodicarbonamida expandido

Nestas duas imagens é possível observar a expansão do agente expansor de cada combinação numa maior proximidade (Figura 25 e Figura 26).

4.1.1. Massa Volúmica

As seguintes tabelas apresentam os resultados obtidos na realização dos ensaios de determinação da massa volúmica, em que a mesma é expressa em g/cm^3. A primeira tabela (Tabela 11) representa os ensaios para o material SEBS e a segunda tabela (Tabela 12) representa para o material PLA.

Tabela 11 - Tabela de resultados do Ensaio de Massa Volúmica do SEBS e respetivas combinações

SEBS	
Virgem	1,026
+ 2% Microesferas (sem expansão)	1,006
+ 2% Microesferas (expandido a 210ºC)	0,978
1ª injeção	0,610
Reciclado	0,907
+ 20% MR	0,973
+ 20% MR + 2% Microesferas	0,963
+20% MR + 2% Microesferas (2ª injeção)	0,684
+ 50% MR	0,981
+ 50% MR + 2% Microesferas	0,960
+50% MR + 2% Microesferas (2ª injeção)	0,627

Tabela 12 - Tabela de resultados do Ensaio de Massa Volúmica do PLA e respetivas combinações

PLA	
Virgem	1,303
+ 2% Azo (sem expansão)	1,1061
+ 2% Azo (expandido a 210ºC)	0,874
1ª injeção	0,966
Reciclado	1,170
+ 20% MR	1,239
+ 20% MR + 2% AZO	1,028
+20% MR + 2% AZO (2ª injeção)	0,980
+ 50% MR	0,957
+ 50% MR + 2% AZO	0,892
+50% MR + 2% AZO (2ª injeção)	0,804

Comparando as densidades absolutas resultantes dos ensaios com os valores padrões (valores das fichas técnicas), estes estão dentro dos valores esperados. Sendo a massa volúmica do SEBS (23°C, ISO 1183) 1,03 g/cm^3 e a do PLA (23°C, 50% HR, ISO 1183) 1,32 g/cm^3.

Com a adição de 2% de Agente Expansor há uma pequena diminuição da massa volúmica, isto é notado na comparação dos valores do material virgem para o com +2% AE, no 20% MR e 20% MR + 2% AE, e no 50% MR e 50% MR + 2% AE. Esta diferença de valores pode ter ocorrido alguma "micro-expansão" na extrusão (composição destas misturas) ou simplesmente a adição de Agente Expansor altera as propriedades do material polimérico como a massa volúmica.

Não houve uma expansão total na 1ª injeção da Combinação PLA e AZO e isso pode ter interferido nos resultados, mas não ao ponto de não ser possível de tirar conclusões.

Como é obvio, num cenário real é muito difícil obter 100% de expansão de todos de agentes expansores, mas esta percentagem de expansão foi abaixo do que estava esperado no planeamento, apesar de não interferir no resto do projeto, não foi cumprido o objetivo definido.

Quanto mais MR é adicionado na mistura, menor é a massa volúmica da mistura. Isto pode indicar que na 1ª injeção não houve 100% de expansão dos agentes expansores o que torna o material menos denso. Esta teoria aplica-se para as duas combinações em estudo.

Também pode dar a ideia de que a reciclagem não mantém as propriedades do material como estavam anteriormente sem e com a adição do agente expansor, que de alguma forma, mesmo que haja a expansão completa de todos os agentes expansores quando é adicionado, a alteração na estrutura do material polimérico é tão significativa, devido aos ciclos de calor que passa, que altera definitivamente a sua massa volúmica.

Mesmo que seja possível reincorporar material reciclado na produção, haverá sempre alterações significativas nas propriedades do material, independentemente se se trabalha ou não com agentes expansores.

Principalmente quando se trata das microesferas, como são feitas de um polímero diferente para formar a membrana onde está o gás expansor, essa membrana é destruída e misturada na matriz polimérica, o que pode causar uma pequena contaminação com o componente da membrana da microesfera no resto da matriz polimérica.

Pode não ser significativo, mas poderá causar pequenas alterações nas propriedades do mesmo. Mas como a percentagem de microesferas é de 2%, é muito pequena para interferir com as propriedades do produto.

Para o PLA, sempre que são adicionados agentes expansores a massa volúmica diminui. Isto pode indicar que pode ter havido alguma expansão na extrusão ou que o agente expansor pode alterar ligeiramente a composição da matriz polimérica.

Na tabela do PLA (Tabela 12), se comparar os valores 3 (extrusão a 210ºC) e 4 (1ª injeção), é possível observar que possivelmente não houve 100% da expansão do agente expansor na 1ª injeção.

Na comparação do material virgem com o reciclado, é possível observar que houve alguma alteração na composição por causa da diminuição da massa volúmica, a reciclagem e a exposição às temperaturas na 1ª injeção são os principais fatores na alteração morfológica do PLA. Isto também já foi observado no SEBS.

Quanto mais MR adicionado, menor a massa volúmica. Isto acontece porque não houve 100% da expansão do agente expansor na 1ª injeção. Sempre que é adicionado mais material reciclado menor será a massa volúmica da matriz polimérica final. Isto também pode ser causado pela alteração da matriz polimérica resultante da exposição à temperatura na 1ª injeção e consequente reciclagem primária, apesar de essa teoria ser menos provável porque só uma exposição do produto a esses fatores não é o suficiente para alterar as suas características como a massa volúmica.

Também é de notar que na 2ª Injeção ocorreu a degradação térmica visível do material no qual foi necessário reduzir as temperaturas de Injeção para continuar o processo e tentar garantir a menor degradação possível do material. Mas segundo os valores obtidos neste ensaio é possível ver os efeitos da degradação a afetar os valores de massa volúmica obtidos na 2ª Injeção, independentemente da quantidade de material reciclado adicionado e da combinação de material polimérico e agente expansor estudada.

4.1.2. MFI - Medição do Índice de Fluidez

Este foi o ensaio que permitiu tirar as maiores conclusões possíveis do que se passou nas duas injeções, principalmente na 2ª injeção e, também, em relação á totalidade de expansão dos agentes expansores.

O ensaio de MFI normal com as normas indicadas em cima não pode ser usado para materiais que contenham agentes expansores. Isto é importante porque houve um ensaio que não foi possível realizar devido á presença de agentes expansores na matriz polimérica.

é de notar que o ensaio de MFI do SEBS virgem (e restantes amostras com SEBS) não foi feito com os mesmos parâmetros como estava na sua ficha técnica, logo não é possível comparar com o valor que está na ficha. Independentemente desse fator que terá de ser ignorado, será possível comparar os valores resultantes uns entre os outros.

Este ensaio foi também realizado com os mesmos parâmetros descritos no capítulo anterior e como na ficha técnica do PLA.

A tabela seguinte (Tabela 13) apresenta os valores obtidos para o SEBS e PLA.

Tabela 13 - Tabela de resultados do Ensaio de MFI do SEBS e do PLA e respetivas combinações

Amostra	Média dos Valores obtidos (g/10min)	Desvio Padrão
SEBS Virgem	28,737	3,838
SEBS + 20% MR	21,642	3,039
SEBS + 50% MR	19,128	2,182
PLA Virgem	43,920	7,182
PLA + 20% MR	36,963	0,599
PLA + 50% MR	-	-

O ensaio da Amostra PLA + 50% MR não foi possível realizar devido á presença de agentes expansores que não expandiram na 1ª Injeção.

É fácil de perceber que com a adição de MR há uma diminuição dos valores do índice de fluidez. Quanto mais MR é adicionada menor são os valores obtidos, maior é a viscosidade. Isto pode ser causado exatamente pela degradação do material que ocorreu durante os processos de

2ª extrusão e 2ª injeção, como referido no ponto 2.7.1, devido à reticulação de cadeias poliméricas que pode acontecer na reciclagem.

Como este ensaio não pode ser realizado com agentes expansores, é difícil de determinar se os agentes expansores também contribuíram nesta diminuição dos valores de MFI para além da degradação. Mas houve uma discrepância grande entres os valores do material virgem e os valores do produto em que foi adicionado MR, sendo possível especular que os agentes expansores e resíduos dos mesmos tiveram interferência nas propriedades do material estudado.

Concluindo, muito provavelmente esta diminuição do MFI é causada simplesmente pela degradação e consequente reticulação das cadeias poliméricas, pois pelo que se sabe é que os agentes expansores causam a diminuição do peso molecular, o contrário do necessário para diminuir o MFI.

Deveriam ter sido realizados ensaios com o material reciclado, mas como não foi possível garantir 100% da expansão do material, a presença de agentes expansores que não expandiram não permitiram a realização do ensaio. Para conseguir realizar este ensaio deveria fazer outro tipo de processo, para além da reciclagem primária, para garantir a eliminação total dos agentes expansores.

4.1.3. FTIR - Espetroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier

A análise de espectros de FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) envolve a interpretação das características das bandas de absorção presentes no espectro para identificar as ligações químicas e os grupos funcionais das moléculas analisadas.

Para efeito de interpretação, o espetro de IV pode ser dividido em 3 regiões:

- Região dos grupos funcionais (4000 cm^{-1} a 1200 cm^{-1}): esta é a região onde ocorre a maioria das vibrações de estiramento das ligações mais representativas dos grupos funcionais das moléculas orgânicas;

- Região de impressão digital da molécula (1300 cm^{-1} a 900 cm^{-1}): são absorções caraterísticas das deformações angulares. Essa região do espetro e bastante complexa por apresentar um grande número de bandas de absorção – cada molécula apresenta

um padrão de absorção característico e único, como se fosse uma impressão digital da substância.

- Região das deformações angulares fora do plano: é representada principalmente pela faixa de frequência que vai de 400 cm^{-1} a aproximadamente 1000 cm^{-1}.

Um gráfico normal de FTIR do SEBS inclui picos em posições típicas para o SEBS, como os picos em torno de 3020 cm^{-1} (C-H aromático), 2950 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (C-H alifático), e 1600 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} (C=C aromático), além de um pico em 1465 cm^{-1} correspondente à deformação das ligações CH_2.

Este é o gráfico de FTIR do SEBS Virgem obtido no PIEP (Figura 27).

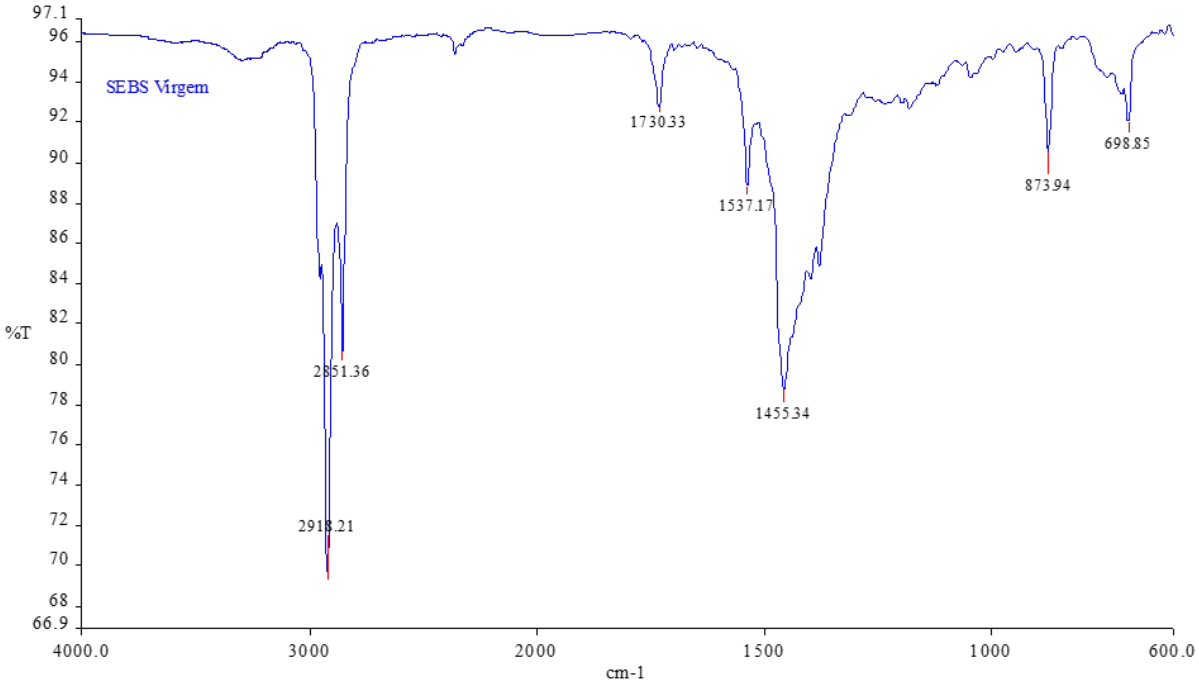


Figura 23 - Gráfico de FTIR do SEBS virgem

Este gráfico obtido reflete completamente o que diz na ficha técnica do SEBS. É fácil de perceber pela análise deste gráfico que o material fornecido pelo PIEP contém SEBS como expectável, mas também contém outros polímeros como foi referido na ficha técnica com "composto de SEBS".

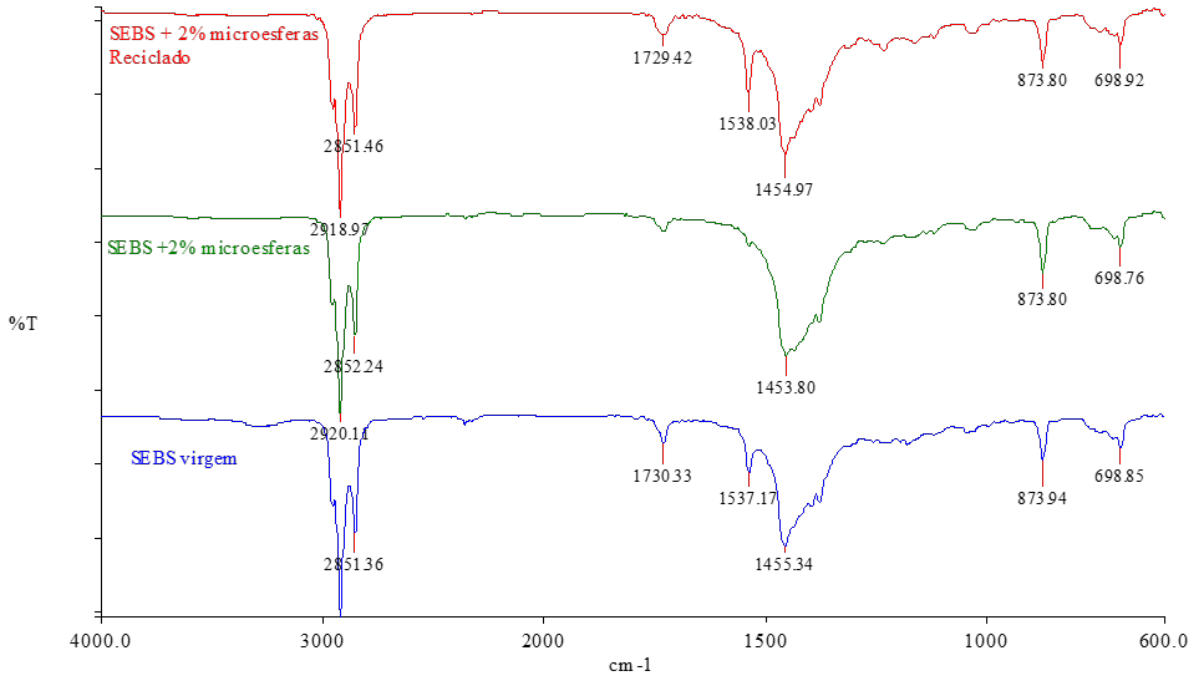


Figura 24 - Gráficos de FTIR e as suas diferentes variantes em comparação

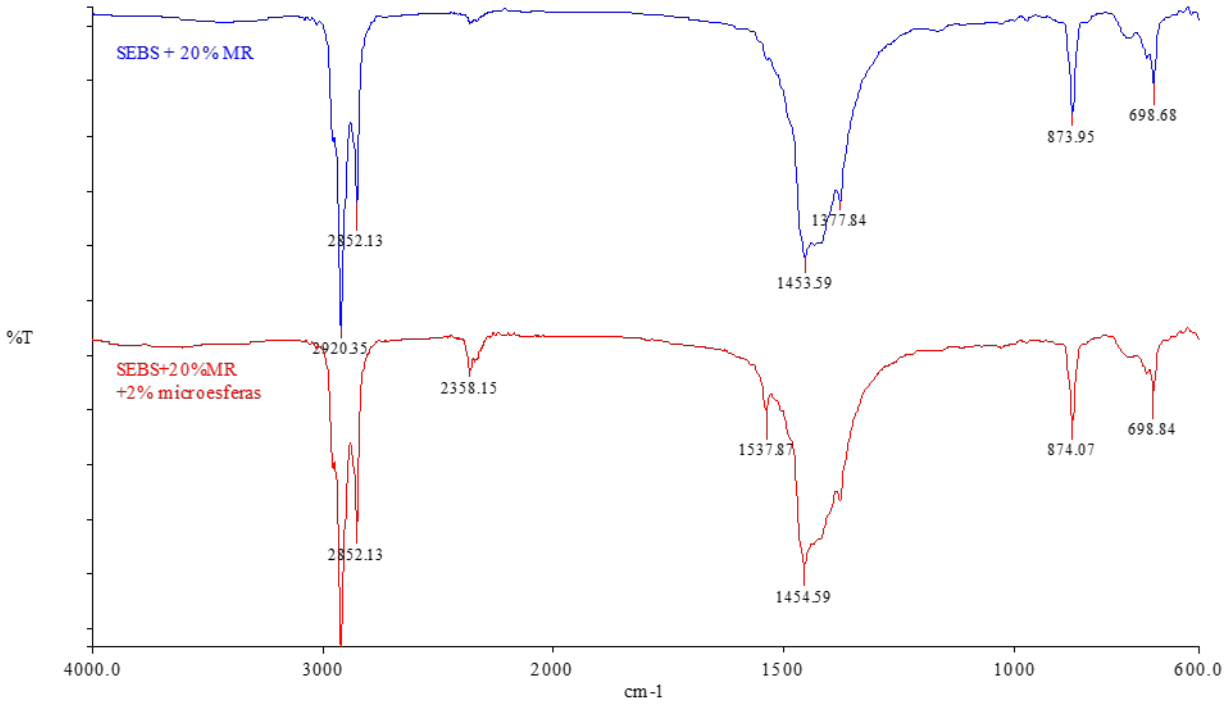


Figura 25 - Gráficos de FTIR do SEBS com 20% MR em comparação

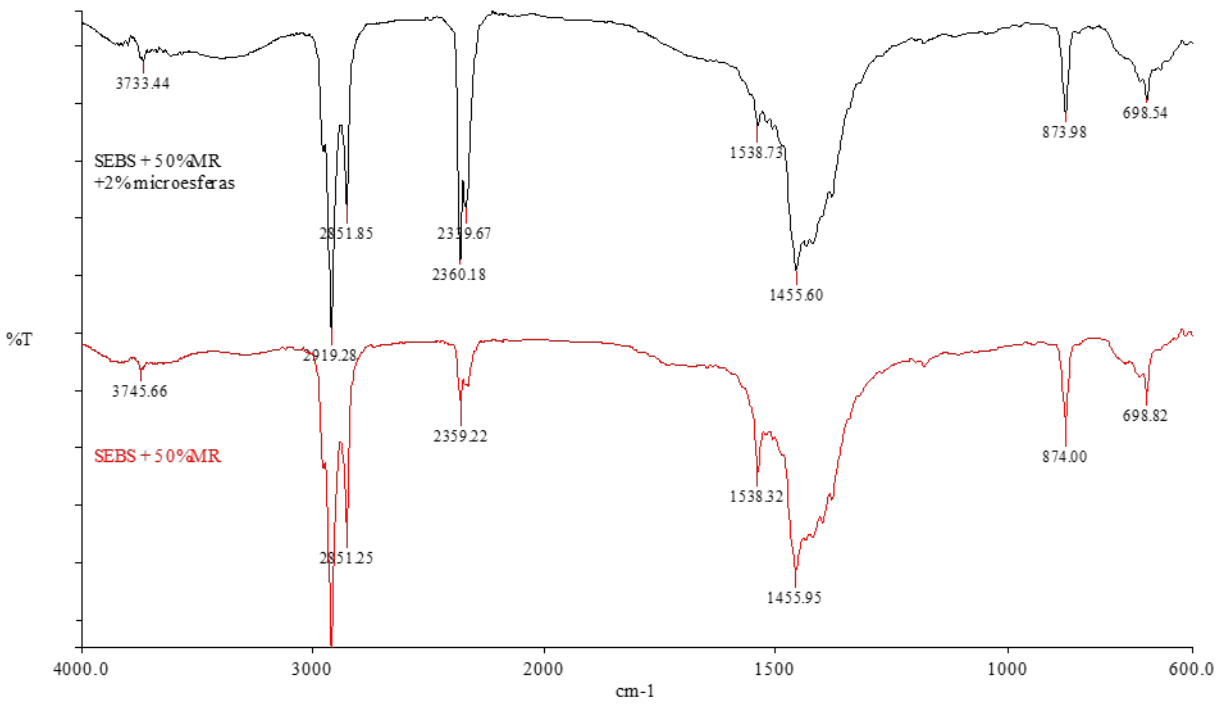


Figura 26 - Gráficos de FTIR do SEBS com 50% MR em comparação

Na comparação dos restantes gráficos é de notar que não houve nenhuma alteração no que se trata da composição do material, e mesmo com a adição pequena de Microesferas ou a adição de Material Reciclado, não houve nenhuma alteração significativa.

Um gráfico normal de FTIR do PLA inclui picos típicos, como o pico significativo em 1745 cm^{-1}, associado à vibração da carbonila (C=O), e outros picos característicos das ligações C-H (2800 cm^{-1} e 3000 cm^{-1}), C-O grupo éster (1180–1260 cm^{-1}), CH_3 (2995 a 2945 cm^{-1}) e O-H (3500 a 3600 cm^{-1}).

Este é o gráfico de PLA virgem obtido (Figura 31).

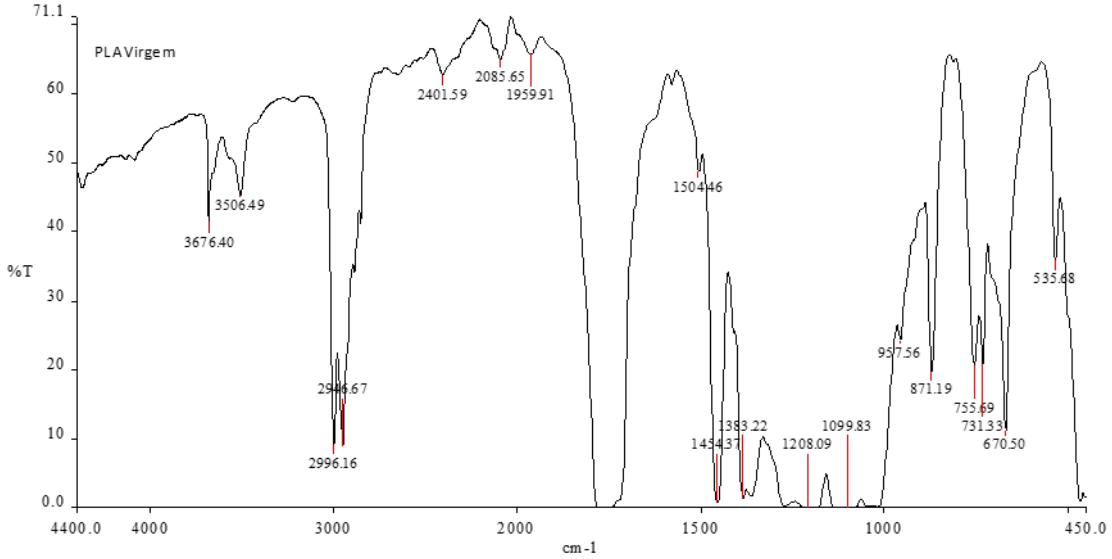


Figura 27 - Gráfico de FTIR do PLA virgem

Como falado anteriormente no ponto 3.1 isto iria acontecer devido aos 16% de material adicional no produto fornecido pelo PIEP.

Mas se compararmos os restantes gráficos com o PLA fornecido (figura 31) com PLA + 2% azo antes de ser expandido (figura 41, anexos) e PLA + 2% azo expandido e reciclado (figura 42, anexos), pode-se observar que todos os gráficos são similares e que não ocorre grande diferença. Isto pode ser observado na imagem seguinte.

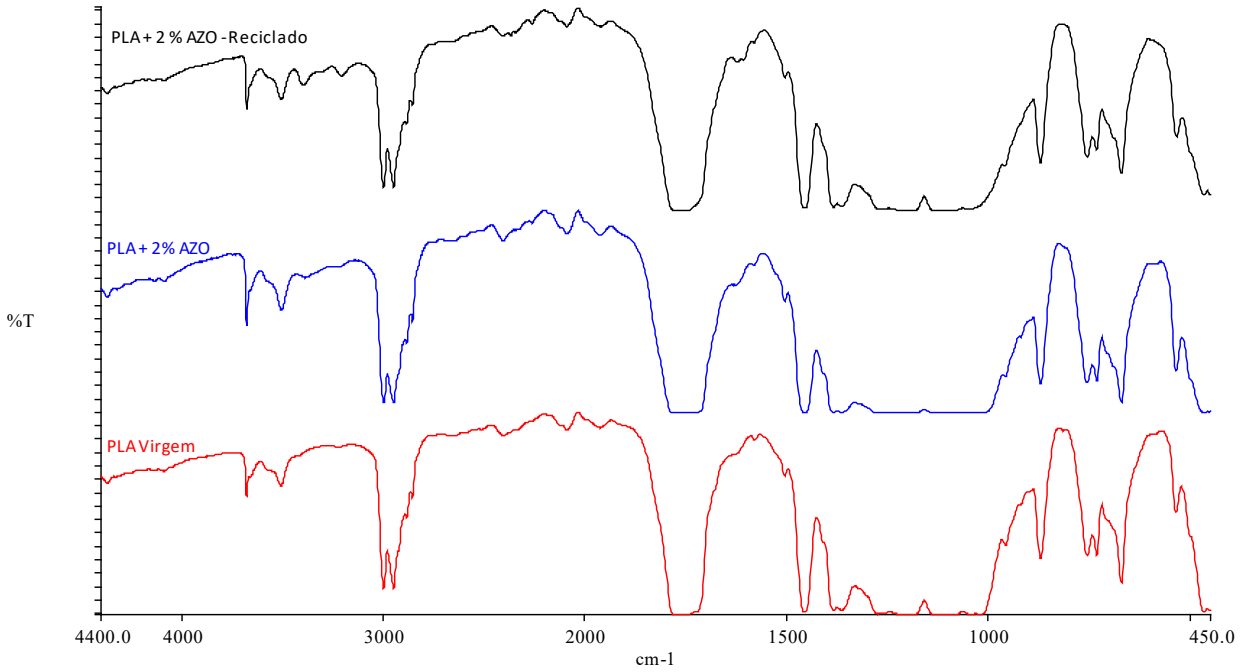


Figura 28 - Gráficos de PLA e diferentes variantes em comparação

Numa análise muito geral ao gráfico, é fácil de notar que os gráficos obtidos são bastantes similares, mesmo com a adição da Azodicarbonamida.

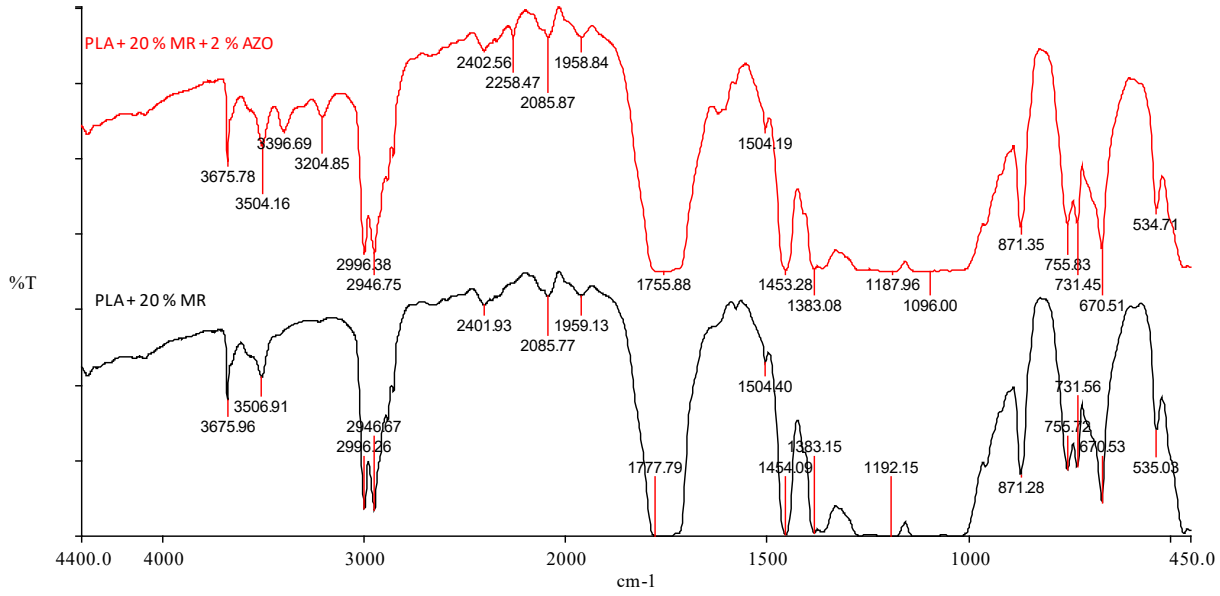


Figura 29 - Gráficos de FTIR do PLA com 20% MR em comparação

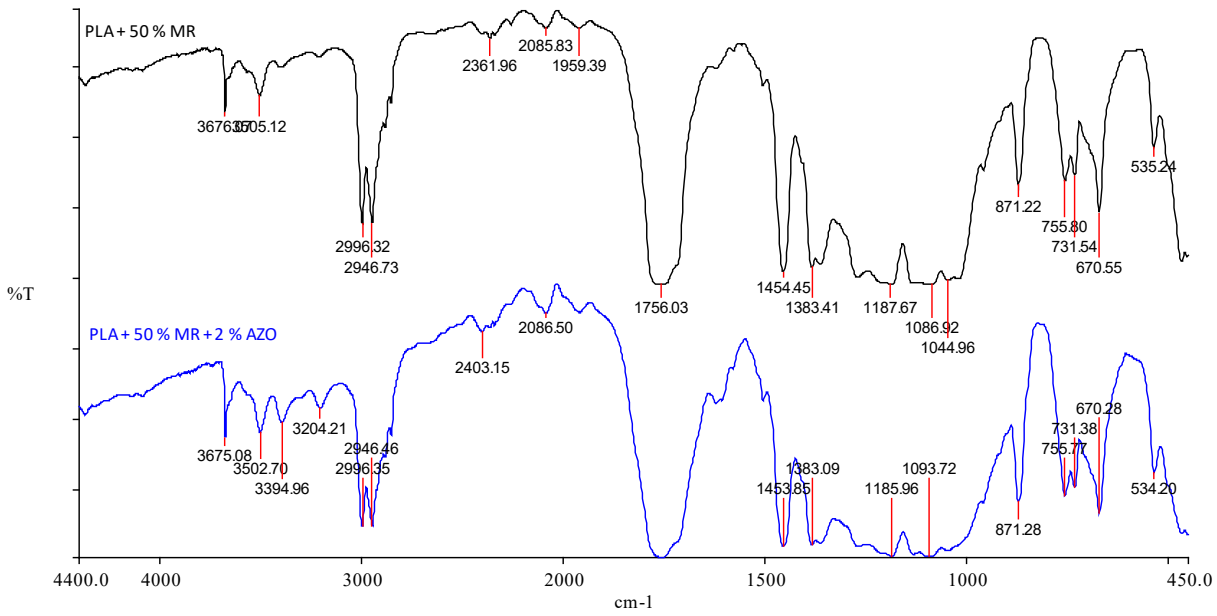


Figura 30 - Gráficos de FTIR do PLA com 50% MR em comparação

Na comparação dos restantes gráficos é de notar que não houve nenhuma alteração no que se trata da composição do material, e mesmo com a adição pequena de Azodicarbonamida ou a adição de Material Reciclado, não houve nenhuma alteração significativa.

Todos os gráficos resultantes do ensaio de FTIR podem ser observados com mais pormenor no capítulo 7, nos Anexos.

5. Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Com a realização da presente Dissertação, o objetivo seria a avaliação do potencial de reciclabilidade de sistemas poliméricos expandidos, como o próprio título diz, a partir das combinações de polímero e agente expansor selecionados e referidos durante este processo. Esta avaliação seria para perceber mais concretamente se, mesmo com a reciclagem primária que os sistemas poliméricos expandidos passam, os resíduos dos agentes expansores deste material reciclado não irão reagir com os novos agentes expansores que serão inseridos na matriz polimérica que irá formar novos sistemas poliméricos expandidos.

Também existia a preocupação da degradação dos materiais poliméricos devido á passagem de um processo de reprocessamento destes sistemas poliméricos expandidos.

Durante a fase de processamento, principalmente na 2ª injeção, foi necessário a recorrer à diminuição do perfil de temperaturas nas condições de processamento, devido á deteção de degradação do fundido polimérico que causou a modificação do aspeto físico do produto, como foi demonstrado anteriormente. Este detalhe que aconteceu na 2ª injeção também é claramente observado nos ensaios realizados.

No ensaio de determinação da massa volúmica foi possível perceber que quanto mais material reciclado é adicionado na combinação que irá formar o sistema polimérico expandido, menor será a sua massa volúmica. Isto pode indicar que na 1ª injeção não houve 100% de expansão dos agentes expansores. Também pode indicar que a reciclagem não mantém as propriedades do material como estavam anteriormente sem e com a adição do agente expansor, indicando que pode ter ocorrido alguma degradação do polímero, como se tinha estimado, e que os ciclos de calor tenham alterado a estrutura do material polimérico, modificando permanentemente a sua massa volúmica.

Com os ensaios de Medição do Índice de Fluidez (MFI) pode-se observar que com a adição de material reciclado, há uma diminuição dos valores do índice de fluidez, logo há o aumento da viscosidade. É possível concluir que esta diminuição do MFI é causada pela degradação que ocorreu durante os processos de 2ª extrusão e 2ª injeção devido à reticulação de cadeias poliméricas.

Em relação aos ensaios de FTIR, não foi possível tirar grandes conclusões pois todos os resultados foram similares e por essa razão a melhor noção que se pode tirar deste ensaio é que não houve nenhuma reação significativa dos resíduos dos agentes expansores antigos com o novo agente expansor que pudesse ser observada neste tipo de ensaios. Este ensaio simplesmente confirmou que os materiais fornecidos pelo PIEP continham algo mais do que o polímero definido para estudo.

Este tema do projeto podia ter sido bastante mais explorado, mas devido a decisões tomadas durante a parte prática desta dissertação, a mesma não correu como esperado.

Começando pela realização do processo produtivo de injeção com "molde aberto". Isto resultou em que a espessura não fosse um parâmetro constate, não permitindo realizar ensaios como o ensaio de tração e o ensaio de impacto, que limitou o estudo da possível perda de propriedades mecânicas devido à degradação polimérica, que era um dos pontos que se tinha como objetivo a analisar.

Outro ponto que também deveria ter sido garantido foi a expansão total de todos os agentes expansores na 1ª injeção que automaticamente dificultou e, até mesmo impediu a realização de ensaios de MFI para certas amostras. Este fator de 100% de expansão deveria ter sido garantido antes da continuação dos processos produtivos, como a reciclagem primária e a 2ª injeção, se a organização do Plano de Trabalhos programado para esta dissertação fosse executada de forma correta. Para tal o ensaio de massa volúmica deveria ter sido realizado de seguida, para alem da microscopia ótica que deveria ter sido realizada para todo o projeto de forma a entender melhor a parte morfológica das amostras retiradas durante esta dissertação.

De forma geral, esta dissertação foi realizada dentro das condições possíveis e, caso fosse realizada em circunstâncias diferentes e talvez com combinações de sistemas poliméricos expandidos diferentes, teria sido possível tirar mais conclusões que seriam de interesse à Indústria, principalmente quando se trata da Diretiva 2019/904 e implementação da mesma na produção de espumas. Este é um tema que, se for bem explorado, terá certamente resultados bastante interessantes para a melhor avaliação da reciclabilidade de Sistemas Poliméricos Expandidos.

Referências bibliográficas

[1] PIEP. "O PIEP", acedido em setembro de 2023. Retirado de https://www.piep.pt/sobre-o-piep/

[2] EUPPD (PT), "Directive 2019/904- Reduction of the impact of certain plastic products on the environment," 2019.

[3] Zhou, Tao, Wu, Zhiyong, Li, Yunyong, Luo, Jiang, Chen, Zhengguang, Xia, Jingkui, Liang, Hongwen, Zhang, Aiming, "Order-order, lattice disordering, and order-disorder transition in SEBS studied by two-dimensional correlation infrared spectroscopy," Polymer, vol. 51, nº 18, pp. 4249-4258, 7 de julho 2010.

[4] Sin, Lee Tin; Tueen, Bee Soo Tueen, "Polylactic Acid: A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA", 2º edição, Elsevier, 2019.

[5] Eaves, David, "Handbook of Polymer Foams", iSmithers Rapra Publishing, Crewe, UK,2004, ISBN 1-85957-388-6.

[6] Throne, James L., "Thermoplastic Foam Extrusion: An Introduction", Hanser Publications, 2004, ISBN-10 1569903603.

[7] Throne, James L., "Thermoplastic Foams", Sherwood Publishers, 1998, ISBN-10 041298671X.

[8] Sampaio, Marcos Cunha Reis Rodrigues, "Influência das condições de processamento na estrutura e comportamento mecânico de espumas estruturais injectadas com agentes expansores químicos," Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Polímeros, área de Processamento de Polímeros, Universidade do MInho, 2004.

[9] Paukkunen, Johanna, "Foaming of Thermoplastic Elastomers," Master's degree Program in Materials Engineering Thesis, Tampere University of Techonology, Junho 2012.

[10] Kempler, Daniel, Fisher, Kurt C.," Polymeric Foams", Hanser, USA, 1991.

[11] Michaeli, Walter,"Plastics Processing: An Introduction", Hanser, USA, 1995, ISBN-10 3446175725.

[12] Osswald, Tim, Turng, Lih-Sheng, Gramann, Paul,"Injection Molding Handbook ", Hanser, USA, 2001, ISBN-10 3-446-40781-2.

[13] Han, Chang Dae, “Rheology and Processing of Polymeric Materials: Volume 1: Polymer Rheology”, Ohio, Oxford University Press, 2007.

[14] Drobny, Jiri George, “Handbook of Thermoplastic Elastomers”, Elsevier, San Diego, CA, USA, 2014, ISBN-10 9780323221368.

[15] El-Sonbati, Adel, Thermoplastic Elastomers, IntechOpen, Rijeka, Croácia, 2012, ISBN 978-953-51-0346-2

[16] Lin, Auras e Rubino, “Processing technologies for poly(lactic acid),” Progress in Polymer Science, vol. 33, nº 8, pp. 820-852, Agosto 2008.

[17] Brambilla, Vanessa Cristina, “Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e degradação de compósitos de Poli(ácido lático)/Buriti,” Universidade de Caxias do Sul, 2013.

[18] Rudolph, N., Kiesel, R., Aumnate, C., “Understanding Plastics Recycling: Economic, Ecological, and Technical Aspects of Plastic Waste Handling”, Hanser Publications, Ohio USA, 2017, ISBN 9781569906767

[19] Francis, Raju, “Recycling of Polymers: Methods, Characterization and Applications”, John Wiley & Sons, 2016, ISBN 978-3-527-33848-1

[20] Al-Salem, S.M., Lettieri, P., Baeyens, J., “Recycling and Recovery Routes of Plastic Solid Waste (PSW): A Review,” Waste Management, vol. 29, nº 10, pp. 2625-2643, 2009.

[21] Scheirs, John, Kaminsky, Walter, “Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels”, Wiley, 2006, ISBN: 978-0-470-02152-1

[22] Vilaplana, Francisco, Karlsson, Sigbritt, “Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review,” Macromolecular Materials and Engineering, pp. 274-297, Abril 2008.

[23] Nouryon, “Expancel 093 DU 120”, acedido em junho de 2022, retirado de https://www.nouryon.com/product/expancel-093-du-120-preparationchemical-mixture/.

[24] “Material Data Center”, acedido em janeiro de 2024, retirado de https://www.materialdatacenter.com/ms/en/Inzea/Nurel%2C+S%252EA/Inzea%C2%AE+F29+HT+10/d6212fe8/7279

[25] Canevarolo Jr, Sebastião V., “Técnicas de caracterização de polímeros,” Artliber Editora Ltda, 2017, pp. 17-33.

[26] Hudgin, Donald E., Plastic Engineering, Taylor Francis, New York, 2007.

Anexos

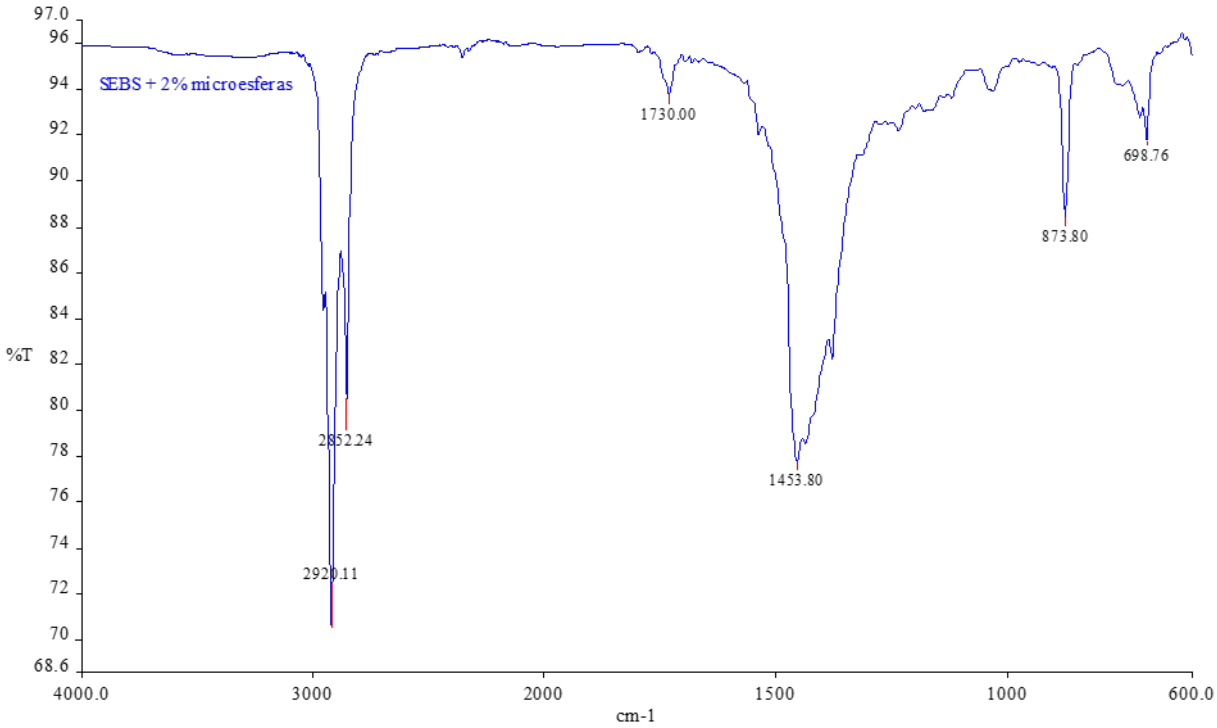


Figura 31 - Gráfico de FTIR de SEBS + 2% Microesferas (1ª Extrusão)

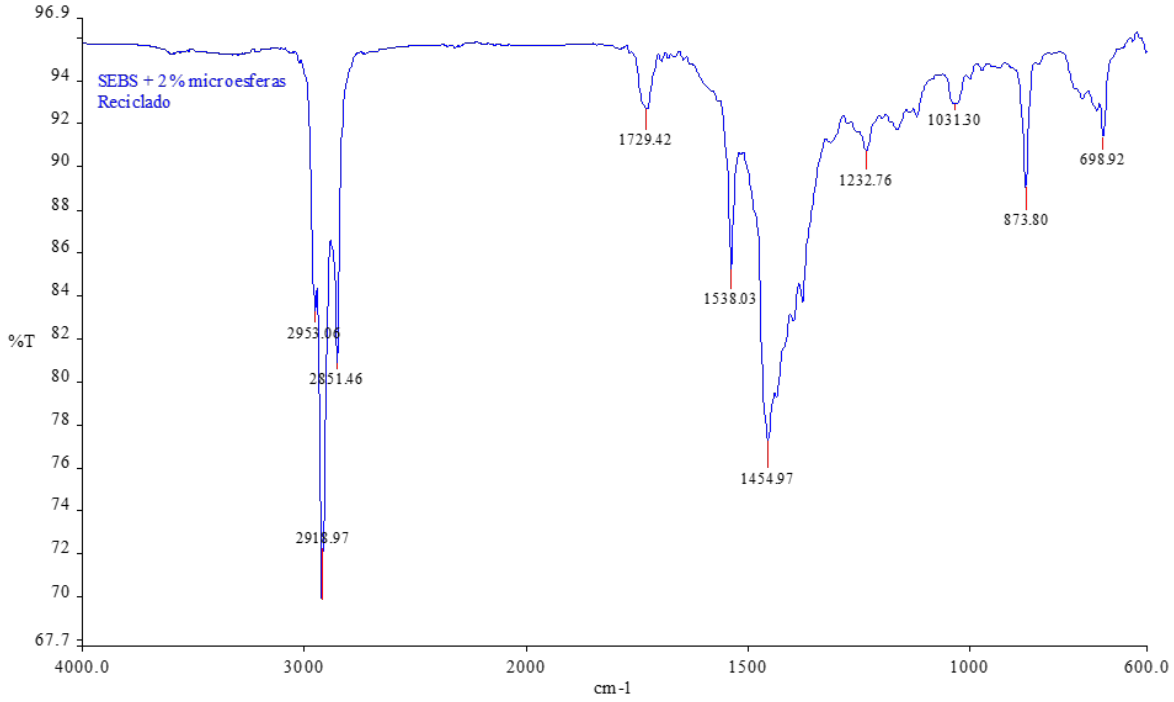


Figura 32 - Gráfico de FTIR de SEBS + 2% Microesferas depois de ser reciclado

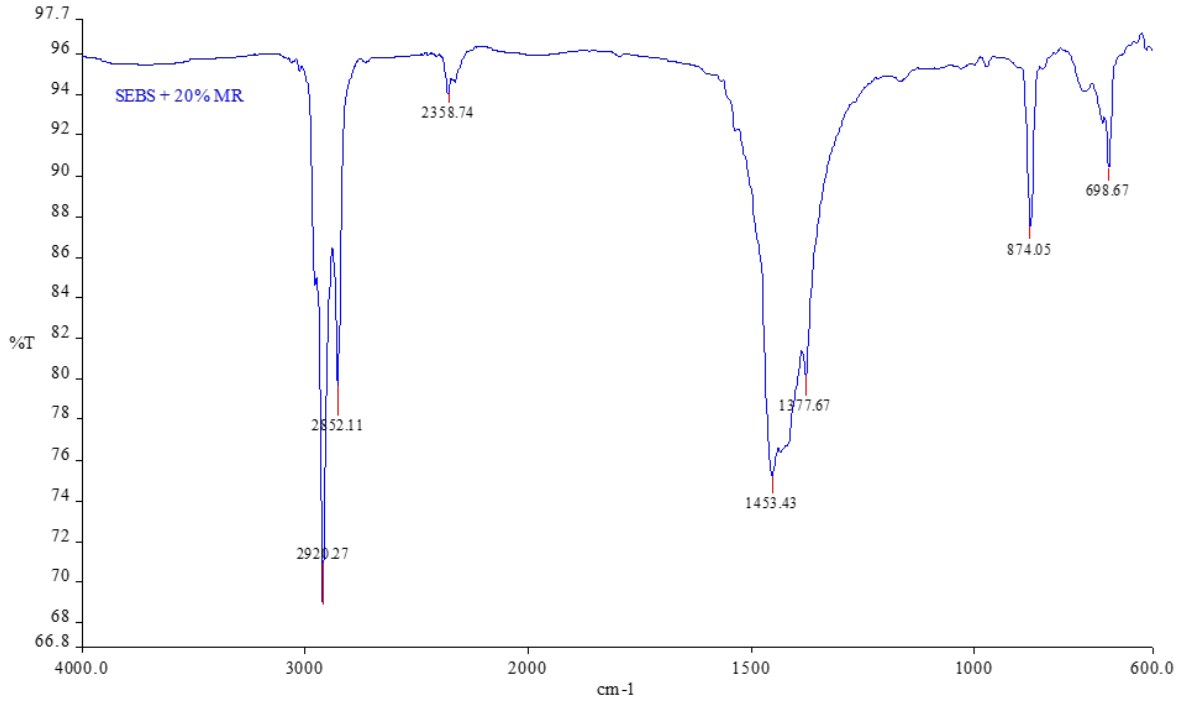


Figura 33 - Gráfico de FTIR de SEBS + 20% MR (resultante da 2ª Extrusão)

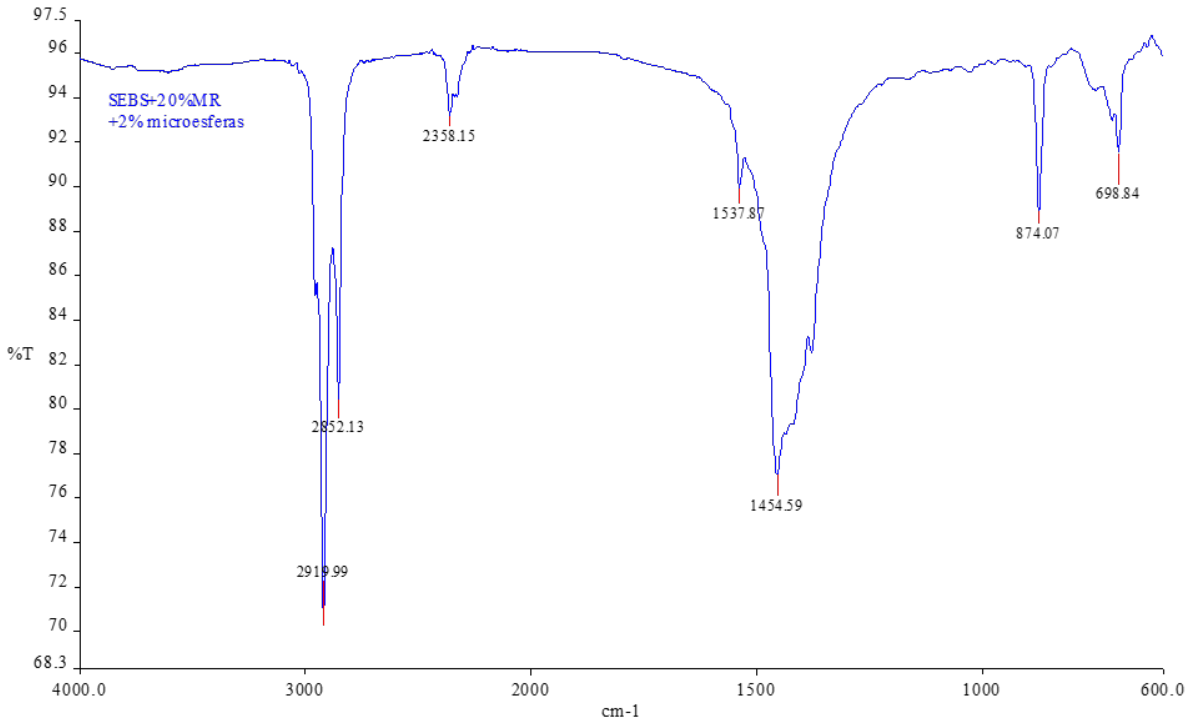


Figura 34 - Gráfico de FTIR de SEBS + 20% MR + 2% Microesferas (resultante da 2ª Extrusão)

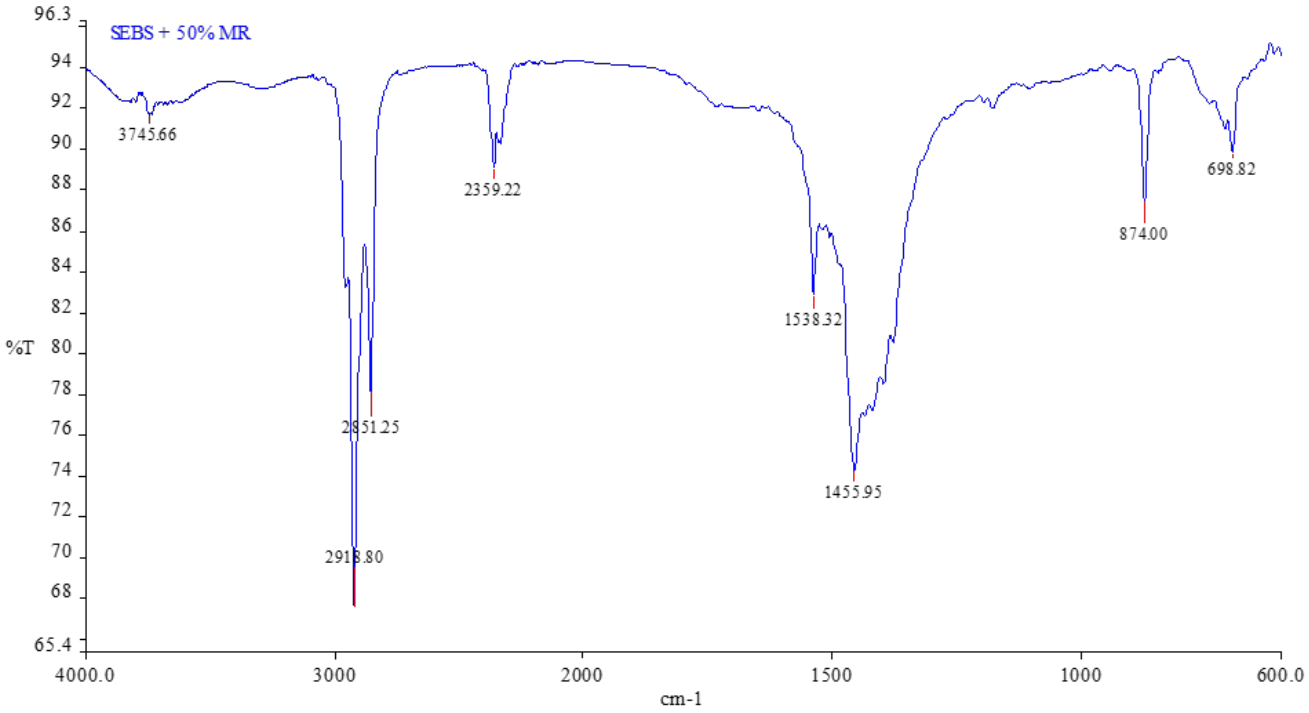


Figura 35 - Gráfico de FTIR de SEBS + 50% MR (resultante da 2ª Extrusão)

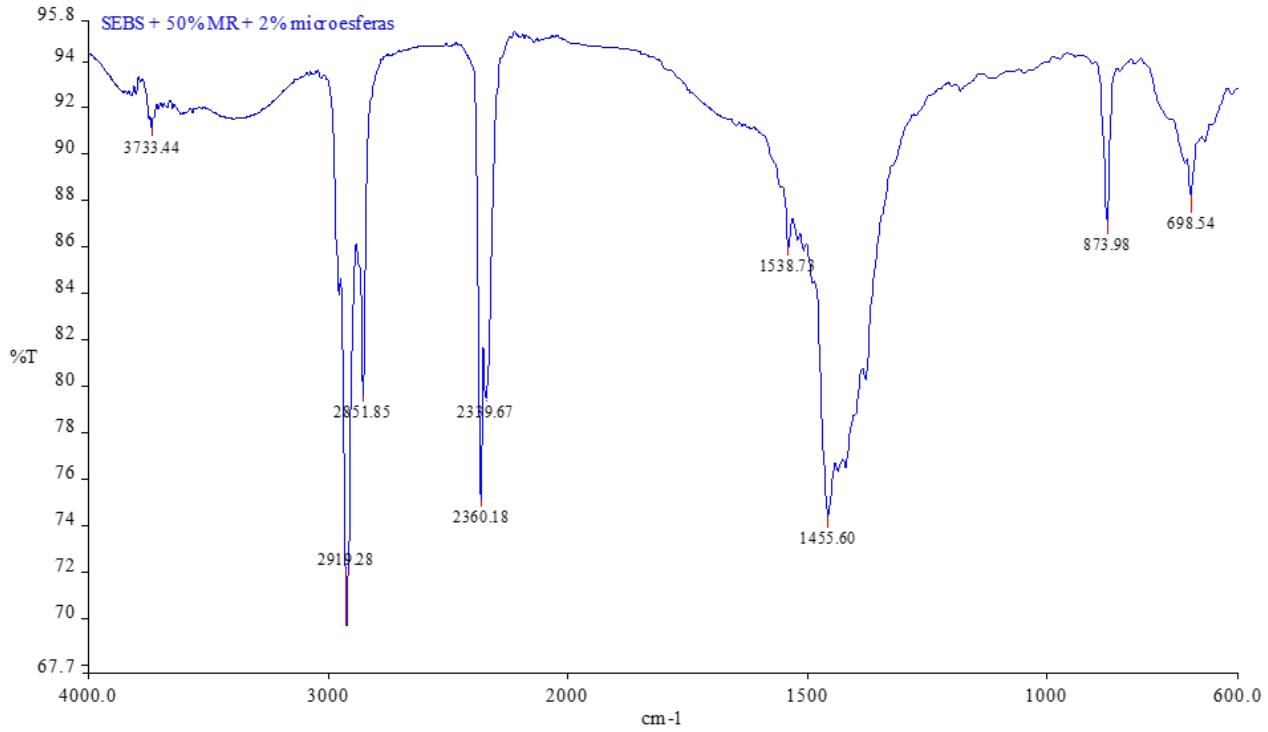


Figura 36 - Gráfico de FTIR de SEBS + 50% MR + 2% Microesferas (resultante da 2ª Extrusão)

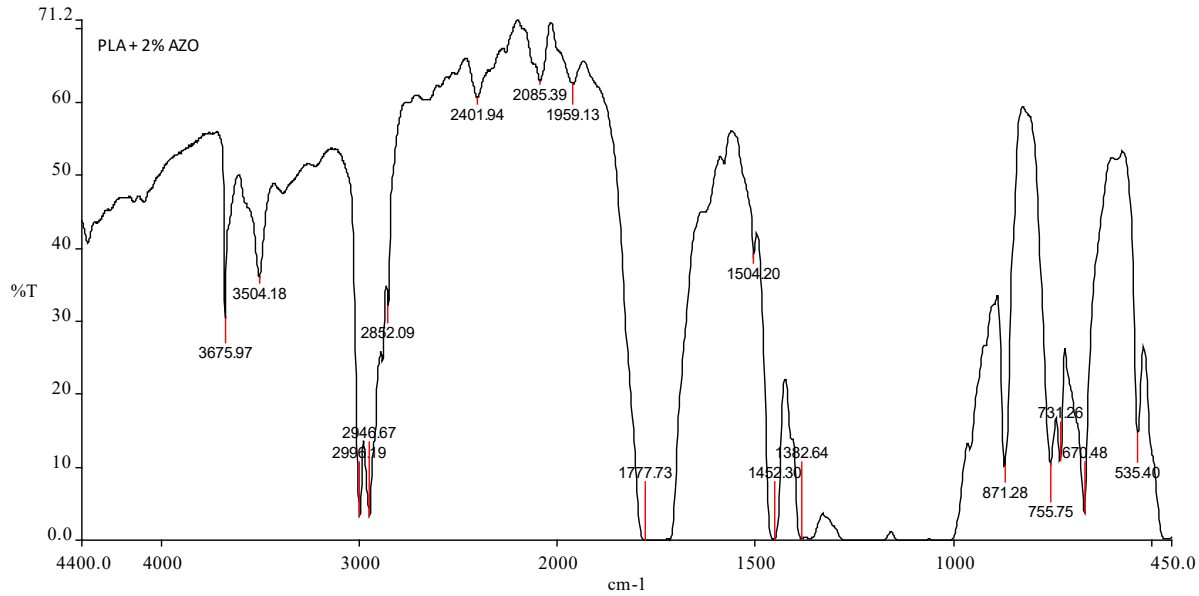


Figura 37 - Gráfico de FTIR de PLA + 2% Azodicarbonamida (1ª Extrusão)

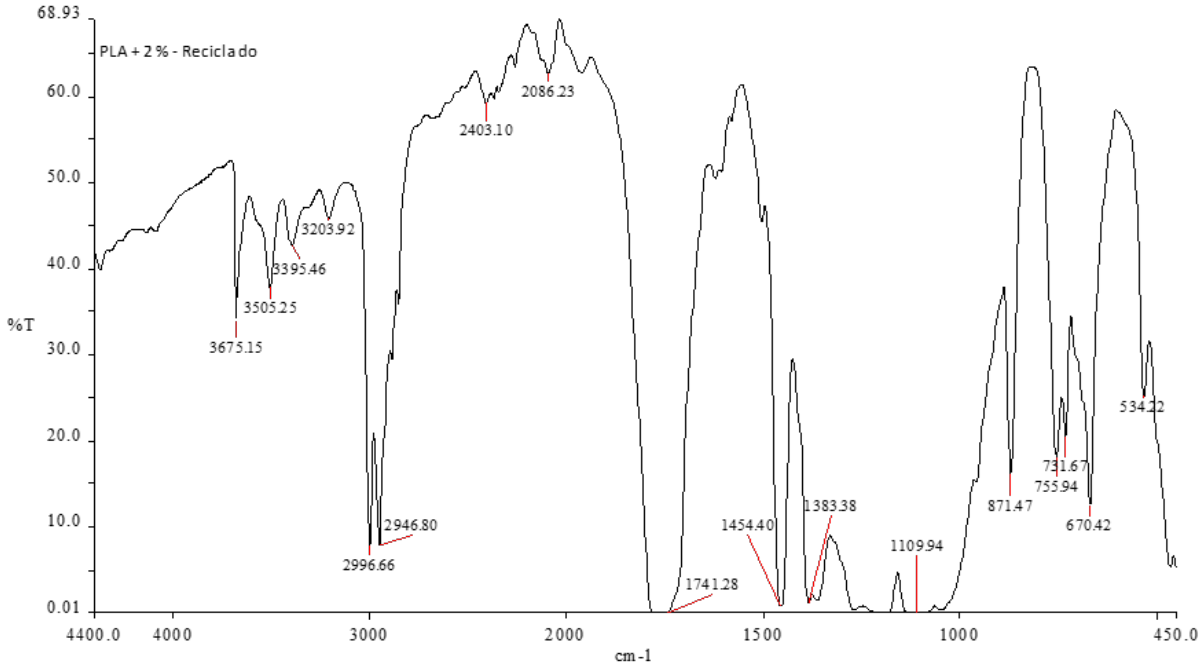


Figura 38 - Gráfico de FTIR de PLA + 2% Azodicarbonamida depois de ser reciclado

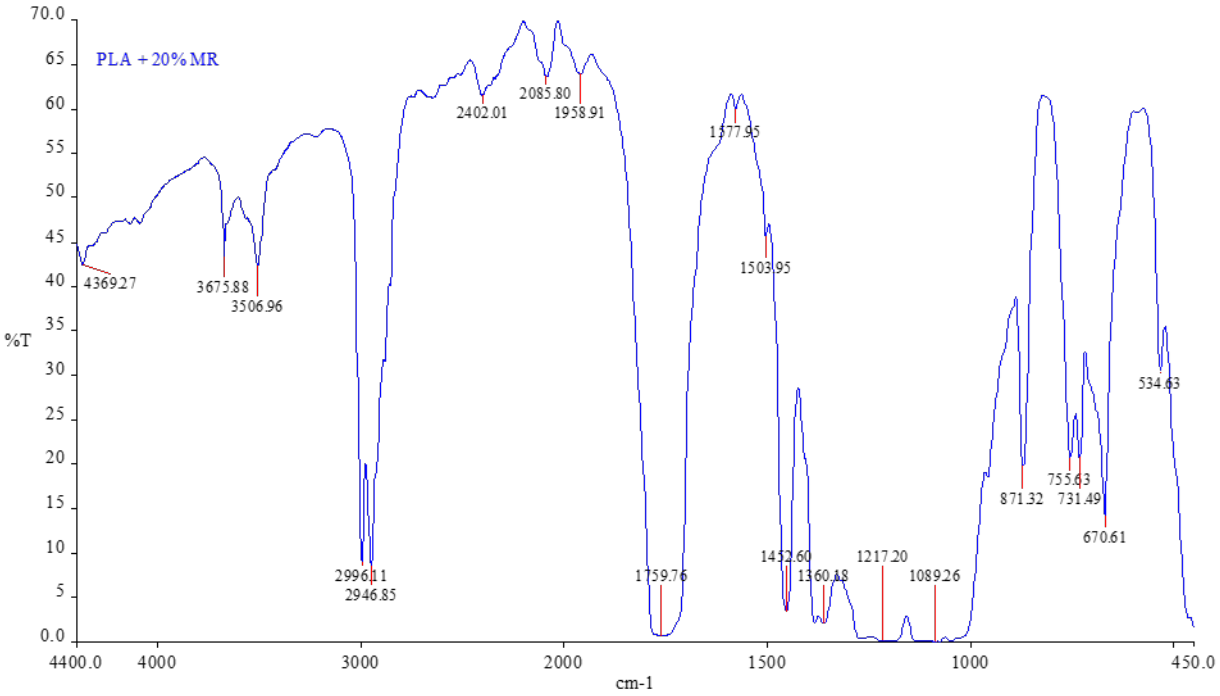


Figura 39 - Gráfico de FTIR de PLA + 20% MR (resultante da 2ª Extrusão)

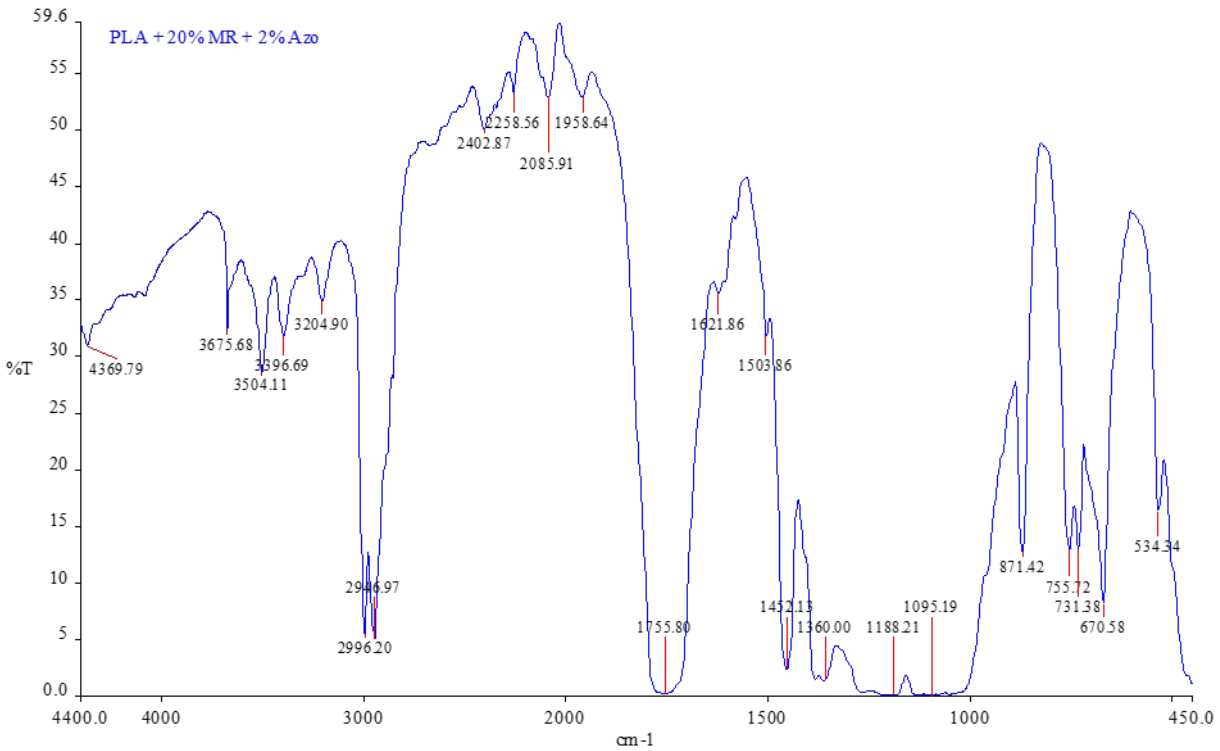


Figura 40 - Gráfico de FTIR de PLA + 20% MR + 2% Azodicarbonamida (resultante da 2ª Extrusão)

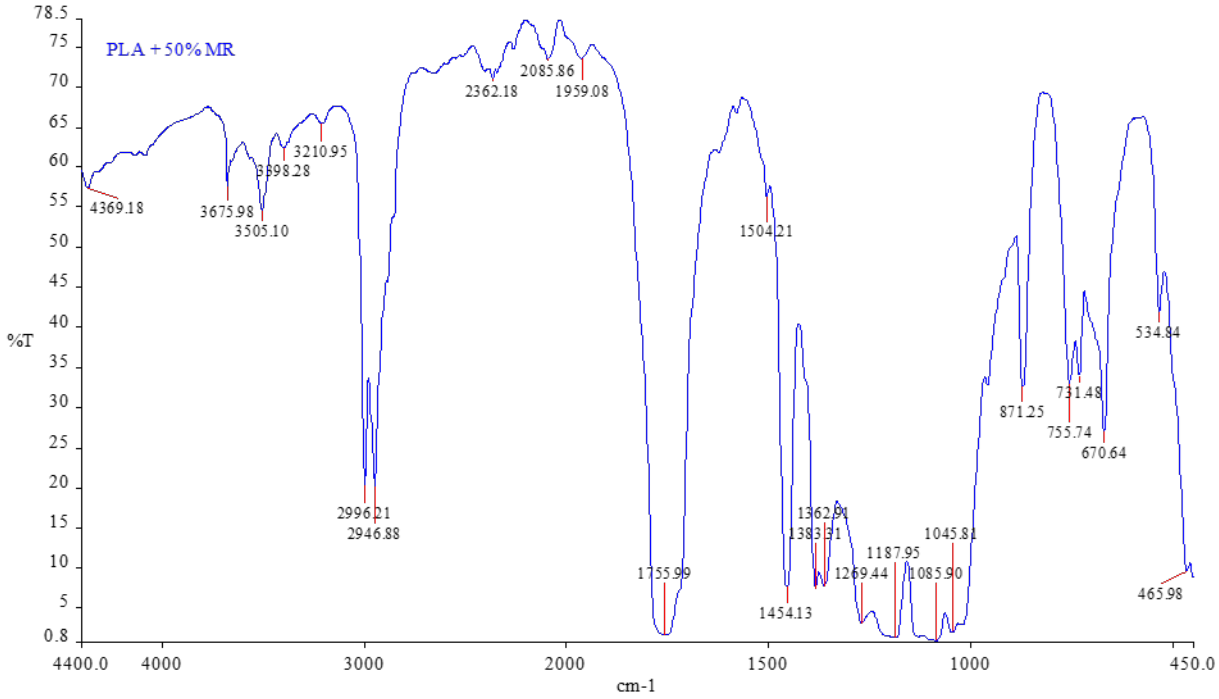


Figura 41 - Gráfico de FTIR de PLA + 50% MR (resultante da 2ª Extrusão)

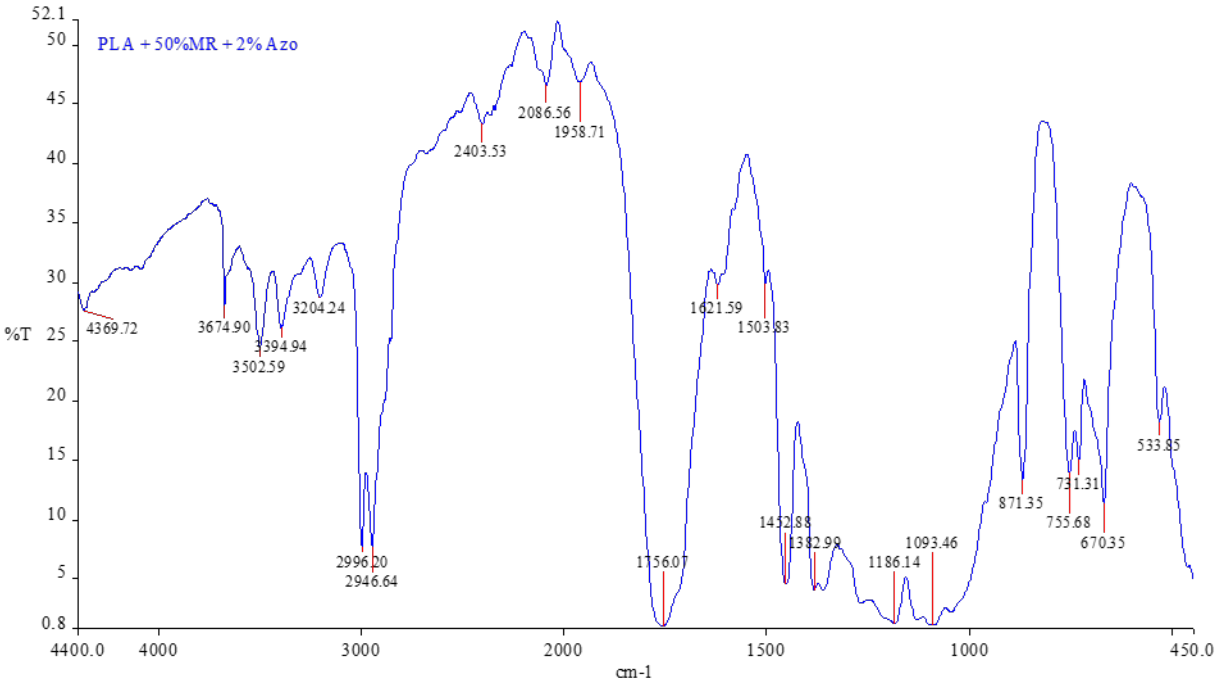


Figura 42 - Gráfico de FTIR de PLA + 50% MR + 2% Azodicarbonamida (resultante da 2ª Extrusão)