

Agradecimentos

Ao longo deste trabalho foram surgindo sugestões, trocas de ideias e críticas que se revelaram uma mais-valia para a sua realização.

Um especial obrigado à diretora do departamento de Tecnologia e Desenvolvimento da *Pentaplast S. A.*, Dr.^a Susana Dias, por todo o interesse, apoio, ética e conhecimento trespassado, sem esquecer a paciência e amizade demonstradas.

Agradeço a todos colaboradores da *Pentaplast S. A.* pela amabilidade e flexibilidade demonstradas, em especial à diretora de qualidade, Dr.^a Maria João Gonçalves e diretora da *Pentaplast S. A.*, Dr.^a Maria Muniz pela possibilidade de realização deste projeto.

Um especial obrigado ao professor e diretor do mestrado de Engenharia Química e ao professor Paulo Silva por todo o apoio que me cederam neste projeto.

Um grande e sincero obrigado à minha família, pela sua capacidade de acreditar e investir em mim, os quais me ensinaram a ousar, a questionar, a creditar e garantiram a segurança e certeza que não estou sozinha na caminhada da vida. Mãe e Pai, por toda a dedicação, apoio e confiança depositada. Avó Mina, por todo o carinho demonstrado. À pequena Inês, luz dos meus olhos, com os quais partilho momentos secretos e de esperança.

A todos aqueles que, de alguma forma, estiveram e estão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

Resumo

A indústria de transformação de material plástico contribui de forma relevante para o desenvolvimento da economia mundial.

Com o objetivo de desenvolvimento dessa indústria, a empresa *Pentaplast S. A.*, situada em Água Longa, Santo Tirso, desenvolve a conceção de novos produtos para novas aplicações. Esta empresa para continuar na posição de destaque que possui, tem que conduzir a sua existência na melhoria contínua e atualização fase ao mercado.

Na indústria termoformadora existe uma procura constante de novos materiais, visto ser um mercado muito competitivo. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um filme plástico com o aspeto de papel para a indústria termoformadora, criando desta forma um impacto no consumidor para a preocupação ambiental.

De forma a encontrar soluções para o problema mencionado, conduziu-se ao estudo e desenvolvimento de um novo produto – *Paper Like*, sendo este, um produto reciclável e adotado às necessidades da termoformação. Para isso, desenvolveu-se o projeto utilizando o processo de termolaminação, com a adição de um aditivo na camada externa, permitindo incorporar ao filme plástico, o aspeto e textura de papel.

Foram testados, separadamente, dois aditivos, X e Y, base *PET* e *PE*, respetivamente, com diferentes percentagens de incorporação. O aditivo X foi desenvolvido especialmente para este projeto, tendo como base politereftalato de etileno, no entanto com a sua incorporação não se obteve os resultados esperados, somente dava um aspeto mate ao filme extrudidos.

O aditivo Y, já existe no mercado mas nunca utilizado em extrusão plana, tem como base polietileno e a sua incorporação permitiu obter um filme com aspeto de papel, comprovando-se a sua compatibilidade com pigmentos, os quais dão diversas cores aos filmes, permitindo assim competir com os filmes tradicionais. Infelizmente a termolaminação do filme com o aditivo Y não foi possível, o que inviabiliza a selagem da embalagem.

Palavras-chave: Plástico, Indústria Termoformadora, Desenvolvimento, Extrusão, Termolaminagem, aditivo, *Paper Like*

Abstract

The manufacturing plastic's industry contributes significantly to the development of the world economy.

With the purpose of developing this industry, the company Pentaplast S.A, located in Água Longa, Santo Tirso, develops new products for new applications. This company to continuing on a prominent position, that has lead it's existence on continuous improvement and updating market's stage.

In the thermoforming industry there is a constant demand for new materials as it's a very competitive market. In this context, this study's aim is to development for the thermoforming industry a plastic film with the appearance of paper, thereby creating an impact on the consumer concerning environment.

In order to find solutions for the demand describe above, was developed a new product – Paper Like – which is a recyclable product and adopted to thermoforming's needs. For this project, it was used a thermo-lamination process and the addition of an additive in the outer layer, which allows an appearance and texture of paper in plastic film.

It was tested two additives, X and Y, base PET and PE, respectively, tested with different percentages of incorporation.

The additive X was developed specially for this project and has a composition of ethylene terephthalate, however with it is incorporation has not the expeted results, due the fact it only turns the extruded film with a matte appearance.

The additive Y exists already in the marked but it was never been used in flat extusion, it has polyethylene composition and with it's incorporation it was possible to obtain a film with the appearance of paper, it was also verify it is compatibility with pigments, which give different colors to the films, allowing to compete with the traditional films. Unfortunately, the film's thermolamination with the aditive Y was not workable, therefore it was not possible the sealing of the package.

Keywords: *Plastic, Thermoforming Industry, Development, Extrusion, Thermo-lamination, additive, Paper Like*

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento da Indústria do Plástico em Portugal	1
1.2	Caracterização do Projecto – <i>Pentaplast S. A.</i>	4
1.3	Objetivos do Trabalho	8
1.4	Processo Industrial	8
1.4.1	Embalagens	11
1.4.2	Preparação da matéria-prima	14
1.4.2.1	Secagem	16
1.4.3	Dosagem/Mistura	18
1.4.4	Extrusão	18
1.4.4.1	Extrusão plana	19
1.4.4.2	Extrusão tubular	24
1.4.5	Etapas posteriores à extrusão	26
1.4.5.1	Laminagem	26
1.4.5.2	Laminagem com Temperatura	27
1.4.5.3	Laminagem com Cola	28
1.5	Descrição das Atividades do Processo Industrial	30
2	Parte Experimental	33
2.1	Equipamento	33
2.2	Planeamento dos Filmes produzidos	33
2.3	Materiais	34
2.3.1	Aditivo X	35
2.3.2	Aditivo Y	35
2.4	Testes Importantes para a homologação do produto	37
3	Resultados e Discussão	51
4	Conclusões e Trabalho Futuro	63
5	Anexos	67

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Envolvente da instalação da <i>Pentaplast S.A.</i> (GoogleMaps, 2012).	6
Figura 1.2 - Organograma da <i>Pentaplast S.A.</i> (Pentaplast S.A. 2014).	7
Figura 1.3 - Apresentação de produtos existentes no mercado obtidos por papel sintético (Oval 2010) (Tyvek s.d.) (U.S. 2014) (Kristina 2009) (Wings 2014).....	9
Figura 1.4 - Apresentação de produtos existentes no mercado obtidos por papel sintético (Details Network s.d.).....	10
Figura 1.5 - Apresentação de produtos existentes no mercado obtidos por papel sintético em folha.	10
Figura 1.6 - Setores de aplicação final de produção de plástico em filme (GUERRINI, et al. 2004).....	11
Figura 1.7 - Esquema da termoformação por vácuo (BLASS 1988).....	12
Figura 1.8 - Esquema da termoformação por pistão auxiliar (BLASS 1988).	13
Figura 1.9 - Exemplo da aplicação das embalagens produzidas (Pentaplast S.A. 2014).	14
Figura 1.10 - Etapas de preparação das matérias-primas (Pentaplast S.A. 2014).	15
Figura 1.11 - Secagem com secador de ar seco (Pentaplast S.A. 2014).	16
Figura 1.12 - Tambor rotativo e aquecimento por lâmpadas de infravermelhos. (Pentaplast S.A. 2014).....	17
Figura 1.13 - Tipos de extrusoras (Pentaplast S.A. 2014).....	19
Figura 1.14 - Extrusora mono fuso convencional (Pentaplast S.A. 2014).....	20
Figura 1.15 - Extrusora mono fuso com desgaseificação (Pentaplast S.A. 2014).....	20
Figura 1.16 - Extrusora de duplo fuso com desgaseificação (Pentaplast S.A. 2014).	21
Figura 1.17 - Extrusora duplo fuso co-rotante à esquerda e contra-rotante à direita (Pentaplast S.A. 2014).....	21
Figura 1.18 - Etapas essenciais da extrusão.	23
Figura 1.19 - Processo de extrusão “ <i>blow</i> ” (BRETAS e D’ÁVILA 2005).....	24
Figura 1.20 - Exemplos de produtos embalados com material produzido na <i>Pentaplast S. A.</i> por laminação <i>Off-line</i> (Pentaplast S.A. 2014).	28
Figura 1.21 - Esquema das etapas laminação <i>Off-line</i> (Pentaplast S.A. 2014).....	29
Figura 2.1 - Imagens da <i>Multivac R240</i> utilizada para a termoformação do filme produzido.	38
Figura 2.2 - Diferentes fases da termoformação de filmes na máquina <i>Multivac R240</i>	38
Figura 2.3 - Temperaturas e parâmetros de termoformação utilizados.....	39
Figura 2.4 - Equipamento utilizado no ensaio de impacto - <i>Zwick B5113.300</i>	40

Figura 2.5 - Apresentação dinamómetro para a realização da determinação da força Adesão.	42
Figura 2.6 - Apresentação do dinamómetro para a realização do teste de Força <i>Peel</i> .	43
Figura 2.7 - Apresentação do dinamómetro para a realização do teste de Tração.	45
Figura 2.8 - Micrómetro utilizado para medição da espessura dos filmes extrudidos.	48
Figura 2.9 - Microscópio ótico utilizado para verificação das camadas de cada amostra.	48
Figura 2.10 - Equipamento e alimentação - <i>DSC</i> .	50
Figura 3.1 - Amostras B, F e G após termoformação.	52
Figura 3.2 - Representação gráfica dos valores de impacto medidos em cada amostra produzida com o respectivo aditivo, a linha horizontal vermelha representa o valor mínimo de aceitação interna.	53
Figura 3.3 - Observação dos resultados de ensaio de migração, nas amostras B e H.	59
Figura 3.4 - Curva DSC dos aditivos X (a) e Y (b).	60
Figura 3.5 - Curva DSC da amostra C.	60
Figura 3.6 - Curva DSC da amostra F.	61

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Tipos de plásticos e respectivas características, aplicações e simbologia.	2
Tabela 1.2 - Análise comparativa entre os diferentes tipos de extrusoras (Pentaplast S.A. 2014).....	22
Tabela 1.3 - Atividades do Processo Produtivo.....	30
Tabela 2.1 - Características dos aditivos seleccionados.	34
Tabela 2.2 - Descrição geral dos testes com o aditivo X.	35
Tabela 2.3 - Descrição geral dos testes com o aditivo Y.	36
Tabela 2.4 - Tipos de ensaio para efetuar o teste de adesão e a respetiva classificação.	41
Tabela 2.5 - Número total de provetes a testar dependendo da largura final do filme.	42
Tabela 2.6 - Tipos de ensaio para efetuar o teste de <i>Peel</i> e a respetiva classificação.	44
Tabela 2.7 - Procedimento de ensaio de Retração.....	46
Tabela 2.8 - Tabela referente ao número de provetes necessários por largura de filme.	46
Tabela 2.9 - Resultados aceitáveis dos valores obtidos no ensaio de retração.	47
Tabela 3.1 - Valores Longitudinais e Transversais do teste de impacto [kJ/m ²]......	52
Tabela 3.2 - Resultados da retração nas amostras produzidas.	54
Tabela 3.3 - Imagens microscópicas das amostras A, B e C que contêm na sua composição o aditivo X, ampliação 40x.	56
Tabela 3.4 - Imagens microscópicas das amostras F e G que contêm na sua composição o aditivo Y, ampliação 40x.....	57
Tabela 3.5 – Massa volúmica (g/cm ³) de cada amostra de filme.	58
Tabela 3.6 - Resumo dos resultados e das principais observações dos diferentes testes de produção.	62

Símbolos e Abreviaturas

APET – *PET* amorfo

BRC – *British Retail Consortium* (Associação de Retalhistas Britânicos)

DSC – *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Diferencial de Varredura

EVA – Etil Vinil Acetato

EVOH – Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico

Feed-block – Distribuição de camadas, interliga as extrusoras e a matriz plana

Flakes – Reciclado flocos de *PET*

IoP – *Institute of Packaging* (Instituto das Embalagens)

ISO – *International Organization for Standardization* (Organismo Internacional para a Normalização)

Masterbatch – pigmento

PA – Poliamida

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

Peel – capacidade de separar dois filmes por peabilidade

PEDB – Polietileno de baixa densidade

PET – Politereftalato de etileno

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de vinilo

T_g – Temperatura de transição vítrea

1 Introdução

“Uma nação, em qualquer período, é três coisas: a primeira é uma relação com o passado; a segunda uma relação com o presente, nacional e estrangeiro; a terceira, uma direção para o futuro”

Fernando Pessoa

1.1 Enquadramento da Indústria do Plástico em Portugal

Muitos dos produtos que no passado eram produzidos com materiais como o vidro, cerâmica, aço, metal entre outros, são atualmente manufacturados com plástico, devido ao desenvolvimento da indústria dos polímeros. Devido à sua versatilidade, leveza, maior facilidade de manuseamento, menor custo de produção, entre outras propriedades e características, os plásticos cumprem de modo eficaz os requisitos pretendidos para os mais diversos produtos.

A utilização dos plásticos, quer em novas aplicações, quer como substituto dos materiais tradicionais, tem sofrido um aumento significativo nos últimos anos. Atualmente existem mais de mil tipos de plásticos diferentes utilizados para os mais variados fins: produção de fibras e novos materiais para a indústria têxtil; materiais de construção, com melhores desempenhos e menores custos que os materiais tradicionais; a indústria dos transportes, na qual se destaca a indústria automóvel; a indústria farmacêutica; a produção de embalagens e eletrodomésticos, entre outros (SARANTÓPOULOS e PADULA 2002).

A definição de plástico, tem origem no adjectivo grego *Plastikos*, que significa moldável. Esta denominação é aplicada a variadas substâncias poliméricas, que apresentam na etapa de produção uma fase fluida, na qual são suscetíveis de serem moldadas. Abrange os polímeros extraídos diretamente da natureza, polímeros naturais (ex.: celulose e o amido), outros são denominados como semi-sintéticos ou artificiais obtidos por reações químicas a partir de polímeros naturais e ainda os sintéticos produzidos por ação do homem, como o polietileno e o policloreto de vinilo (XU e KAZMER 2001).

Os polímeros sintéticos podem ser classificados sumariamente em três grupos, quanto à sua resistência mecânica, elastómeros, termorrígidos e termoplásticos.

Os polímeros elastómeros possuem um elevado grau de elasticidade mesmo quando submetidos a elevadas tensões. Esta deformação é reversível, voltando o material às suas dimensões originais quando removida a tensão.

Os polímeros termorrígidos são rígidos e frágeis, sendo muito estáveis a variações de temperatura. Uma vez transformados, não se podem fundir novamente, visto que ao serem aquecidos formam ligações cruzadas entre as cadeias lineares, criando uma estrutura de cadeia tridimensional estável, a qual impede um novo deslocamento das moléculas do polímero, e com um novo aquecimento e pressão da estrutura, somente haverá o rompimento da cadeia, resultando na degradação das suas propriedades, tornando desta forma a sua reciclagem complicada (BLASS 1988).

Os polímeros termoplásticos têm a capacidade de serem fundidos e solidificados repetidamente com ou sem perda significativa das suas propriedades essenciais. Os termoplásticos aguentam vários ciclos térmicos (fusão e subsequente solidificação) sem perda significativa das suas propriedades.

Na Tabela 1.1 apresentam-se os tipos de plásticos susceptíveis de serem termoformados a quente, indicando também os usos mais comuns desses materiais e respetiva simbologia.

Tabela 1.1 - Tipos de plásticos e respectivas características, aplicações e simbologia.

Tipos de plásticos	Características	Exemplos de aplicações	Símbolo
PET – Politereftalato de etileno	<ul style="list-style-type: none"> - Transparente; - Resistente à rutura; - Pouco permeável; - Baixa densidade. 	<ul style="list-style-type: none"> - Frascos e garrafas para uso alimentar; - Embalagens para cosméticos; - Fibras têxteis. - Filmes para termoformação para uso alimentar e médico 	
PEAD – Polietileno de alta densidade	<ul style="list-style-type: none"> - Resistentes à rutura; - Resistente a baixas temperaturas; - Baixa densidade; - Pouco permeável; - Rígido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Cosméticos; - Baldes de tintas; - Tubos de gás. 	

<p>PVC – Policloreto de vinilo</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Resistentes à rutura; - Resistente à temperatura; - Transparente; - Rígido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Garrafas de água mineral; - Brinquedos; - Tubos; - Cartões de crédito. 	
<p>PEDB – Polietileno de baixa densidade</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Flexível; - Leve; - Transparente; - Pouco permeável. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sacos de supermercado; - Filmes para embalar alimentos. 	
<p>PP – Polipropileno</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Conserva o aroma; - Resistente à rutura; - Transparente; - Brilhante; - Resistente a mudanças de temperatura; - Rígido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Fibras para tapetes; - Fios e cabos; - Embalagens para alimentos; - Embalagens médicas; - Baterias de veículos. 	
<p>PS - Poliestireno</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Resistente à rutura; - Transparente; - Brilhante; - Leve; - Pouco permeável; - Rígido. 	<ul style="list-style-type: none"> - Caixas de iogurtes e gelados; - Brinquedos; - Aplicações elétricas; - Esferovite. 	
<p>Outros (ABS- acrilonitrilo butadieno estireno, PA- poliamida, entre outros)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Flexível; - Leve; - Resistente ao calor. 	<ul style="list-style-type: none"> - Acessórios desportivos; - Material elétrico; - Peças de automóveis. 	

Após o processo de produção, os plásticos obtidos em forma de granulado, são enviados para as indústrias transformadoras, que os irão transformar em produtos finais comercializáveis através de processos como a extrusão, sopro e injeção. Neste trabalho será abordado o processo de extrusão.

1.2 Caracterização do Projecto – *Pentaplast S. A.*

A caracterização exaustiva e detalhada da *Pentaplast S.A.*, constitui a primeira fase da realização deste trabalho; esta caracterização foi essencial para o conhecimento da organização, permitindo identificar as necessidades de mercado e propor alternativas a fim de colmatar essas necessidades. Nas subsecções seguintes é feita a apresentação sumária da empresa, a localização espacial e temporal das atividades, a estrutura organizacional, a descrição do processo produtivo, bem como a identificação e caracterização, tanto quanto possível, das atividades desenvolvidas na *Pentaplast S. A.* (*Pentaplast S.A.* 2014).

Com o objetivo de explorar a área da extrusão de matérias plásticas no mercado nacional, surgiu em 1959 a sociedade em nome individual – *Neoplástica*, fundada pelo Eng.º Manuel Gil.

Estando consciente das alterações ocorridas nas últimas décadas na sociedade, as novas perspetivas de utilização de materiais plásticos levaram à diversificação da produção para o setor da embalagem alimentar. Foi feito um investimento para expandir este setor, aumentando o parque de máquinas de extrusão de filme tubular e de máquinas de extrusão com fieira plana para a fabricação de chapa de Poliestireno.

Estando cada vez mais inserida no ramo das embalagens alimentares e ciente das limitações dos materiais mono-extrudidos acerca da proteção a vários fatores (perda ou absorção de água ou gases, aroma, radiação UV, oxidação...), a *Neoplástica* avança na produção de filmes co-extrudidos, sendo a primeira empresa em Portugal a produzir o filme co-extrudido de 3 camadas destinado essencialmente à embalagem de leite.

Nos finais dos anos 80 a *Neoplástica*, atenta à evolução do mercado, inicia o investimento na produção de um material novo que substituísse o *PVC*, em consequência das fortes pressões ambientais sobre a utilização deste material.

Neoplástica começa então a investir num material amigo do ambiente e com propriedades químicas e físicas em geral superiores às do *PVC* – o *PET*; a *Neoplástica* foi a segunda empresa Europeia a transformar o *PET*.

O ano de 1986 foi um ano importante para a empresa e com o início da exportação, as vendas para o mercado interno passaram a ter menos peso, face à nova estratégia comercial e à produção de filmes complexos de *PET*.

Em relação ao filme tubular a política evolucionista da *Neoplástica* levou-a a investir em equipamentos de co-extrusão mais sofisticados alargando o leque para produtos de 5 camadas de materiais estruturalmente diferentes (usados na embalagens de peixe, carne, entre outros.). Juntando esta técnica com a laminagem foi possível obter produtos de 7 camadas.

Em meados dos anos 80, a empresa expandiu a rede comercial por toda a Europa Ocidental, inicialmente através de agentes, sendo posteriormente instalados escritórios próprios, permitindo um maior controlo e conhecimento do mercado onde atua.

Em 1992 a *Neoplástica* instalou uma unidade fabril em Espanha (*Porriño*) e dois anos depois uma na Holanda. Mais tarde instalou uma nova unidade em Espanha (Girona).

Em Novembro de 2002, a *Neoplástica* foi adquirida pelo grupo multinacional *Klöckner Pentaplast* que possui fábricas na Europa, América e Ásia sendo líder mundial em produção de filme de chapa rígida de alta qualidade.

Desde Janeiro de 2004 o grupo *Klöckner* está estruturado em 3 divisões, para uma melhor adequação à atividade industrial dos seus clientes, ficando o grupo *Neoplástica* entregue ao grupo "*Food Division*". Em Setembro de 2006 inicia-se a construção da nova fábrica em Água Longa, Santo Tirso, local onde decorreu a elaboração do trabalho descrito nesta dissertação.

Em Junho de 2009 dá-se a transferência da produção de filmes *PET* para a aplicação médica de uma fábrica do grupo da Suíça para a fábrica de Santo Tirso. Em Dezembro do mesmo ano a empresa *Neoplástica* muda o nome para *Pentaplast S. A.*, pertente ao grupo *Klöckner Pentaplast*.

Para além de servir o mercado nacional a *Pentaplast S. A.* é essencialmente um forte e competitivo exportador, que tem vindo a aumentar progressivamente as suas vendas no mercado externo, tendo como destinos principais a Alemanha, Espanha, Itália e França (*Pentaplast S.A.* 2014).

Neste momento, a *Pentaplast S. A.* segue as normas de Higiene - *BRC/loP* (V4) e a norma de qualidade ISO 9001:2008.

Em termos de acessibilidades, a instalação fica localizada na proximidade da Estrada Nacional 105 que estabelece a ligação entre o Porto e Santo Tirso (Figura 1.1).

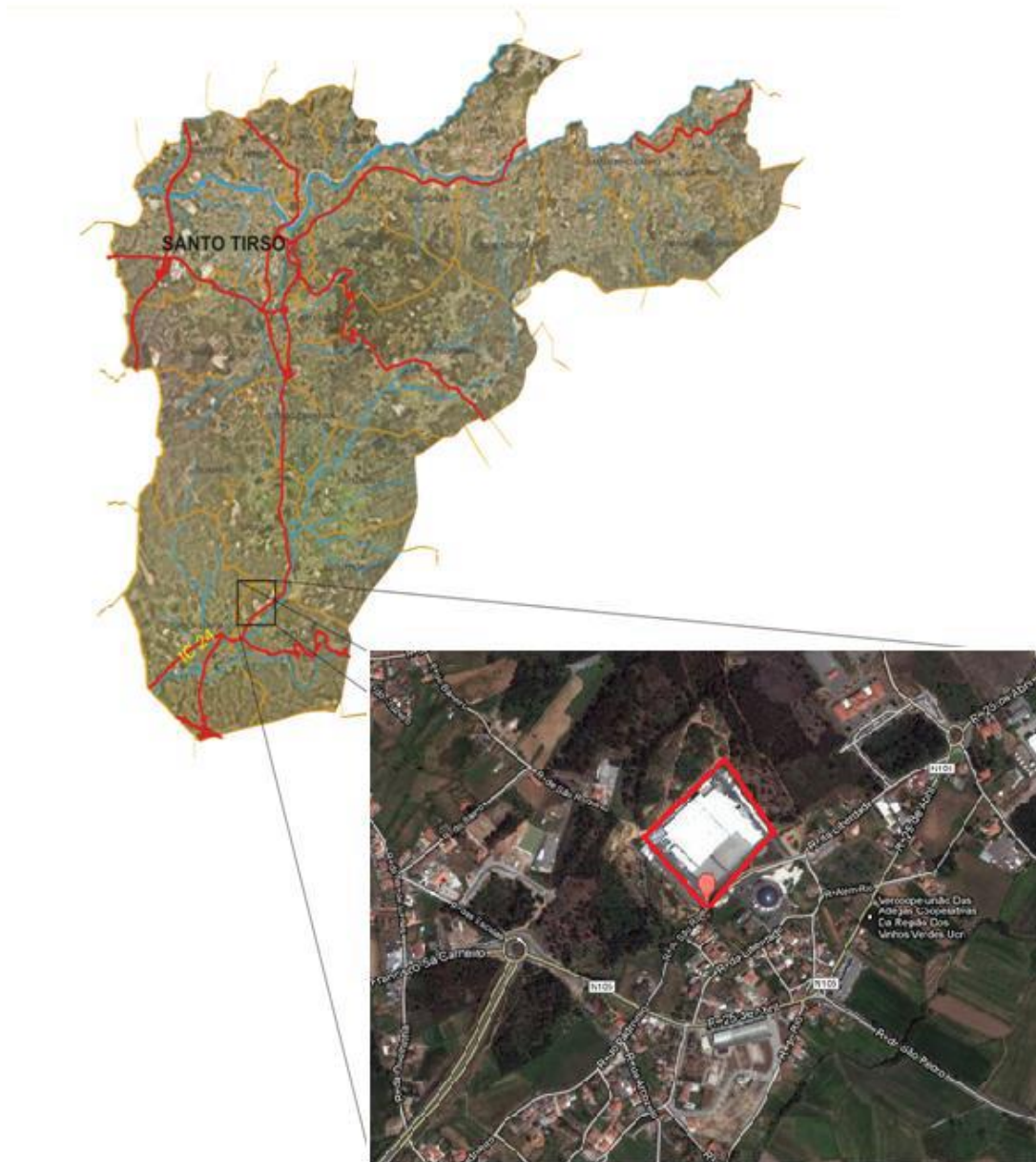


Figura 1.1 - Envolvente da instalação da *Pentaplast S.A.* (GoogleMaps, 2012).

Em termos espaciais, a *Pentaplast S.A.* possui uma área total de aproximadamente 32198 m², sendo cerca de 12600 m² o correspondente à área coberta compartimentada de acordo com as atividades que aí se realizam.

A atividade da *Pentaplast, S. A.* é classificada de acordo com a revisão 3 da classificação de atividades económicas pelo N^o CAE: 22.210 – Fabrico de chapas, folhas, tubos e perfis de plástico (D.L. n^o 381, 2007).

O processo produtivo funciona em contínuo por turnos rotativos, 24 horas / 7 dias. No horário normal de funcionamento com os colaboradores existentes e com os equipamentos



atuais, a empresa encontra-se a laborar a 95% da sua capacidade, podendo descrever a empresas como essencialmente produtiva.

Na Figura 1.2 encontra-se o organograma da empresa (Pentaplast S.A. 2014).

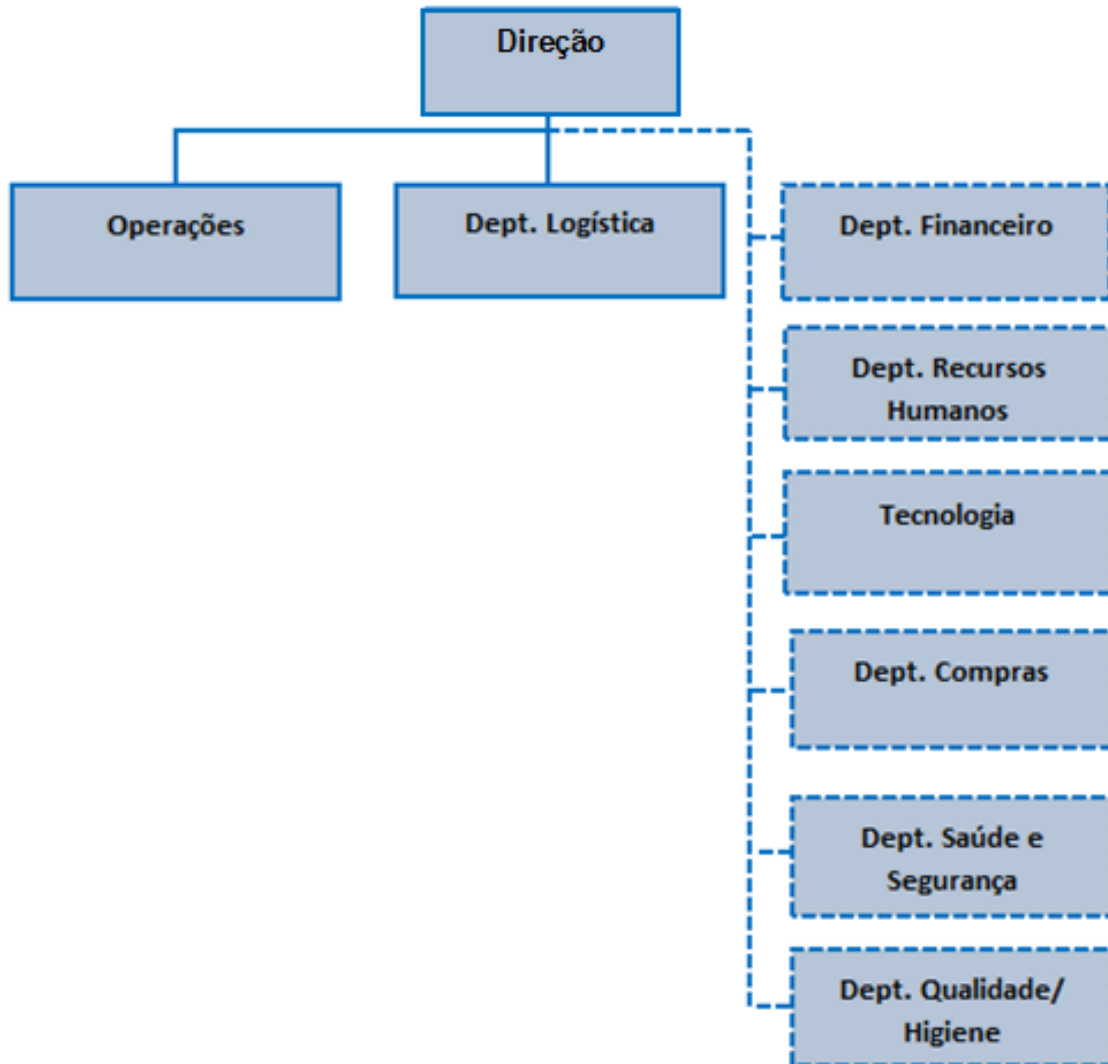


Figura 1.2 - Organograma da Pentaplast S.A. (Pentaplast S.A. 2014).

1.3 Objetivos do Trabalho

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um novo produto no mercado, permitindo desta forma dar resposta ao mercado de termoformação, relativamente a embalagens plásticas flexíveis para o mercado alimentar.

Naturalmente, para se atingir o objetivo principal foi necessário delinear outros objetivos intermédios que passam forçosamente pela compreensão dos processos envolvidos neste trabalho, nomeadamente:

- Identificação da necessidade do mercado;
- Desenvolvimento de um produto único, na componente *design*, propriedades e aplicações.

Atualmente, quer as empresas, quer os próprios consumidores, possuem uma preocupação com o meio ambiente, havendo um incremento na sensibilização, respeito e preocupação da conservação pelo meio ambiente.

Devido à procura de embalagens mais “amigas do ambiente”, especialmente pelos países nórdicos, surgiu a necessidade de dar resposta a esta procura.

Este trabalho delineou-se na procura de um aditivo que permitisse ao plástico ter um aspeto de papel. O aditivo irá ser incorporado na camada externa do filme *PET*, permitindo desta forma a criação de um filme com o aspeto desejado e adequado para a termolaminação ou internamente denominado como laminação *In-line*.

Neste caso, vai-se laminar um complexo *PET/PE*, através da laminação *In-line*, na qual, o adesivo está presente num dos lados externos do filme *PE*, que com ajuda de um tratamento, tratamento corona, cuja função é aumentar a tensão superficial do *PE* para que a adesão entra os dois filmes ocorra.

O complexo *PET/PE* combina a resistência e rigidez do *PET* com a excelente selagem do *PE*. O *PE* contribui também com a sua boa resistência térmica e química e barreira à gordura e boa resistência à perfuração e ao rasgamento.

1.4 Processo Industrial

O papel sintético baseado no filme polietileno ou polipropileno tem diferentes aplicações, de acordo com *Mickey Mishne*, presidente de *Advanced Polymers*, a indústria plástica, em geral



crece cerca de 4% por ano, no entanto, o papel sintético encontra-se em crescimento a 8 % ao ano (Schut 2000).

O primeiro papel sintético, chamado *Ucar*, foi lançado em 1960 pela *Union Carbide Corp.*

No início dos anos 90, iniciou-se a produção de envelopes de correio aéreo com papel sintético revestido com filme plástico, de forma a dar brancura e opacidade.

Recentemente, a *Next Generation Films Inc*, Ohio, entrou no mercado com um novo produto de etiquetagem, constituído por três camadas de coextrudido, conseguindo obter a brancura e opacidade para a aplicação, sendo o resultado final muito semelhante ao papel convencional (Schut 2000).

A produção de papel sintético ainda é considerada um nicho a desenvolver, e muitas empresas consideram um produto caro, comparativamente ao papel de celulose. No entanto, encontra-se já em utilização em aplicações como em menus, mapas, calendários, etiquetas de identificação, sacos e embalagens, como se pode observar na Figura 1.3 (Oval 2010) (Tyvek s.d.) (U.S. 2014) (Kristina 2009) (Wings 2014).



Figura 1.3 - Apresentação de produtos existentes no mercado obtidos por papel sintético (Oval 2010) (Tyvek s.d.) (U.S. 2014) (Kristina 2009) (Wings 2014).

A DUPONT™ desde 1950 tem desenvolvido um material, denominado Tyvek®, o qual é um tecido plástico, o qual é leve, resistente ao rasgo, à água e a bactérias e tem sido utilizado para diferentes aplicações. Na Figura 1.4 encontram-se as diferentes aplicações, tais como: envelopes, mapas, roupa e calçado, as sapatilhas estilo *vintage*, denominadas “The Pencil” são 50 % mais leves do que comparativamente às restantes do mercado e possui alta resistência, podendo ser lavadas sem perder a sua cor pastel brilhante.



Figura 1.4 - Apresentação de produtos existentes no mercado obtidos por papel sintético (Details Network s.d.).

Relativamente às embalagens plásticas de papel sintético, existem ainda lacunas relativamente à adesão de impressão, brancura, opacidade, características de atrito e adesão, impressão e resistência ao alongamento na termoformagem.

A entidade, *Schulman* oferece atualmente uma série de aditivos, intitulado como *Papermatch*, os quais foram introduzidos no mercado europeu há cerca de 8 anos e no mercado norte-americano há cerca de 3 anos.

A dificuldade, atualmente encontra-se na capacidade de produzir embalagens com profundidade, visto o papel sintético somente existir em folha, isto é, sem alongamento ou por método de injeção como se pode observar na Figura 1.5, onde se encontram filmes laminados, no entanto nenhuma dessas embalagem foi termoformada em profundidade, baseando-se em folhas planas cortadas e dobradas conforme o desejado.



Figura 1.5 - Apresentação de produtos existentes no mercado obtidos por papel sintético em folha.



1.4.1 Embalagens

As embalagens, para além de serem um segmento de grande importância para a economia, são também estruturas externas que são moldadas de acordo com as dimensões do produto e servem para proteger e armazenar adequadamente os produtos, evitando o seu contacto com o meio externo e possíveis contaminações, a embalagem ajuda também na exposição do produto, transmite as informações necessárias ao consumidor, auxilia o seu manuseio e transporte.

O sistema de embalagem é exclusivo de cada produto / aplicação final, adaptando propriedades, características e *designs*. O plástico possui vantagens perante o vidro, alumínio, madeira e outros materiais, por ser prático, moderno, durável, leve e por se considerar um material mais económico. Como se pode observar na Figura 1.6, o plástico é o recurso mais utilizado pelos produtores de embalagens, devido à possibilidade de conterem propriedades de barreira a gases, a líquidos, a aromas ou à luz, combinando a grande flexibilidade (SARANTÓPOULOS e PADULA 2002).

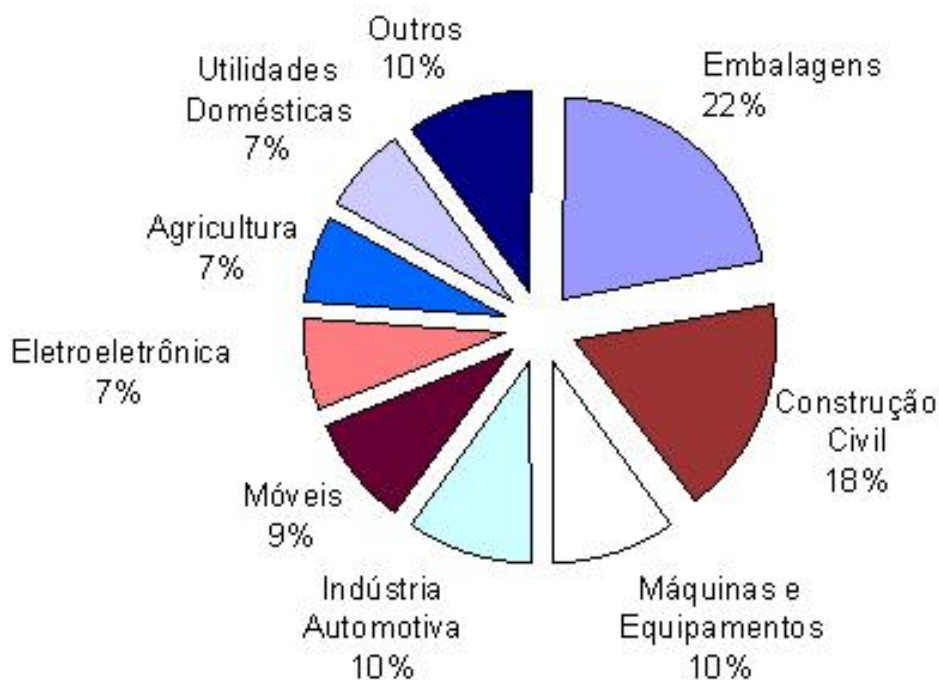


Figura 1.6 - Setores de aplicação final de produção de plástico em filme (GUERRINI, et al. 2004).

A termoformação é um método de transformação de filmes plásticos para a utilização em embalagens através de um molde. As etapas do processo de termoformação são: fixação da lâmina, aquecimento, moldado, arrefecimento e extracção. Cada uma destas etapas deve ser corretamente executada para que a embalagem seja formada adequadamente (XU e KAZMER 2001).

No processo de termoformação, o fluxo do alongamento ou expansão do filme é de fundamental importância, pois este pode ser relacionado com a orientação do filme, já que o processo de estiramento pode danificar a estrutura inicial do polímero, gerando uma nova estrutura. O aumento de cristalinidade, resultante do processo de estiramento, reduz a mobilidade da cadeia amorfa, ou alonga o caminho de difusão, reduzindo algumas propriedades iniciais do filme (PETTERSEN, et al. 2004).

Os métodos mais utilizados de termoformação de filme são por vácuo e pistão auxiliar, sendo que dependem principalmente do desenho e da profundidade do molde (HERNANDEZ, SELKE e CULTER 2000).

Na termoformação por vácuo, a utilização de vácuo na parte inferior da folha de material termoplástico aquecida, é aplicado para ajudar a forçá-la para o molde, efectuando pressão negativa sobre a superfície da folha, que juntamente com a pressão atmosférica irá proporcionar a que a folha aquecida preencha os espaços vazios, conforme pode ser observado na Figura 1.7. Esta força adicional permite a formação de folhas mais grossas, criando pequenos detalhes, texturas e cantos afiados.

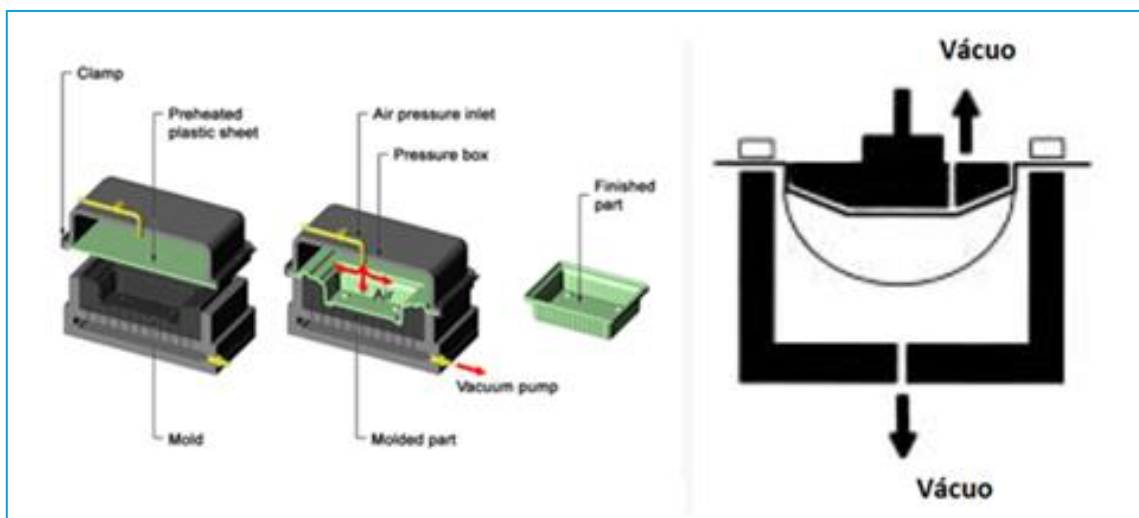


Figura 1.7 - Esquema da termoformação por vácuo (BLASS 1988).

Na termoformação por pistão auxiliar, a folha de termoplástico é mecanicamente forçada para dentro ou ao redor do molde pelo contato direto, como se pode observar na Figura 1.8. Tipicamente, um tampão do núcleo vai empurrar a folha na cavidade do molde e forçá-lo na forma desejada, permitindo desta forma obter maior profundidade nas embalagens termoformadas.

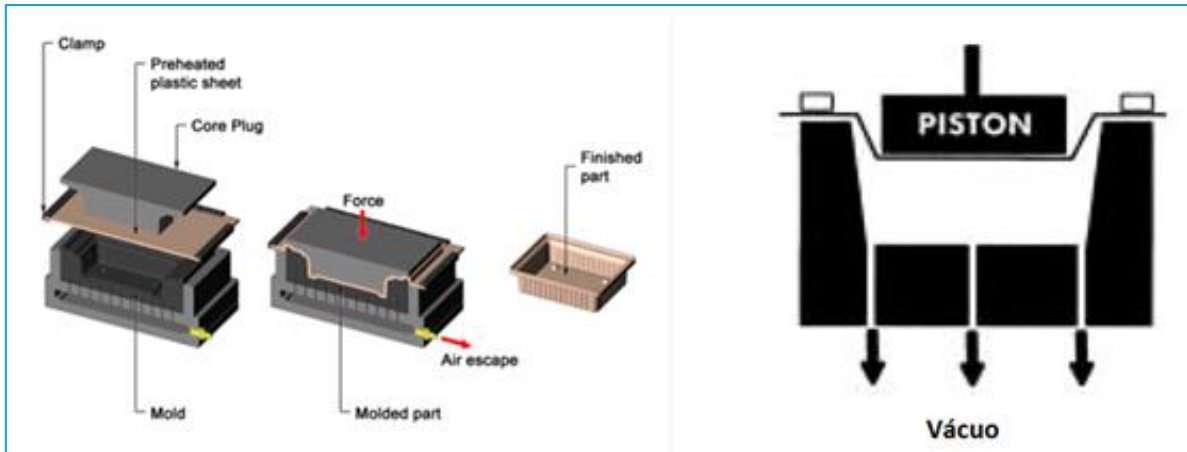


Figura 1.8 - Esquema da termoformação por pistão auxiliar (BLASS 1988).

A *Pentaplast S. A.*, situa-se no mercado da transformação de plásticos, onde fabrica plásticos rígidos para a indústria farmacêutica, alimentar e outros, sendo utilizados para embalar produtos, tais como, *pizzas* congeladas, iogurtes, refrigerantes, diversos produtos de charcutaria, laticínios, enquanto no setor médico é utilizado para embalar produtos médicos, tais como, vacinas, implantes e instrumentos médicos, etc. Na Figura 1.9, podemos observar alguns tipos de embalagem produzidos pela empresa.



Figura 1.9 - Exemplo da aplicação das embalagens produzidas (Pentaplast S.A. 2014).

Há uma procura muito grande por embalagens práticas, com funções de facilidade de abertura e fechamento, e com capacidade de permitir a preparação do produto na própria embalagem, por exemplo, para cozer ou para aquecimento em forno de microondas. Estes conceitos requerem *designs* de embalagens muito particulares e específicos para cada aplicação, que também necessitam de materiais com características específicas, como de resistência ao calor e propriedades mecânicas apropriadas (LANGE e WYSER 2003).

1.4.2 Preparação da matéria-prima

A maior parte dos polímeros/composições é fornecida em forma de grânulos, visto que esta é a forma mais conveniente para manusear, transportar, misturar, armazenar, alimentar e processar o material no equipamento existente. Os grânulos podem assemelhar-se a cubos, cilindros, esferas, lentilhas, etc, com dimensões de 3 a 6 mm. No caso dos reciclados, o tamanho e forma dos grânulos é muito irregular.

Na Figura 1.10 são apresentadas as diferentes etapas da fase de preparação da matéria-prima.



Figura 1.10 - Etapas de preparação das matérias-primas (Pentaplast S.A. 2014).



1.4.2.1 Secagem

Internamente efetua-se a secagem do PET, tendo como objetivo reduzir o teor da humidade de forma a garantir uma temperatura uniforme no equipamento de extrusão.

No caso do *PE* a etapa de secagem não é necessária, visto que este material não absorve humidade (hidrofóbico). As tecnologias de secagem utilizadas nas instalações da *Pentaplast S. A.* são:

- i) Secagem com de ar seco;
- ii) Secagem com infravermelhos;
- iii) Desgaseificação por vácuo na extrusora (sem pré-secagem).

i) Na secagem com ar seco, o material granulado é transportado até ao silo por um sistema de transporte pneumático. O secador é constituído por dois circuitos de ar independentes, o circuito de ar do processo e o circuito de ar de regeneração. O ar do processo circula em circuito fechado entre o silo e o secador. No secador é arrefecido e filtrado antes de passar num banho de sílica, sendo posteriormente aquecido à temperatura de secagem pretendida. Em simultâneo ao circuito de regeneração o outro banho da sílica é aquecido a 250°C até atingir a temperatura de saída de 150°C, sendo posteriormente arrefecido a 90°C, deste modo pronto para entrar no circuito do processo no final do ciclo de secagem (normalmente 180 min) (Figura 1.11).

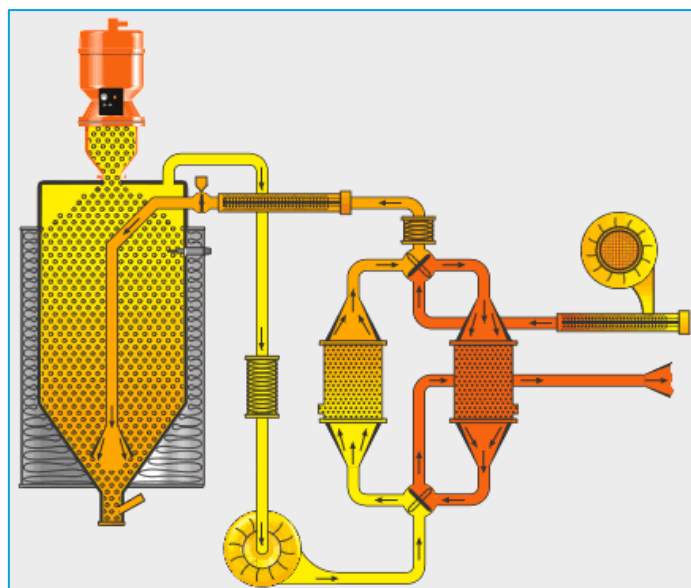


Figura 1.11 - Secagem com secador de ar seco (Pentaplast S.A. 2014).

ii) Na secagem com secador de infravermelhos: o material moído ou granulado é transportado até o tambor rotativo por um sistema de transporte pneumático. No interior do tambor rotativo existe um sem-fim que obriga o material a estar em movimento contínuo enquanto exposto a um aquecimento por lâmpadas de infravermelhos (Figura 1.12). O tempo de permanência do material no interior do tambor é determinado pela velocidade do próprio tambor. Posteriormente, o material é aspirado para um silo estando sujeito a um processo de secagem convencional, através de temperaturas. Esta etapa destina-se apenas a retirar a humidade do ar, uma vez que o material no final da secagem por infravermelhos já se encontra seco.

O aquecimento por infravermelhos bem como o movimento constante do material ao longo do processo de secagem permite obter tempos de secagem bastante reduzidos provocando a cristalização dos materiais. Esta tecnologia também permite a troca rápida de materiais caso seja necessário, visto que a capacidade do tambor é reduzida. Outra das vantagens deste processo de secagem é a possibilidade de cristalização do *PET* amorfo (como é o caso, dos *flakes*) por secagem a altas temperaturas. Neste caso, a densidade aparente do material aumenta, favorecendo a alimentação na entrada da extrusora (Pentaplast S.A. 2014).



Figura 1.12 - Tambor rotativo e aquecimento por lâmpadas de infravermelhos.

(Pentaplast S.A. 2014)

iii) A degaseificação por vácuo na extrusora (sem pré-secagem): não necessita de uma pré-secagem. A humidade é retirada do material, quando este último é fundido na extrusora de duplo fuso, com recurso a uma bomba de vácuo. Este método é usado apenas em duas das máquinas de extrusão plana, que são consideradas como a última tecnologia de extrusão de *PET* amorfo, denominado como *APET*.

1.4.3 Dosagem/Mistura

O material seco é transportado à tremonha correta, na quantidade e proporção desejadas, e numa distribuição homogénea até à entrada da extrusora. Este processo faz-se através do equipamento de dosagem e mistura. A dosagem realizada na *Pentaplast* é gravimétrica. Os doseadores gravimétricos são de funcionamento contínuo, isto é, a matéria-prima passa por uma tremonha de pesagem individual para cada componente e é doseada através de um parafuso sem-fim ou mesa vibratória. A vantagem deste sistema é o facto de facultar a homogeneização da mistura, uma vez que todos os componentes da mistura são doseados ao mesmo tempo. A desvantagem é a necessidade da correta calibração de todas as tremonhas de pesagem.

1.4.4 Extrusão

Posteriormente à secagem e mistura, os componentes passam à extrusora. A extrusora tem de assegurar uma boa homogeneização da mistura, o aquecimento e plastificação dos materiais, garantir uma pressão adequada ao material antes de passar à etapa seguinte e de conseguir uma carga de material constante à saída da extrusora.

A extrusão consiste basicamente em forçar a passagem (controlada) do material dentro de um cilindro a temperaturas elevadas, com a ajuda de um ou mais fusos, que transportam, misturam e compactam o material.



1.4.4.1 Extrusão plana

Na extrusão plana, as extrusoras podem ser de mono fuso, duplo fuso ou vários fusos. A Figura 1.13 apresenta os diferentes tipos de extrusoras.

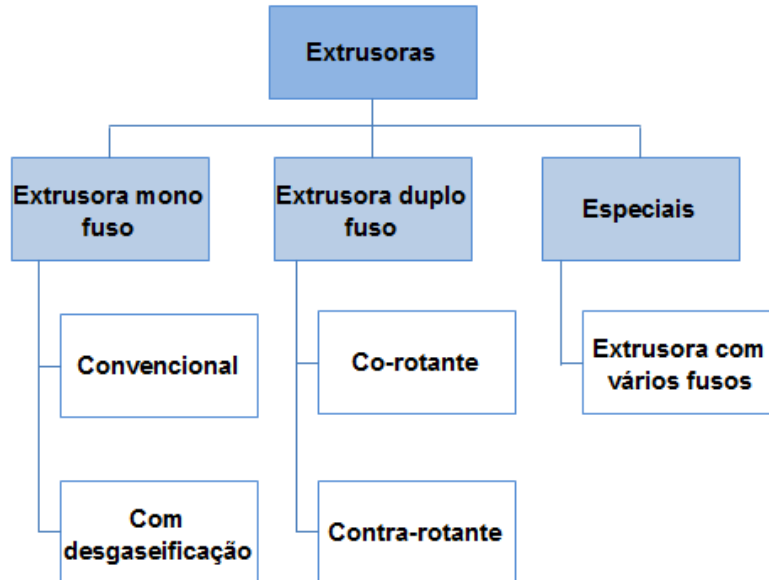


Figura 1.13 - Tipos de extrusoras (Pentaplast S.A. 2014).

Na secção seguinte é descrito de forma sucinta o funcionamento das extrusoras existentes na instalação da *Pentaplast S.A.* (de mono fuso e duplo fuso).

Nas extrusoras de mono fuso (Figura 1.14) a pré-secagem é fundamental, visto que, a matéria-prima com humidade não pode ser processada, caso contrário o valor da viscosidade intrínseca do *PET* iria diminuir acentuadamente. Uma das desvantagens das extrusoras mono fuso é a capacidade de secagem, por exemplo: para uma produção de 2 Ton/h considerando um tempo de secagem de 6 h seria necessário um silo com uma capacidade superior a 15 m³ ou, em alternativa, vários silos mais pequenos. A utilização dos *flakes*, devido à sua baixa densidade, implica que a sua secagem seja feita em silos com capacidade 2 a 3 vezes superior aos da matéria-prima, ou como alternativa, serem secos num secador de infravermelhos.

O moído interno resultante da reciclagem, para além de ter a mesma limitação dos *flakes*, só pode ser seco após um processo de aglomeração, cristalização ou compactação para transformar o seu estado de amorfo a cristalizado.



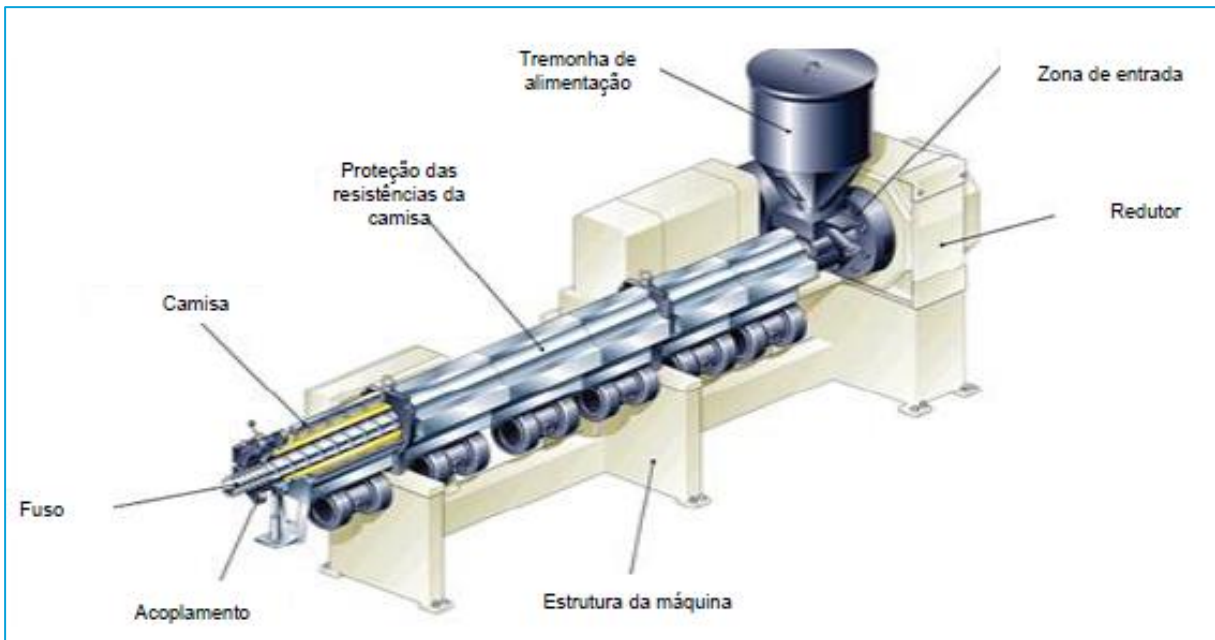


Figura 1.14 - Extrusora mono fuso convencional (Pentaplast S.A. 2014).

Para além da extrusora mono fuso convencional também existe a extrusora mono fuso com desgaseificação que elimina a humidade do material mediante uma secagem intensiva ou um sistema de vácuo (Figura 1.15).

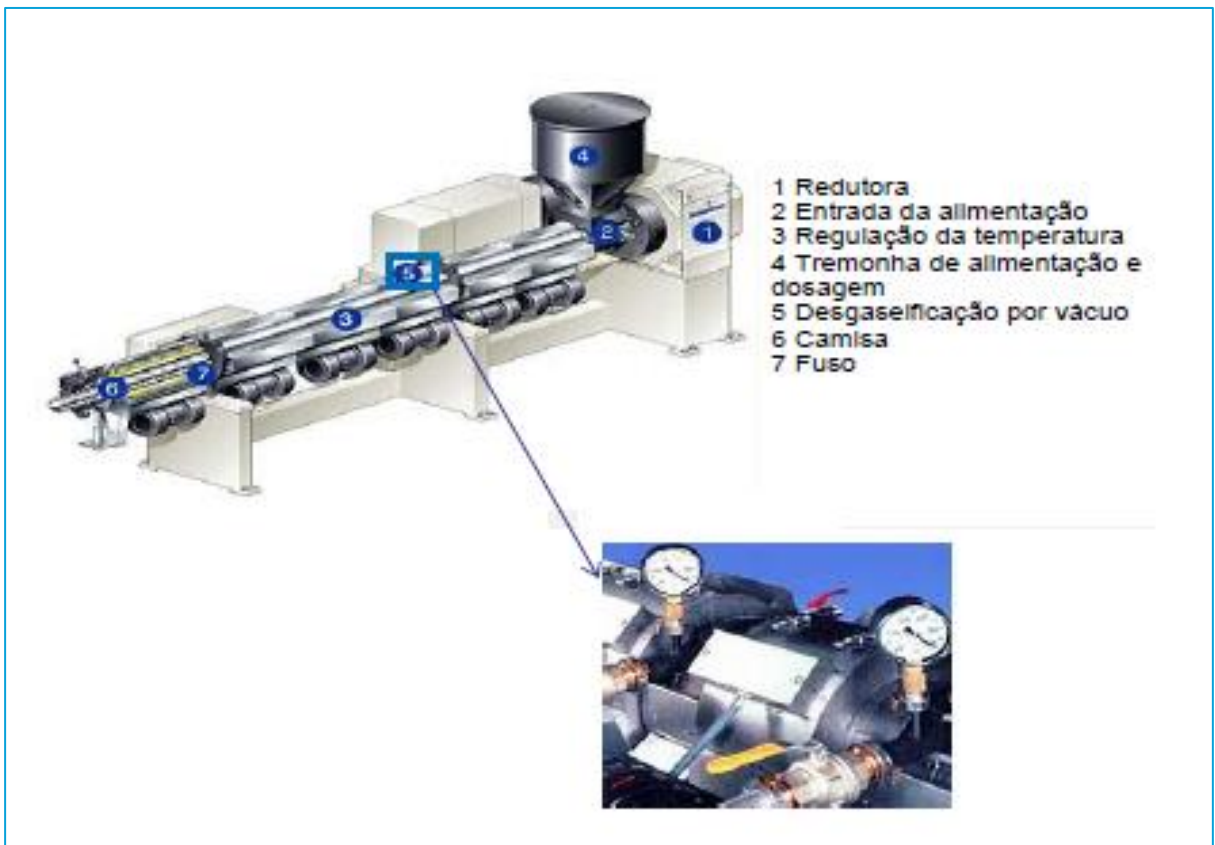


Figura 1.15 - Extrusora mono fuso com desgaseificação (Pentaplast S.A. 2014).



As extrusoras de duplo fuso aparecem como uma solução a alguns obstáculos apresentados pelas extrusoras de mono fuso. Neste tipo de extrusora o transporte não é tão dependente das características do material a processar como quando comparativamente com as extrusoras de mono fuso, na Figura 1.16 encontra-se o esquema de uma extrusora de duplo fuso com desgaseificação (Pentaplast S.A. 2014).

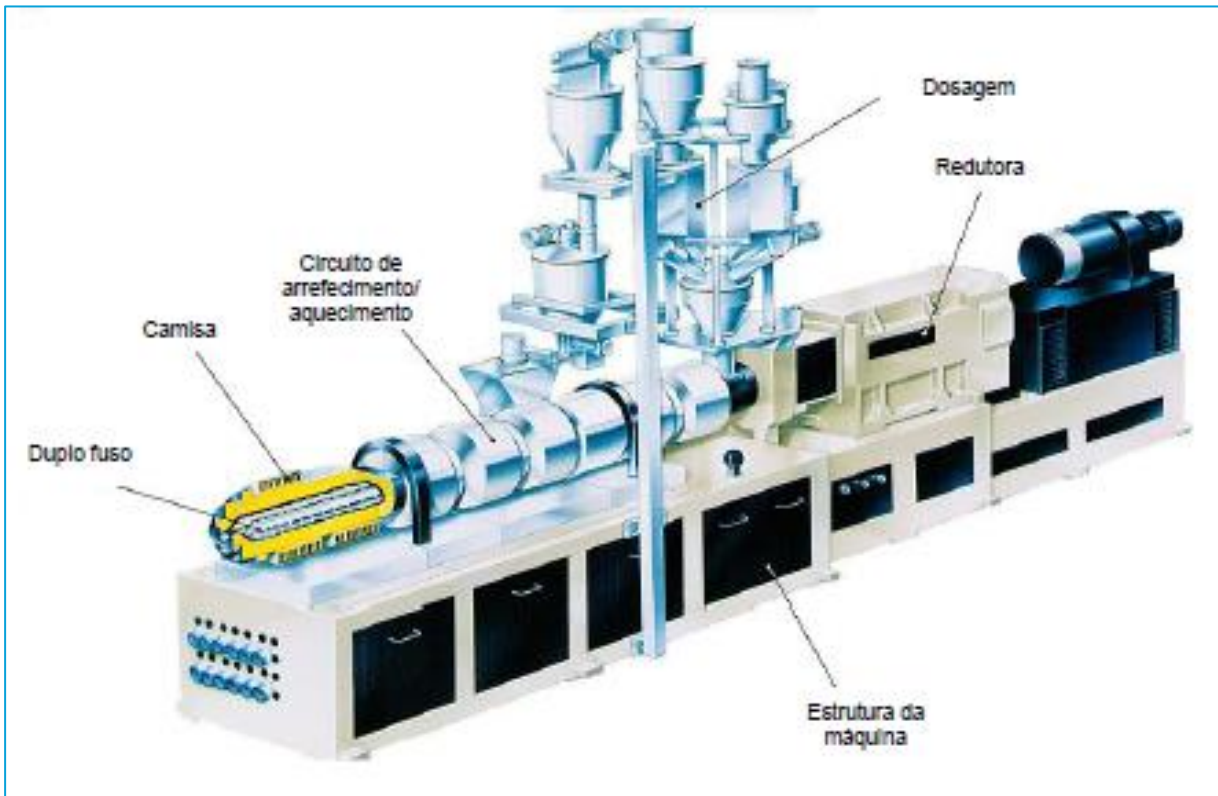


Figura 1.16 - Extrusora de duplo fuso com desgaseificação (Pentaplast S.A. 2014).

As extrusoras de duplo fuso são classificadas de co-rotantes ou contra-rotantes na Figura 1.17, pode-se observar o esquema dos dois fusos.

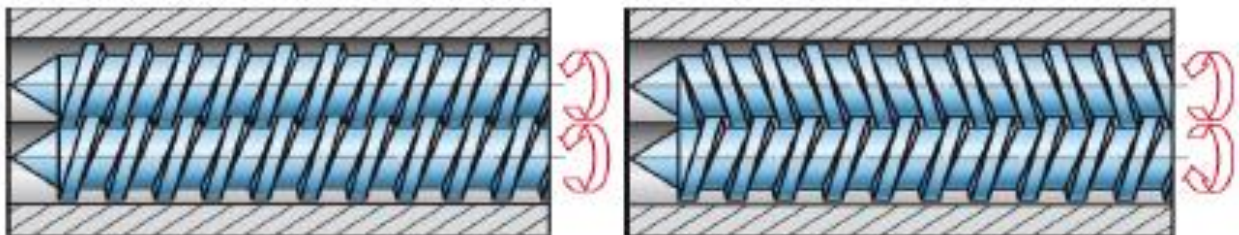


Figura 1.17 - Extrusora duplo fuso co-rotante à esquerda e contra-rotante à direita (Pentaplast S.A. 2014).



A Tabela 1.2 apresenta uma análise comparativa entre os diferentes tipos de extrusoras, presentes na *Pentaplast S. A.*

Tabela 1.2 - Análise comparativa entre os diferentes tipos de extrusoras (Pentaplast S.A. 2014).

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Extrusora mono fuso convencional	<ul style="list-style-type: none"> - Preço de manutenção e compra mais baixo; - Manuseamento simples; - Estabilização da pressão (até 250 bar). 	<ul style="list-style-type: none"> - Os materiais plásticos necessitam de secagem; - Uso limitado de material com baixa densidade (Moído, <i>Flakes</i>); - Necessita de altas temperaturas de plastificação;
Extrusora mono fuso com desgaseificação	<ul style="list-style-type: none"> - Não necessita de secagem. 	<ul style="list-style-type: none"> - O processamento de aditivos não é possível em altas percentagens; - Produz um efluente líquido que tem de ser eliminado.
Extrusora duplo fuso com desgaseificação e co-rotante	<ul style="list-style-type: none"> - Não necessita de secagem; - É possível o processamento de materiais com baixa densidade aparente; - Eficácia energética; - Boa homogeneização; - Rápida mudança de material; - Pouca carga de material; - Autolimpeza eficaz nas mudanças de material ou cores; - Não é necessário controlar a temperatura do fuso; - Adequado para vários polímeros. 	<ul style="list-style-type: none"> - Preço de compra mais elevado (70% mais caro que as mono fuso); - Paragens longas; - Produz um efluente líquido que tem de ser eliminado; - Pressão instável; - Exige mais tempo de construção



Após a passagem pela extrusora o material atravessa alguns equipamentos essenciais para a finalização do processo de transformação do material propriamente dito – extrusão (Figura 1.18).



Figura 1.18 - Etapas essenciais da extrusão.

Em seguida é feita uma descrição resumida da função de cada um destes equipamentos.

Uma vez que o processo não impede a presença de impurezas, com origem no fornecimento da matéria-prima, secagem, dosagem da extrusora, restos da matéria-prima, partículas metálicas por desgaste ou análogas. Estas impurezas podem provocar a deterioração, bloqueio da bomba doseadora ou até mesmo criar incrustações na fieira provocando imperfeições visuais no produto final (buracos, pontos ou riscos). Estes problemas são agravados com a utilização de material reciclado. Para evitar estes danos são colocados filtros à saída da extrusora para reter as impurezas.

Dependendo do polímero a produzir, a pressão à saída da extrusora poderá não ser constante uma vez que, após a passagem do filtro ocorre uma perda de pressão devida à obstrução das redes. No entanto, é fundamental uma pressão constante para se obter um processo estável, uma produção determinada e um perfil de espessura de filme uniforme. Desta forma, para garantir um fluxo uniforme de material e, conseqüentemente um processo estável, é colocada uma bomba doseadora entre o filtro e o *feed block*.

Na produção de filmes co-extrudidos, a mistura das diferentes extrusoras são agrupadas constituindo cada camada do filme final. Para tal, a mistura terá que passar por um *feed block* para se sobreporem e ser formado o filme.

A fieira é o que determina a uniformidade da espessura e largura do filme, uma vez que a espessura é fixada pela largura da abertura da fieira. Uma boa regulação da abertura da fieira é então fundamental para se obter um bom perfil de espessura de filme.



1.4.4.2 Extrusão tubular

Este processo, extrusão tubular, também designado por extrusão de balão, é em tudo semelhante ao anteriormente descrito, na fábrica existe uma extrusora tubular. A grande diferença reside no facto dos filmes serem extrudidos verticalmente formando-se uma espécie de balão, cujas paredes do filme são estiradas na circunferência pelo ar injetado. Este é arrefecido em altura devido à alta velocidade do ar que circula dentro ou fora desse balão. Depois de arrefecido, o balão é dobrado, sem perigo de colar as duas faces, para se obter dois filmes planos que passam pelos rolos da calandra para serem bobinados separadamente, em dois bobinadores distintos.

A Figura 1.19 demonstra esquematicamente o processo de extrusão de filmes em sistema “blow”.

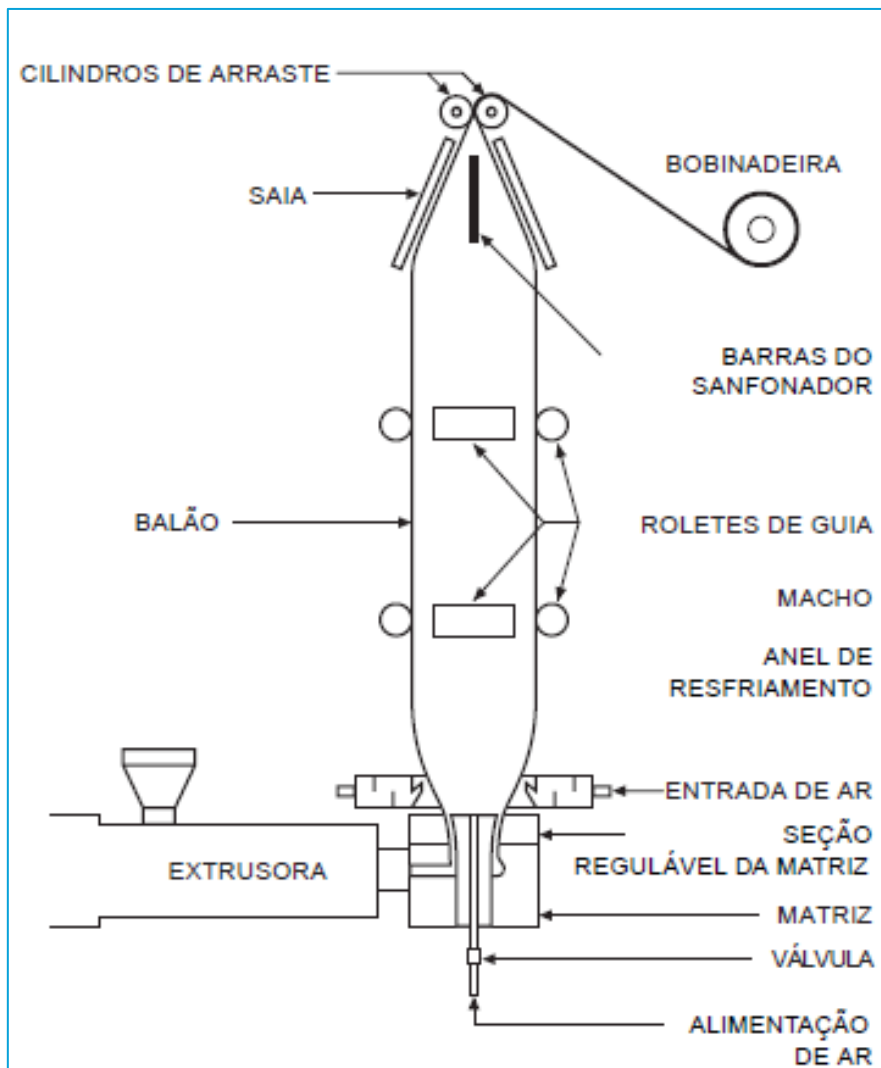


Figura 1.19 - Processo de extrusão “blow” (BRETAS e D’ÁVILA 2005).

Os parâmetros mais importantes deste processo são: a razão de sopro ($RF/R0$, onde RF = raio final do filme soprado e $R0$ = raio inicial do filme); a razão de estiramento ($V/V0$, onde V = velocidade de puxamento e $V0$ = velocidade na saída da matriz); e a linha de congelação. Acima da linha de congelação, considera-se que o polímero está solidificado, com a sua estrutura cristalina e orientação, congeladas. Estes dois últimos parâmetros moleculares dependem, então das condições do fluxo, ou seja, das propriedades reológicas do polímero. Existem três tipos de fluxos durante o sopro: na matriz anelar o fluxo é predominantemente de cisalhamento; entre a saída da matriz e o início da “bolha”, o fluxo é uma mistura de cisalhamento com alongamento; e até a linha de congelamento, o fluxo é predominantemente de alongamento (GUERRINI, et al. 2004).

O *PE*, obtido pela extrusão tubular, é um polímero parcialmente cristalino e flexível, cujas suas propriedades são influenciadas pelas quantidades relativas das fases amorfa e cristalina. Em condições normais, os polímeros etilénicos não são tóxicos, podendo inclusive ser utilizados em contacto com produtos alimentícios e farmacêuticos.

Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (COUTINHO, MELLO e SANTA MARIA 2003).

O mais importante parâmetro de controlo das propriedades do polietileno é a densidade, sendo em virtude disso, o polietileno classificado da seguinte forma (HERNANDEZ, SELKE e CULTER 2000):

- Polietileno de Baixa Densidade (*PEBD*): [0,910 - 0,940] g/cm³;
- Polietileno de Baixa Densidade Linear (*PEBDL*): [0,910 - 0,925] g/cm³;
- Polietileno de Média Densidade (*PEMD*): [0,925 - 0,940] g/cm³;
- Polietileno de Alta Densidade (*PEAD*): [0,940 - 0,970] g/cm³.

O polietileno produzido nas instalações pode ter até 7 camadas, permitindo desta forma características como filmes de alta barreira a gases e líquidos, boa resistência química e inodoro, permitindo ao filem final alto efeito de selagem e possibilidade de conferir à embalagem efeito *peel*.



1.4.5 Etapas posteriores à extrusão

Após a extrusão, o material passa ainda por algumas fases fundamentais para obter uma boa qualidade do produto final. Estas etapas são denominadas de calandra, tratamento corona, medidor de espessura, sistema de controlo ótico e bobinador.

Depois da passagem pela fieira a mistura fundida passa pela calandra onde é arrefecida o mais rápido possível e a uma temperatura abaixo do ponto de cristalização, para garantir que o produto final fica em estado amorfo. Por este motivo, o bom funcionamento do sistema de arrefecimento dos rolos da calandra é extremamente importante, estes vão arrefecer, polir, ajudar a atingir a espessura pretendida e mantê-la uniforme.

1.4.5.1 Laminagem

A laminagem, actualmente, ocupa um lugar de destaque entre os processos de termoformação, uma vez que cerca de 90% dos materiais plásticos utilizados pela indústria transformadora são, algures no decurso do seu processamento, submetidos a operações de laminagem.

A grande maioria dos processos de laminagem é realizada a quente devido aos valores de deformação que são exigidos na transformação dos produtos. A laminagem a quente tem a vantagem de praticamente não introduzir tensões residuais nos produtos fabricados e de as suas propriedades serem isotrópicas. Contudo, trata-se de um processo em que o controlo dimensional é particularmente difícil, para além da qualidade superficial dos produtos transformados ser má, em virtude da camada de óxidos superficiais que sempre se forma. Por este motivo, é usual depois das operações a quente proceder-se a operações de laminagem a frio, destinadas a aumentar a resistência do material, a controlar dimensionalmente e a melhorar a qualidade dos produtos fabricados.

De uma forma geral, e relativamente à Indústria dos Plásticos, o processo de laminagem tem como objetivo em unir dois tipos de filme constituído por diferentes polímeros incompatíveis para acrescentar propriedades como permeabilidades ao gases e líquidos, soldadura permanente ou de peabilidade.

Este processo pode ser efetuado através da laminagem com temperatura ou com cola.



1.4.5.2 Laminagem com Temperatura

Nas situações de laminagem com temperatura, denominada internamente de laminagem *In-line*, o tratamento corona é fundamental. O tratamento corona forma uma atmosfera gasosa excitada, através de um fluxo de ozono, o qual vai polarizar a superfície do filme, aumentando assim a sua tensão superficial.

O medidor de espessura é um bom indicador da qualidade da espessura do produto final. Nas instalações, existem três princípios utilizados na medição da espessura: sistema de radiação, sistema de ar comprimido e sistema capacitivo. No medidor de espessura que funciona mediante um sistema de radiação a fonte de radiação é um isótopo radioativo que se encontra dentro de um sensor protegido. Para proteção do colaborador a radiação atua com um feixe limitado e só na direção do material cuja espessura é necessário medir. A radiação estende-se pela passagem do filme e o registo é feito por uma câmara de ionização. O sinal do detetor é proporcional à intensidade da radiação ao atravessar o filme, calculando a espessura do filme. O medidor de espessura das linhas consiste num pulverizador de ar que comprime e calcula a espessura do filme nessa mesma posição. Na extrusão tubular a medição é feita por dois sensores, um capacitivo que mede a distância entre o sensor e o material e outro que mede a distância até ao rolo, retirando-se a espessura do material.

O sistema de controlo ótico é fundamental para a verificação de defeitos físicos que o filme do produto final possa apresentar, alertando sempre que o filme apresente defeitos como riscos, buracos, entre outros, para isso é utilizado um leitor ótico.

O bobinador é um “enrolador” do filme final, permitindo desta forma obter bobines para mais fácil manuseamento.



1.4.5.3 Laminagem com Cola

O processo de laminagem com cola, denominado internamente de laminagem *Off-line* consiste na agregação de dois filmes distintos, constituídos por diferentes polímeros, de modo a constituir um filme em multicamada. Utiliza para o efeito o auxílio de cola, através deste processo consegue-se produzir filmes com propriedades que permitem a embalagem de produtos, como gorduras, óleos, perfumes, etc., como se pode observar na Figura 1.20.



Figura 1.20 - Exemplos de produtos embalados com material produzido na *Pentaplast S. A.* por laminagem *Off-line* (Pentaplast S.A. 2014).

Na laminagem *Off-line*, existente na empresa, é utilizado uma cola bi-componente, constituída por poliálcool e poliuretano, a qual é dosificada de forma a ser constante a sua distribuição no filme. Segue-se o tratamento adicional, tratamento corona para se atingir uma tensão superficial mínima de 38 *dynes* do filme *PE*. Os rolos adjacentes possuem um sistema de aquecimento e pressão, a fim de compactar os dois filmes,

As bobines após laminagem exigem cuidados especial, tendo de ser suspensas em *licos* durante 48 horas, de forma a garantir que a distribuição da cola seja homogénea, o aspeto seja o desejado; é nesse período de 48 horas em que se dá a reticulação da cola, que vai permitir a adesão.

Posteriormente, as bobines vão para as cortadoras a fim de efetuar a etapa final, como se pode observar na Figura 1.21, para assim garantir as especificações dos clientes, como largura do filme e diâmetro de bobines.

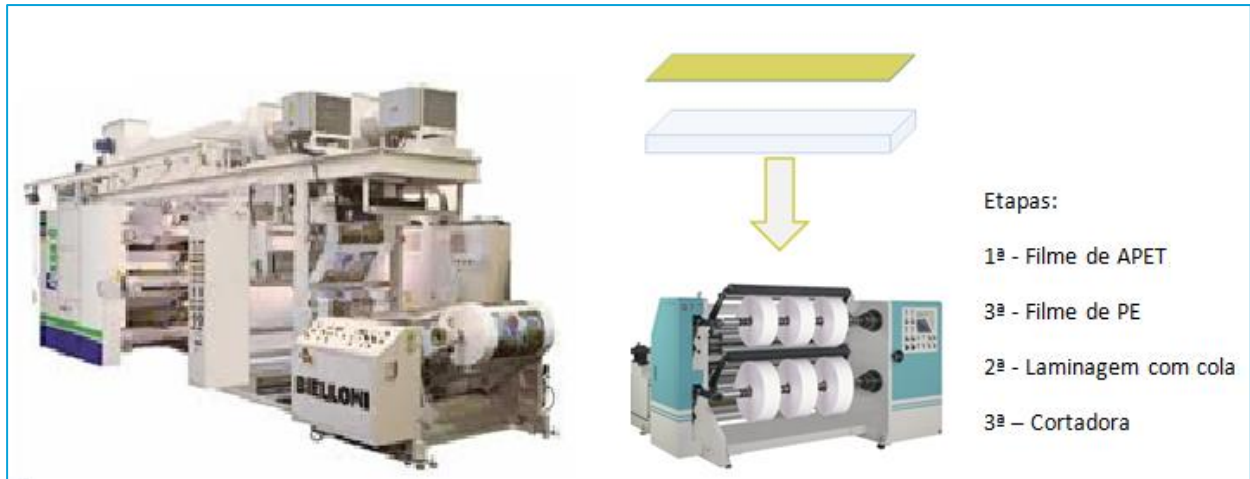


Figura 1.21 - Esquema das etapas laminagem *Off-line* (Pentaplast S.A. 2014).

1.5 Descrição das Atividades do Processo Industrial

As atividades classificadas como produtivas correspondem às etapas de produção do produto final. Na Tabela 1.3 são apresentadas as atividades produtivas da *Pentaplast S.A.*.

Tabela 1.3 - Atividades do Processo Produtivo.

Atividades		Descrição
Receção, armazenamento e alimentação		O processo produtivo inicia-se com a receção das matérias-primas. Nesta fase a matéria-prima é rececionada e colocada em armazém ou diretamente nos silos.
Extrusão	Co-extrusão plana	Este processo de fabrico transforma grânulos de plástico, à base de <i>PET</i> através de um processo de extrusão, numa “pasta” que é expelida através da feira. Posteriormente e através de rolos de arrefecimento o filme/película de plástico assume a rigidez, espessura a formas finais. Designa-se extrusão plana pelo facto das extrusoras realizarem a extrusão do filme através dum processo longitudinal plano. O processo de co-extrusão reside no número de camadas de diferentes ou mesmos polímeros, em geral até cinco. Num filme multicamadas estas vão conferir ao produto final diferentes caraterísticas químicas e mecânicas de forma a permitir cumprir os requisitos da embalagem final (filmes com deslizamento, barreira ao O ₂ , CO ₂ , raios UV, resistentes ao calor, frio, etc.).
	Co-extrusão tubular	Este processo também designado por extrusão de balão, é em tudo semelhante ao anteriormente descrito. A grande diferença reside no facto dos filmes serem extrudidos verticalmente formando-se uma espécie de balão. Este é arrefecido em altura devido à alta velocidade do ar que circula dentro ou fora desse balão. Depois de arrefecido o polímero é conduzido através de rolos ao longo da estrutura da máquina que fazem o estiramento do filme para a espessura pretendida.



Laminagem	<i>In-line</i>	Este processo de fabrico baseia-se na junção de 2 filmes distintos, normalmente um <i>PET</i> e um <i>PE</i> , de modo a conseguir-se um filme em multicamadas. Desta forma são combinados diferentes polímeros num filme pela alimentação de diferentes linhas de extrusão, através de uma fieira plana com o objetivo de beneficiar as suas diferentes forças mecânicas e físicas. Na laminagem <i>In-line</i> , a uma extrusora que em geral produz um filme rígido em <i>PET</i> , é adicionado um rolo de filme à base de <i>PE</i> , o qual é produzido numa outra linha de extrusão, e que é “colado” por transferência térmica ao filme que se encontra a ser extrudidos (<i>PET</i>). O processo <i>Off-line</i> combina diferentes polímeros num filme pela alimentação de diferentes linhas dentro de um molde único e plano, com o auxílio de cola.
	<i>Off-line</i>	
Processos finais: corte e embalagem		Nesta fase procede-se à corte da bobine “mãe” de acordo com o tamanho pretendido. Proteção das bobines do produto final em plástico.
Armazenamento do produto final		O produto final é armazenado no armazém designado pelo mesmo nome.





2 Parte Experimental

2.1 Equipamento

A máquina de extrusão plana selecionada foi uma linha de produção, a qual permite incorporar 100% de reciclado (reciclado interno e *flakes*) na camada interna, com o objetivo de reduzir o custo do material.

Esta linha de produção, com velocidade média de 800 kg/h, é utilizada internamente para filmes com pigmento, permitindo deste modo campanhas de cor, reduzindo assim o desperdício causado pelas respetivas mudanças; possui também a capacidade de incorporação de altas percentagens de aditivos, quer na camada interna, quer na camada externa, devido ao facto de possuir duplo fuso, com o qual não há necessidade de secagem prévia.

Outra vantagem desta linha é que permite incorporar materiais com base *PE*, o que concede à máquina o processamento de materiais com baixa densidade e rápidas mudanças de material.

A espessura do filme escolhida para testar os aditivos foi de 200 μm , visto que é a espessura mínima utilizada para os termoformadores, sendo esta a espessura mais crítica.

Produziu-se um filme com largura 950 mm, de forma a simular condições de planeamento e produção reais.

As condições de máquina foram as usuais, com velocidade de linha de produção média cerca de 800 kg/h, e temperaturas de rolo de arrefecimento compreendidas entre 23 a 35°C.

Todas estas condições de produção, acima descritas, mantiveram-se fixas durante todo o teste industrial.

2.2 Planeamento dos Filmes produzidos

O filme produzido possui três camadas, duas externas iguais e uma interna, considerando a estrutura A/B/A. A camada interna (B) é composta essencialmente com reciclados, podendo estes ser *flakes* ou reciclado produzido internamente, é nesta camada que se incorpora pigmentos de forma a produzir filmes com cor. Nas camadas externas (A), constituídas por *PET* virgem, de modo a aumentar a barreira do filme, também é nesta camada onde se incorpora diferentes componentes específicos, dependendo do produto final, tais como o *anti-block* e aditivos.



A distribuição de camadas pode variar, consoante a necessidade, visto que é representativa, em percentagem, da espessura total do filme extrudidos.

Os testes iniciaram-se com uma distribuição de camadas 5/90/5. No entanto houve necessidade de aumentar a camada externa para o dobro, obtendo um filme com uma distribuição 10/80/10, de forma a aumentar a incorporação dos aditivos mantendo a relação entre os componentes dessa mesma camada.

A fim de poder dar resposta ao mercado para a obtenção de filmes com cor, realizou-se testes com a incorporação de pigmento preto na camada interna.

2.3 Materiais

Testamos dois aditivos diferentes: X e Y

O material X foi criado especialmente para este projeto, enquanto o material Y, já existe no mercado, mas é utilizado em extrusão tubular, nunca tendo sido testado em extrusão plana. Este tipo de aditivo foi incorporado na camada externa, visto que o objetivo é de o filme plástico parecer papel, quer visualmente quer ao toque.

Na Tabela 2.1 encontra-se algumas informações descritas na ficha técnica do fornecedor.

Tabela 2.1 - Características dos aditivos seleccionados.

Aditivo		X	Y
Descrição		APET aditivo	PE aditivo
Regulamentos e Legislação	EU 10/2011	Sim	Sim
	FDA e Legislação Europeia	Sim	Sim
	Indústria Farmacêutica	Não aplicável	Não aplicável
	Metais pesados (94/62/EC, CONEG)	Sim	Sim
	REACH (Europa)	Sim	Sim
	Substâncias perigosas	Não	Não
Propriedades Físicas	Base Polimérica	PET	PE
	Cor	Cinzento	Branco
	Densidade Específica (g/cm ³) [DIN 53479]	1,4	1,64

2.3.1 Aditivo X

Iniciou-se os testes com a incorporação 20% deste aditivo na camada externa (valor aconselhado pelo fornecedor como ponto de partida), em que o filme possui uma distribuição de camadas 5/90/5. A distribuição de camadas corresponde à percentagem de cada camada, neste caso, iniciou-se as camadas externas (ambas iguais) a 5% e a camada interna a 90%, correspondendo respectivamente, à espessura teórica de 10 µm e 180 µm, obtendo-se um filme de 200 µm de espessura total.

No entanto, com a percentagem de 20, o filme apenas apresentou um aspeto baço. Portanto, foi incrementado o aditivo para 30% e a distribuição de camadas para 10/80/10. Podendo o pigmento estar a cobrir em demasia a camada externa, e não permitir ao aditivo realçar no filme, retirou-se o pigmento da formulação, no entanto o filme surgiu com uma cor acinzentada, a qual advém da cor cinzenta do aditivo em grânulo.

A incorporação do aditivo X não permitiu em nenhum dos testes, obter os resultados esperados, portanto retirou-se da alimentação.

Na Tabela 2.2, encontra-se um resumo das três amostras (A, B e C) testadas com este aditivo

Tabela 2.2 - Descrição geral dos testes com o aditivo X.

Amostras	Distribuição de Camadas	% de incorporação do aditivo X na camada externa	% de incorporação de pigmento – camada interna	Cor do filme
A	5/90/5	20	2	Preto
B	10/80/10	30	2	Preto
C		30	-	Branco

2.3.2 Aditivo Y

A fim de testar o aditivo Y, manteve-se a distribuição de camadas anterior (10/80/10) pois foi visível que a distribuição 5/90/5 não era suficiente para incorporar o aditivo e testou-se diferentes percentagens de aditivo, com e sem pigmento.



Com 20 e 30 % de aditivo não se observou nenhum efeito no filme (amostra D e E), no entanto com 50% de aditivo observou-se, no filme extrudidos, um aspeto visual mais semelhante a papel reciclado e a nível tátil, devido à sua suavidade, assemelha-se a papel vegetal.

A fim de testar o aspeto e comportamento do filme com pigmento, adicionou-se 2% de pigmento preto na camada interna, e testou-se com 40 e 50% de aditivo, visto que com percentagem inferior a 40% não se observava nenhum efeito no filme, obteve-se um filme com uma pequena textura superficial, semelhante a papel (amostra G).

No entanto com 50% de aditivo e 2% de pigmento preto (amostra H) não foi possível estabilizar a máquina a nível de distribuição homogénea das camadas, surgindo um filme com fluxos de cor, provocado pela variação de pressão no fuso, observando-se a formação de depósitos na fiação, os quais provocaram um efeito no filme caracterizado como “pingos” na chapa.

Na Tabela 2.3, encontra-se um resumo das três amostras (D, E, F, G e H) testadas com este aditivo.

Tabela 2.3 - Descrição geral dos testes com o aditivo Y.

Amostras	Distribuição de Camadas	% de incorporação do aditivo Y na camada externa	% de incorporação de pigmento – camada interna	Cor do filme
D	10/80/10	20	-	Branco
E		30	-	Branco
F		50	-	Branco
G		40	2	Preto
H		50	2	Preto

2.4 Testes Importantes para a homologação do produto

Para este produto ser homologado e comercializado terá de passar por diferentes processos e testes, tais como, estabilidade do material em linha, aspeto, opacidade e cor do filme, camadas/espessura, comportamento do filme na termoformação, impacto, adesão e força de adesão, *peel* e força *peel*, tração, retração/ alongamento, rasgamento, massa volúmica, migração de cor e DSC.

a) Estabilidade do material:

Observação da estabilidade do aditivo no fuso da extrusora, no *feed-block* e na fieira para obter um filme com espessura uniforme – ajuste de parâmetros de operação para melhor estabilidade, tais como, ajuste da distribuição de camadas e da percentagem de aditivo.

b) Aspeto do filme:

O aspeto do filme terá de parecer papel, quer visualmente quer ao toque.

c) Opacidade e cor

A determinação da opacidade e a verificação da cor neste processo, consiste na verificação da capacidade de incorporação de pigmento, os quais irão constituir o aspeto final do filme. A verificação da opacidade e da cor consiste em comparar o produto que estiver a ser processado com a amostra padrão presente no Catálogo de Amostras da máquina em questão, no caso em estudo, como não temos amostra padrão, a análise da opacidade será somente qualitativa. Sendo a primeira análise imediatamente após extrusão, observada em contra-luz observando a nitidez com que se visualiza a luz; a opacidade também será observada após termoformação da chapa, pois esta sofre um alongamento, perdendo espessura e diminuindo a sua opacidade. Esta determinação foi efetuada seguindo o procedimento interno PQ01.



d) Termoformação:

O teste de termoformação foi realizado na fábrica *Klöckner Pentaplast España S.A.U.*, localizada em *Girona*, Espanha, através de um modelo de máquina – *Multivac R240* – representado na Figura 2.1, a qual é a mais utilizada pelo mercado termoformador alimentar.



Figura 2.1 - Imagens da *Multivac R240* utilizada para a termoformação do filme produzido.

A termoformação é um método de molde de folhas ou filmes plásticos para criar em embalagens. O processo de termoformação tem, no mínimo, três etapas básicas: aquecimento, formação e corte do filme, como se pode observar na Figura 2.2.




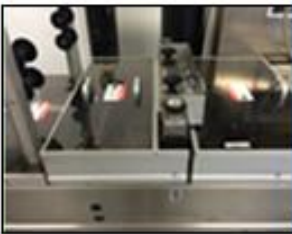
Suporte de filme	Aquecimento e molde	Area de enchimento	Secção de corte
			

Figura 2.2 - Diferentes fases da termoformação de filmes na máquina *Multivac R240*.



Cada uma destas três etapas deve ser correctamente executada para que a embalagem seja formada adequadamente.

No processo de termoformação, o fluxo do alongamento ou expansão do filme é de fundamental importância, sendo relacionado à orientação do filme, pois o processo de estiramento pode romper a estrutura inicial do polímero, criando uma nova estrutura. O aumento de cristalinidade, resultante do processo de estiramento, reduz a mobilidade da cadeia amorfa ou alonga o caminho de difusão, reduzindo a permeabilidade ao gás.

Na Figura 2.3 pode-se observar as condições de termoformação utilizadas para este projeto.

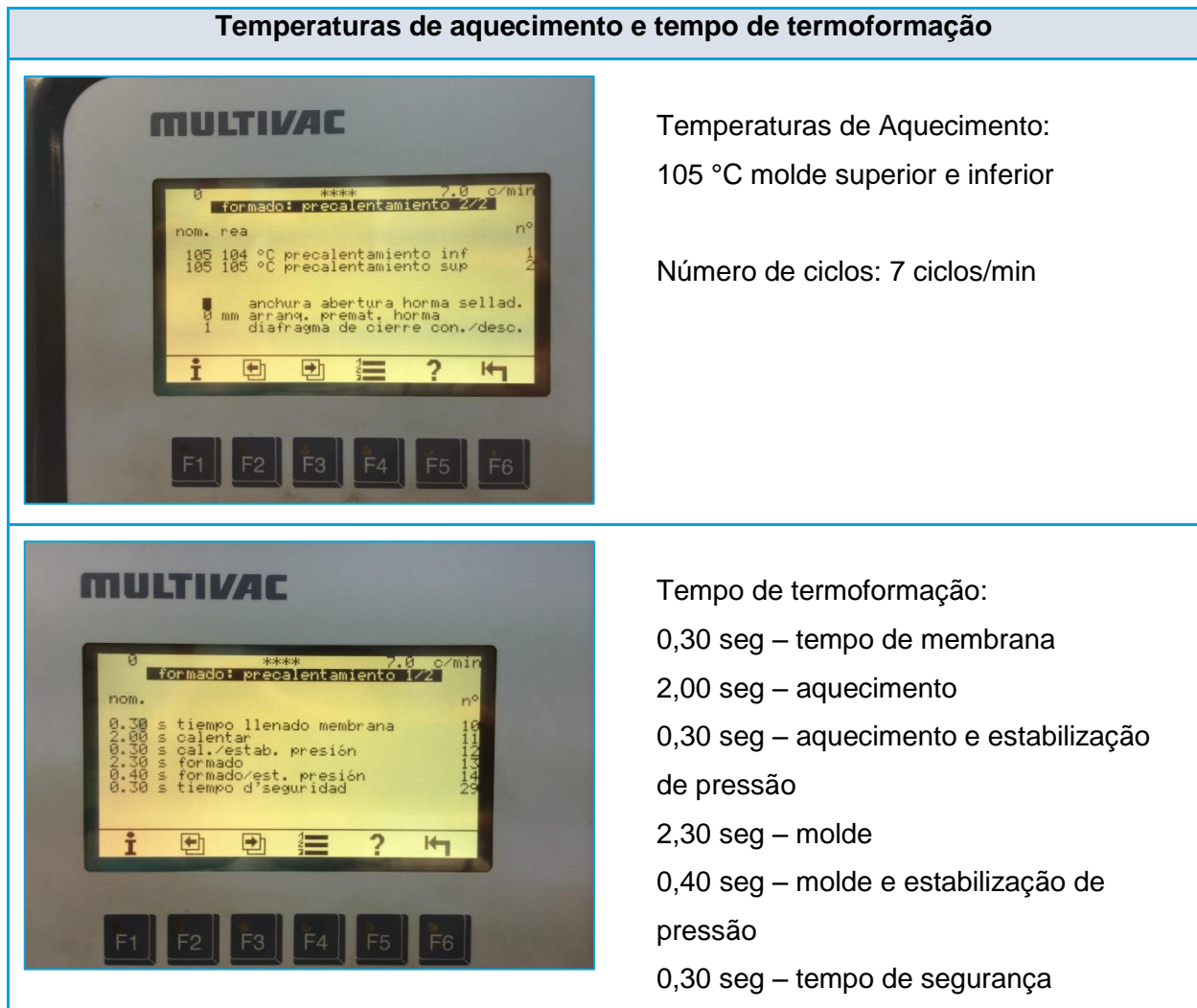


Figura 2.3 - Temperaturas e parâmetros de termoformação utilizados.

e) Impacto:

Este teste realizou-se na fábrica *Klöckner Pentaplast GmbH*, localizada em *Montabaur*, Alemanha. Foi utilizado o equipamento *Zwick B5113.300* (Figura 2.4), o qual é utilizado para testes em filmes com espessura menor do que 400 μm .

O teste de impacto tem como principal objetivo determinar a quantidade de energia absorvida pelo filme quando submetida à ação de um esforço de impacto de valor conhecido. Esta determinação tem como referência a norma DIN EN ISO 8256.



Figura 2.4 - Equipamento utilizado no ensaio de impacto - *Zwick B5113.300*.

f) Adesão e Força de Adesão:

A adesão do filme consiste na verificação da resistência do adesivo, para tal, solda-se a toda a largura a largura da amostra a face *PE* do co-extrudido com um filme de *PE* isento de aditivos e sem efeito *peel*, após arrefecimento do material, testa-se manualmente, tentando separar as diferentes camadas, como se pode observar na Tabela 2.4, se se conseguir separar as diferentes camadas, a adesão considera-se “Má”, e se as camadas do produto não se separarem, considera-se que a adesão é “Boa”.

Tabela 2.4 - Tipos de ensaio para efetuar o teste de adesão e a respetiva classificação.

Teste	Tipo de ensaio	Observação	Resultado
Adesão (chapa coextrudida)	Manual	Se as diferentes camadas do produto não se separarem.	Boa
		Se o produto deslaminar ou seja se a camada de PE do produto separa-se da camada rígida;	Má
	Dinamómetro	Determinação de adesão NEOP06	Bom – se estiver dentro dos valores apresentados na Ficha Técnica de Produto respetiva
			Mau – se estiver fora dos valores apresentados na Ficha Técnica de Produto respetiva

Quanto à força de adesão, esta pode-se quantificar através de um dinamómetro, o qual mede a força dos produtos coextrudidos e laminados *In-line*, por unidade de largura, necessária para separar progressivamente duas camadas sucessivas no mesmo produto. A força de adesão é expressa em *Newtons* por 15 mm (N/15 mm).

O teste de adesão consiste em testar a resistência do adesivo, visto que o complexo, *PETBlend/PE*, laminado *In-line*, constituído deste modo, por materiais incompatíveis, permitindo deste modo garantir que as várias camadas do complexo não se descolem facilmente.

Os provetes têm as dimensões (15 x 150) mm e o seu número a ensaiar depende da largura da bobine, como se pode observar na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Número total de provetes a testar dependendo da largura final do filme.

Largura (mm)	Nº total de provetes a testar	Direcção dos provetes
0 - 500	2	2 provetes por amostra, uma na direcção longitudinal e outro na transversal
>500	4	4 provetes por amostra, dois na direcção longitudinal e dois na transversal

Após a deslaminação manual da camada de *PET* e *PE*, o provete é introduzido no equipamento, o filme rígido (*PET*) é fixo na garra inferior, enquanto a camada de filme flexível é fixada à garra superior do dinamómetro, como se pode observar na Figura 2.5. Esta determinação foi efetuada seguindo os procedimentos internos NEOP06, NEOP03 que têm como referências as normas ASTM F 904-98, ASTM D618, ISO 291.

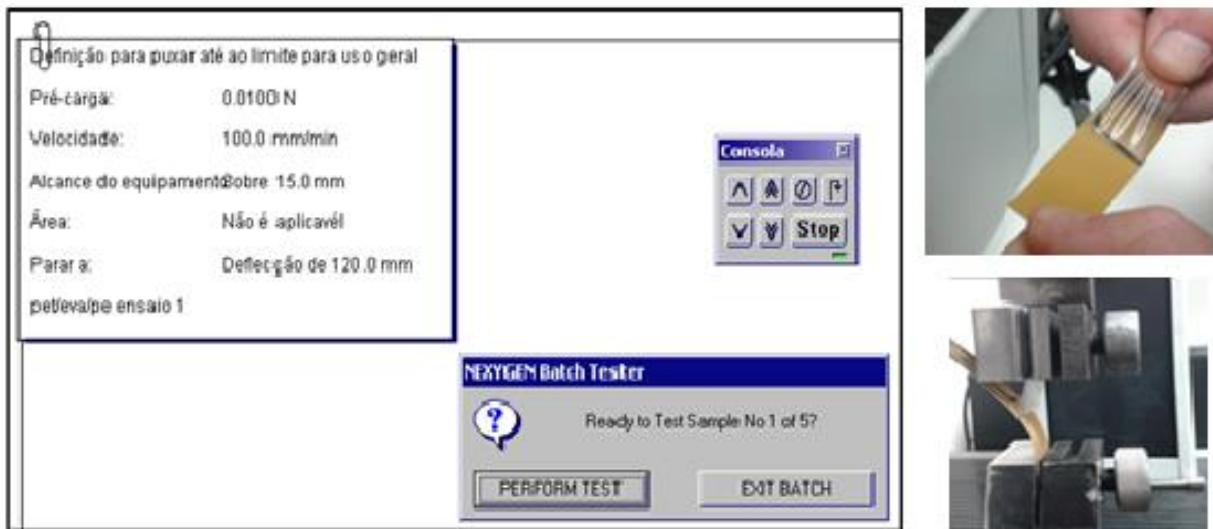


Figura 2.5 - Apresentação dinamómetro para a realização da determinação da força Adesão.

g) Peel e Força Peel:

Para um filme laminado *In-line* com *PE*, visto o complexo *PETBlend/PE* ser uma característica necessária para o mercado, pois permite, através do uso de um filme com tampa de fácil abertura.

Através de um dinamómetro, o qual permite verificar a força entre o complexo e o filme tampa, apresenta os resultados da força máxima e força média, esta última que é utilizada para caracterizar a força *Peel* (N/15mm).

Para efetuar este ensaio é necessário soldar o filme com o filme “tampa”, utilizando o aparelho de selagem, deixar arrefecer e manualmente separar um pouco as duas camadas soldadas, de seguida é necessário cortar os provetes utilizando a guilhotina, prender a camada rígida na garra inferior do dinamómetro e a camada flexível na garra superior, de modo a que as duas camadas façam entre si um ângulo de 180° e por último selecionar o “*Batch testes*” e o ensaio a efetuar “*Peel*” (Figura 2.6) e a análise dos resultados obtidos por este teste encontram-se na Tabela 2.6. Esta determinação foi efetuada seguindo os procedimentos internos NEOP02, NEOP03 que têm como referências as normas ASTM F 904-91, ASTM D618, ISO 291.



Figura 2.6 - Apresentação do dinamómetro para a realização do teste de Força *Peel*.

Tabela 2.6 - Tipos de ensaio para efetuar o teste de *Peel* e a respetiva classificação.

Teste	Tipo de ensaio	Observação	Resultado
Peel	Manual	Se as faces soldadas se soltarem progressivamente oferecendo pouca resistência e a zona descolada, caso se trate de filme transparente, ficar com aspeto branco opaco e uniforme.	Bom
		Se não for possível separar as faces soldadas e ocorrer rutura pela soldadura ou, se as faces soldadas soltarem-se com muita facilidade sem que a zona soldada fique esbranquiçada (quando se trata de filme transparente)	Mau
	Dinamómetro	Determinação da Força <i>Peel</i> pela norma NEOP02	Bom – se estiver dentro dos valores apresentados na Ficha Técnica de Produto respetiva
			Mau – se estiver fora dos valores apresentados na Ficha Técnica de Produto respetiva

h) Tração:

Através de um dinamómetro, o qual permite quantificar a força por unidade de área (N/mm^2) necessária para atingir o ponto de deformação mecânica e o alongamento da chapa até à rutura.

Para a realização deste teste, é necessário cortar provetes no sentido longitudinal e transversal de todas as amostras produzidas, com as dimensões (25 x 250) mm.

As análises de tração são realizadas no laboratório da fábrica de Portugal, através do equipamento observado na figura abaixo. Para este ensaio foi utilizada uma célula de carga de 500 N pois, no caso presente, a espessura total de filme é inferior a 300 μm , e velocidade de ensaio de 100 mm/min. As curvas de tensão aplicada em função da extensão dos filmes são geradas pelo programa computacional associado ao dinamómetro (Figura 2.7). Esta determinação tem como referência a norma pr NP-3058.



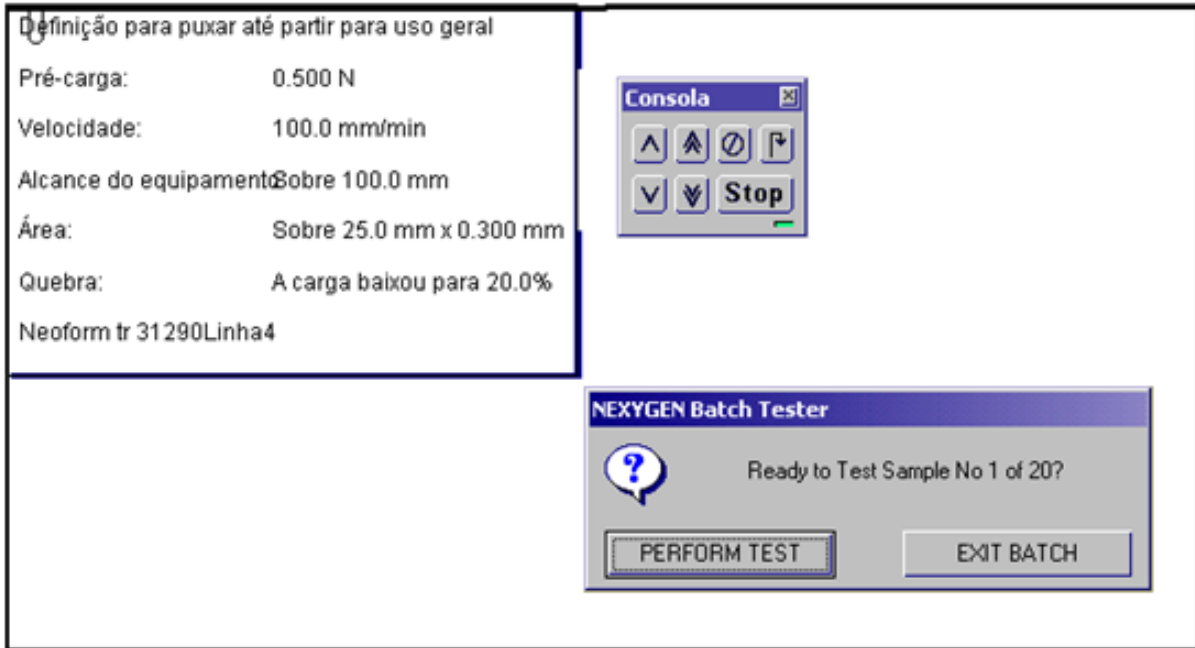


Figura 2.7 - Apresentação do dinamómetro para a realização do teste de Tração.







i) Retração/ Alongamento:

Este ensaio destina-se a estabelecer o método de determinação da retração ou do alongamento, chapas plásticas ou filmes flexíveis quando aquecidos numa estufa, permitindo desta forma observar o comportamento do filme na fase de termoformação no cliente.

Inicialmente, tem-se de regular a estufa ventilada para a temperatura adequada ao produto a ensaiar e deixá-la estabilizar durante 15 minutos.

Este ensaio baseia-se em cortar provetes de 10 mm^2 e coloca-los entre duas folhas de cartolina polvilhadas com pó talco. Agrafar um dos lados da cartolina e colocar nos outros lados cliques, como representado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Procedimento de ensaio de Retração.

Marcar os provetes na Longitudinal (L) e Transversal (T)	Colocar a amostra no corta provetes	Pressionar os dois botões ao mesmo tempo para efetuar o corte
		
Colocar os provetes dentro da cartolina	Levar à estufa	Medir os provetes nas duas <u>direções</u> (L e T)
		

Introduzir as cartolinas na estufa à temperatura de 125°C para os produtos (PET, PETG e GAG) durante 1 min por cada 100 µm de espessura de filme.

O número de provetes depende da largura final do filme, de acordo com a Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Tabela referente ao número de provetes necessários por largura de filme.

Largura do filme (mm)	Número de provetes
L < 400	1
400 ≤ L < 600	2
L ≥ 600	3

Retirar os provetes da estufa e mante-los nas cartolinas, deixar arrefecer à temperatura ambiente, durante 10 min e, de seguida, medir os provetes, calculando desta forma a percentagem de retração ou alongamento do material nas condições gerais de termoformação, como apresentado na Tabela 2.9. Esta determinação foi efetuada seguindo

o procedimento interno NEOP07 que tem como referências as normas DIN 53377 - 07, ASTM D618, ISO 291.

Tabela 2.9 - Resultados aceitáveis dos valores obtidos no ensaio de retração.

Dimensão	a	b	Retração Longitudinal	Retração Transversal
100 mm Cada lado do quadrado	Dimensão do provete na direção de extrusão após de passar na estufa (direção longitudinal)	Dimensão do provete na direção perpendicular à de extrusão após de passar na estufa (direção transversal)	$R_L = a - D$	$R_T = b - D$

R_L – Valor de Retração medido na direção Longitudinal do filme extrudido.

R_T – Valor de Retração medido na direção Transversal do filme extrudido.

R_L e o R_T expressos em milímetros dão diretamente as percentagens de retração: $R_L\%$ e $R_T\%$.

j) Rasgamento

O teste do rasgamento é um ensaio qualitativo que consiste na aplicação de uma força na direção longitudinal, ao longo de toda a largura, verificando a capacidade de resistência do material.

De uma forma simplificada, consiste num movimento manual de forças opostas aplicadas no filme. Esta determinação foi efetuada seguindo o procedimento interno PODQ001.



k) Medição de camadas/espessura

Para a medição da espessura total do material extrudido é usado um micrómetro do fabricante Mitutoyo (Figura 2.8) e para a medição de camadas utiliza-se o microscópio como auxiliar.



Figura 2.8 - Micrómetro utilizado para medição da espessura dos filmes extrudidos.

No caso de estruturas multicamadas é necessário determinar não somente a espessura total do material, mas a espessura de cada um dos substratos presentes, para isso, foi utilizada o microscópio, modelo *Eclipse*, fabricante *Nikon* (Figura 2.9).



Figura 2.9 - Microscópio óptico utilizado para verificação das camadas de cada amostra.



l) Massa Volúmica

Para determinar a massa volúmica da amostra é utilizado o método de emersão em Benzina de petróleo (com massa volúmica de 0,65 g/cm³), como se apresenta na equação abaixo:

$$\text{Massa Volúmica da amostra (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{Peso da amostra (g)}}{\text{Flutuação da amostra (g)}} \times \text{Massa Volúmica do líquido teste (g/cm}^3\text{)}$$

Procedimento:

- 1) Retirar o prato existente na balança e montar o *Kit* de determinação da massa volúmica, conforme vem indicado no manual da balança.
- 2) Introduzir no gobelé quantidade suficiente de líquido de teste de forma a cobrir pelo menos 1 cm da amostra quando esta é colocada no suporte.
- 3) Colocar o gobelé sobre a plataforma de maneira a ficar centrado sob o suporte da amostra.
- 4) Colocar o suporte da amostra no encaixe respetivo. Não deverá ocorrer aderência de bolhas de ar no suporte da amostra imerso no líquido.
- 5) Tarar a balança.
- 6) Colocar a amostra no prato existente no topo do braço. Ler a massa da amostra “peso da amostra” (em gramas) e registar esse valor.
- 7) Tarar novamente a balança (com a amostra permanecendo ainda no prato do topo do braço).
- 8) Remover, com a pinça, a amostra do prato e colocá-la no suporte (imersa no líquido). Não deverá ocorrer aderência de bolhas de ar à amostra imersa no líquido.
- 9) O mostrador apresentará o valor da flutuação da amostra precedido de um sinal - registre esse valor.

Esta determinação foi efetuada seguindo o procedimento interno NEOP05 que tem como referência as normas DIN 53479, ASTM D618, ISO 1183.

m) Migração de cor

Teste realizado internamente com o objetivo de verificar que não há migração de cor através da camada externa.



O modo de proceder a este ensaio é cortar provetes do filme extrudidos e papel de filtro, com as dimensões (2 x 5) cm. Mergulhar o papel de filtro em óleo e retirar o excesso, de seguida coloca-los sobre os provetes do material a analisar e embrulhá-los em papel de chumbo, colocando no excicador, o qual possui cerca de 0,75 dl de óleo. De seguida, colocar o excicador, devidamente selado com vaselina, na estufa à temperatura de 50°C cerca de 5 horas. Após este tempo, retirar os provetes e deixar arrefecer cerca de 20 minutos, e verificar se houve ou não migração da cor do filme para o papel de filtro. Esta determinação tem como referência a norma NP 3713.

n) DSC

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método utilizado em diversas áreas, onde é possível obter para além das temperaturas em que os fenómenos térmicos acontecem e a sua natureza (endotérmicos ou exotérmicos), permite também obter variações de entalpia.

Visando a identificação dos materiais presentes nas estruturas dos filmes, submeteu-se estes filmes à análise de DSC, para verificação das temperaturas de fusão, de temperaturas de transição vítrea e de cristalização, para isso foi utilizado o equipamento *Mettler Toledo DSC821* (Figura 2.10).

As curvas de aquecimento para identificar a temperatura de fusão dos polímeros presentes no filme foram geradas para uma faixa de aquecimento de 0 a 300°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo utilizado o nitrogénio como gás de purga e arrefecidas à razão de 10°C/min até 25°C.



Figura 2.10 - Equipamento e alimentação - DSC.

3 Resultados e Discussão

Como foi referido anteriormente, para o produto ser homologado e comercializado terá de passar por diferentes processos e testes, tais como, estabilidade do material em linha, aspeto, opacidade e cor do filme, camadas/espessura, comportamento do filme na termoformação, impacto, adesão e força de adesão, *peel* e força *peel*, tração, retração/alongamento, rasgamento, massa volúmica, migração de cor e DSC.

Nos pontos abaixo encontram-se os resultados obtidos em cada teste.

a) Estabilidade do material:

Relativamente à incorporação do aditivo Y, pode-se observar, que a uma percentagem superior a 40% de incorporação na camada externa, cria depósitos na feira, destabilizando a distribuição de camadas, produzindo um filme com fluxos, não homogéneo.

b) Aspeto do filme:

Somente as amostras F e G é que se consideram relevantes de observação visto que nas restantes o efeito papel, quer ao toque quer visualmente, não era observável.

O aspeto da amostra F, produzida sem pigmento, quer em chapa quer na embalagem termoformada apresentava características similares ao papel. Em relação à amostra G, a qual apresentava cor preta, devido à incorporação de pigmento na camada interna, mostrava características similares ao papel mais a nível tátil do que visual.

c) Opacidade e cor

Com ambos os aditivos foi possível incorporar pigmento na formulação. No entanto com limitações relativamente à percentagem de aditivo. Visto que a verificação da opacidade e da cor necessita da comparação do filme produzido com a amostra padrão, não foi possível a sua comprovação, visto ser um projeto pioneiro, não existindo portanto amostras padrão.

d) Termoformação:

Todas as amostras, com exceção da amostra H, foram termoformadas. Na Figura 3.1 encontram-se as amostras B, F e G após termoformação.



Figura 3.1 - Amostras B, F e G após termoformação.

Como se pode observar a amostra B, a qual contém o aditivo X, após termoformação, não apresentou as características desejadas, apenas acentuou o aspecto mate, proveniente da adição do aditivo X. No entanto, pode-se observar que as amostras F e G apresentam um aspecto similar a papel.

e) Impacto:

Os valores de impacto da Tabela 3.1 são uma média de 5 medições efetuadas na direção longitudinal (L) e transversal (T) do filme extruído.

Tabela 3.1 - Valores Longitudinais e Transversais do teste de impacto [kJ/m²].

Aditivo		X			Y				
Amostras		A	B	C	D	E	F	G	H
Impacto [kJ/m ²]	Direção L	406	364	404	321	292	311	308	285
	Direção T	432	436	453	361	347	300	326	308

Como se pode observar na Figura 3.2, à exceção das amostras E e H, todas as restantes cumpriram o valor mínimo de aceitação interna (300 kJ/m²) de força de impacto.

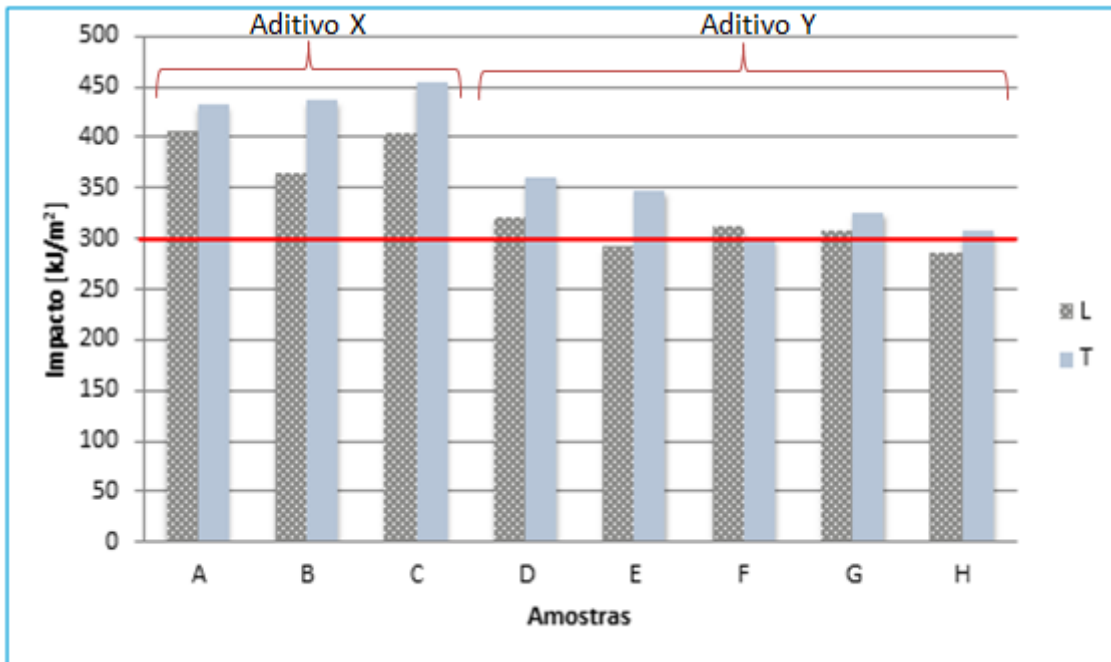


Figura 3.2 - Representação gráfica dos valores de impacto medidos em cada amostra produzida com o respectivo aditivo, a linha horizontal vermelha representa o valor mínimo de aceitação interna.

Observa-se que os valores de impacto transversais são sempre superiores aos valores longitudinais, sendo que esta diferença é justificável devido ao processo de produção.

Denota-se que os valores de impacto das amostras (D, E, F, G e H) no qual foi utilizado o aditivo Y, quer na longitudinal quer transversalmente, são inferiores aos valores de impacto das amostras (A, B e C) nas quais foi utilizado o aditivo X.

Esta situação deve-se ao facto de o aditivo Y ser base PE, o qual é um componente mais “mole” do que o PET e desta forma amortece / absorve o impacto.

f) Adesão e Força de Adesão:

Não foi possível a determinação da adesão nem da força de adesão, visto que os aditivos não permitiram a termolaminação, deste modo não foi possível a laminação do PET com o PE, por falta de tensão superficial.

g) Peel e Força Peel:

Não foi possível a determinação do peel nem da força peel, visto que os aditivos não permitiram a termolaminação, deste modo não foi possível a laminagem do *PET* com o *PE*, por falta de tenção superficial.

h) Tração:

Este ensaio não foi realizado, visto o equipamento não se encontrar operacional.

i) Retração/ Alongamento:

Como se pode observar pelos valores apresentados na Tabela 3.2, em todos os ensaios efetuados os filmes sofrem retração. Os valores de retração longitudinais são superiores aos transversais, devendo-se este facto ao alinhamento das cadeias do polímero, provenientes das ligações covalentes entre os átomos de carbono da cadeia e o próprio processo de produção.

Tabela 3.2 - Resultados da retração nas amostras produzidas.

Amostras	Longitudinal (%)	Transversal (%)
A	7,0	2,0
	8,0	1,5
B	7,0	1,0
	7,0	1,0
C	8,0	1,0
	6,5	1,0
D	6,0	1,0
	6,0	1,0
E	5,5	1,5
	6,0	1,0
F	4,0	1,0
	3,0	1,0
G	5,0	1,5
	5,0	1,5
H	4,5	1,5
	5,0	1,0

A nível interno, não existem limites de valor de retração para o mercado alimentar, visto que as máquinas termoformadora utilizadas para este mercado são de garras / pinças, as quais têm como função segurar o material para que este permaneça na posição desejada para a termoformação.

j) Rasgamento

Todas as amostras tiveram um comportamento positivo, demonstrando resistência ao rasgamento.

k) Medição de camadas/espessura

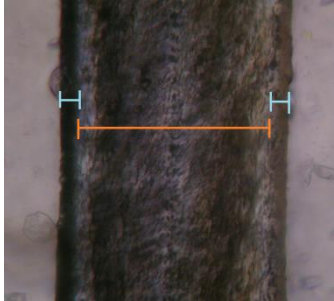
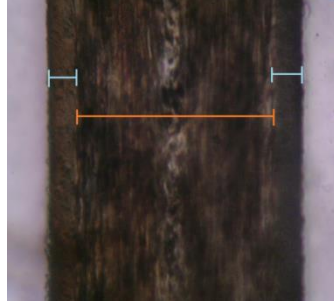
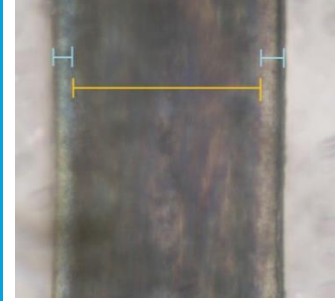
Com a análise de microscopia ótica, obtiveram-se imagens das amostras, em fotografias de cortes de secções transversais, possibilitando a visualização e a medição de cada camada de material presente nas estruturas dos filmes planos.

A espessura real do filme produzido foi de 200 μm , podendo esta ter pequenas variações ao longo da fiação e da própria distribuição de camadas.

Na Tabela 3.3, amostras que contêm o aditivo X na sua composição, encontram-se fotografias das imagens observadas ao microscópio, modelo *Eclipse*, fabricante *Nikon*, ampliadas 40 vezes, e as suas respetivas medições das camadas.



Tabela 3.3 - Imagens microscópicas das amostras A, B e C que contêm na sua composição o aditivo X, ampliação 40x.

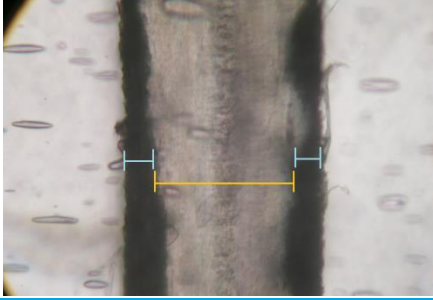
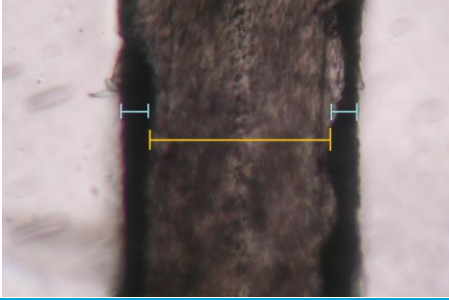
	Aditivo X		
	A	B	C
			
Distribuição das camadas	5 / 90 / 5	10 / 80 / 10	
Medição de camadas (µm)	12 / 181 / 11	22 / 165 / 20	21 / 166 / 21
Espessura total (µm)	204	207	208

A amostra A foi produzida com pigmento na camada interna e com uma distribuição de camadas 5/10/5, o que corresponde teoricamente a 10 µm em cada camada externa e 180 µm na camada interna.

As amostras B e C foram produzidas com uma distribuição 10/80/10, o que corresponde teoricamente a 20 µm em cada camada externa e 160 µm na camada interna. No entanto, pode-se observar a diferença visual na camada interna do filme devido ao facto de a amostra B conter pigmento e a amostra C não.

Na Tabela 3.4, amostras que contêm o aditivo Y na sua composição, encontram-se fotografias das imagens observadas ao microscópio, ampliadas 40 vezes, e as suas respetivas medições das camadas.

Tabela 3.4 - Imagens microscópicas das amostras F e G que contêm na sua composição o aditivo Y, ampliação 40x.

		Aditivo Y	
		F	G
			
Distribuição das camadas	10 / 80 / 10		
Medição de camadas (µm)	22 / 166 / 20	23 / 165 / 21	
Espessura total (µm)	208	209	

Como se pode observar, a amostra F não contém pigmento enquanto que a amostra G contém pigmento na camada interna. No entanto, como o aditivo Y é de base PE e contém pigmento branco na sua composição, a incorporação deste aditivo é caracterizada nas imagens por uma cor mais escura nas camadas externas.

Ambas as amostras foram produzidas com uma distribuição de camadas 10/80/10, o que corresponde teoricamente a 20 µm nas camadas externas e 160 µm na camada interna. A não definição das camadas deve-se ao facto de o aditivo Y criar a rugosidade característica do papel.

l) Massa Volúmica

Foram efetuados três ensaios em cada amostra, na Tabela 3.5 encontram-se as médias dos valores de massa volúmica de cada amostra.

Tabela 3.5 – Massa volúmica (g/cm^3) de cada amostra de filme.

Amostras	Densidade (g/cm^3)			Média
	Medições			
A	1,315	1,310	1,324	1,32
B	1,325	1,326	1,316	1,32
C	1,344	1,321	1,334	1,33
D	1,314	1,316	1,319	1,32
E	1,313	1,331	1,326	1,32
F	1,318	1,339	1,341	1,33
G	1,341	1,325	1,328	1,33
H	1,336	1,348	1,337	1,34

Como se pode observar, os valores de todas as amostras produzidas encontram-se entre $[1,32 ; 1,34] \text{ g/cm}^3$, permanecendo dentro dos limites internos aceitáveis, os quais são compreendidos no intervalo: $[1,32 ; 1,36] \text{ g/cm}^3$. No entanto, pode-se observar que, para ambos os aditivos, quanto maior for a percentagem de incorporação do aditivo, maior é a massa volúmica do material.

Para a mesma percentagem de aditivo, a amostra que contém pigmento na sua composição, possui maior massa volúmica do que a que não possui pigmento na composição, como se pode observar nas amostras B e C (com 30% de aditivo X) e nas amostras F e H (com 50% de aditivo Y).

m) Migração de cor

Foram realizados ensaios de migração às amostras B e H, pois estas, são representativas do aditivo X e Y, respetivamente; e foram nestas amostras onde foi incorporado maior percentagem de aditivo.

Como se pode observar na Figura 3.3, não houve migração do pigmento contido na camada interna através da camada externa.



Figura 3.3 - Observação dos resultados de ensaio de migração, nas amostras B e H.

n) DSC

Realizaram-se ensaios de *DSC* a ambos os aditivos, a fim de comprovar a sua natureza.

Como se pode observar na Figura 3.4, o aditivo X é um composto de origem *PET*, tendo o seu ponto característico de transição vítrea (T_g) 67 °C e de cristalização a 123 °C, os quais desaparecem na segunda rampa, permanecendo o ponto de fusão a 245 °C.

Relativamente ao aditivo Y, através do *DSC* comprovou-se a sua natureza de polietileno de alta densidade (*PEAD*), visto que apresenta um pico 128 °C o qual permanece inalterado na segunda rampa.

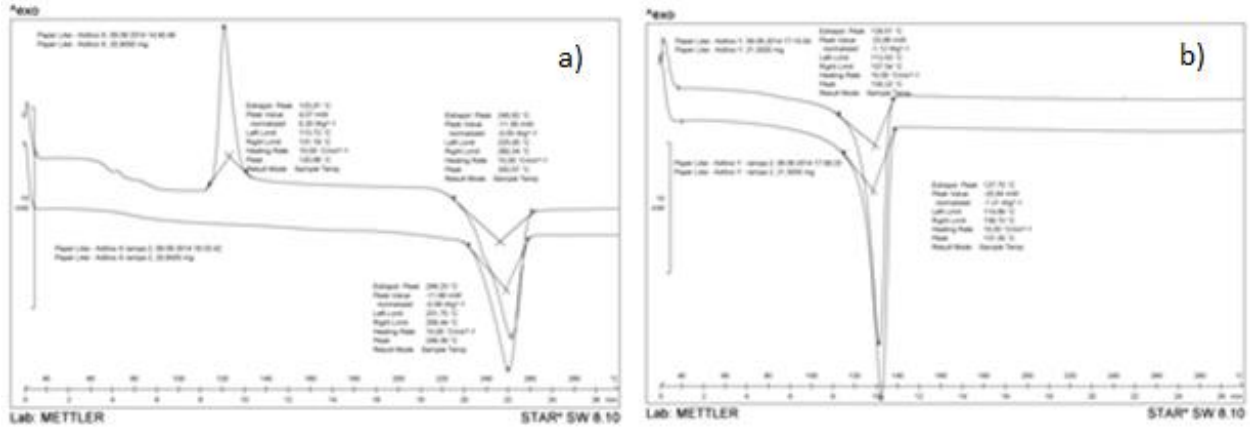


Figura 3.4 - Curva DSC dos aditivos X (a) e Y (b).

Também foi realizado o ensaio de *DSC* a todas as amostras produzidas.

Na Figura 3.5 encontra-se o *DSC* da amostra denominada como C, a qual contém o aditivo X, sendo representativa de todas as outras amostras produzidas com este aditivo.

Como se pode observar, o *PET* está representado pelo pico de cristalização a 126 °C e pelo pico de fusão característico a 250 °C. O pico de cristalização desaparece na segunda rampa, mantendo-se somente o pico de fusão *PET*.

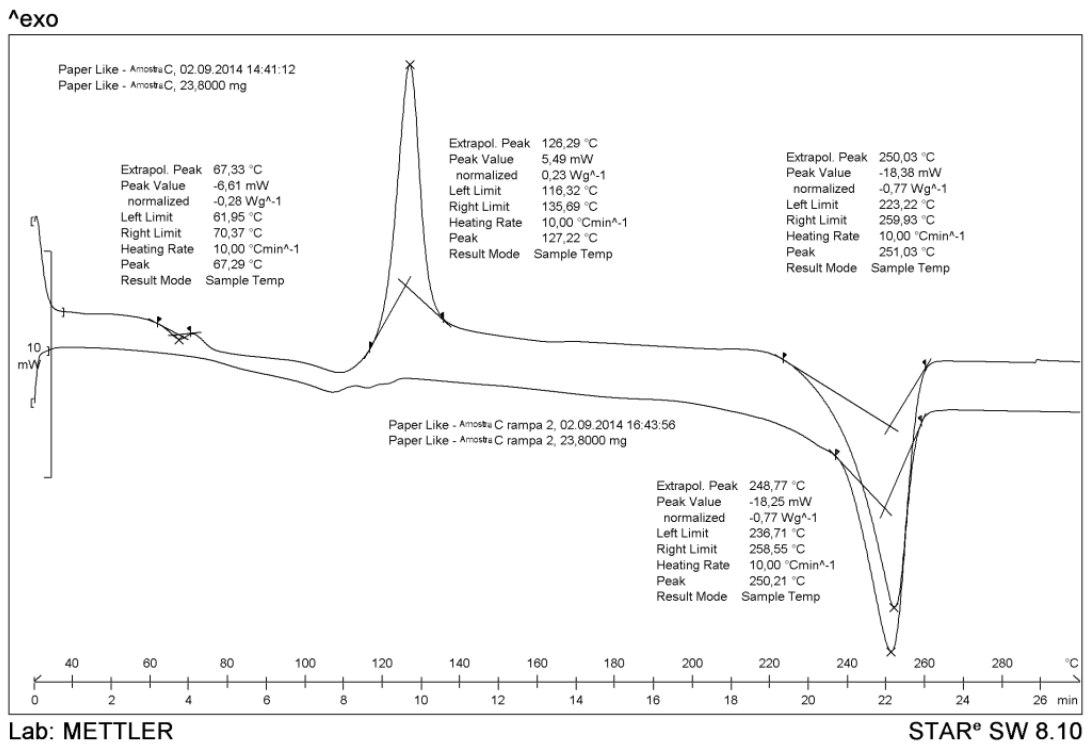


Figura 3.5 - Curva DSC da amostra C.



Relativamente ao aditivo Y, a Figura 3.6 é representativa da amostra F, em que o PET está representado pelo pico de cristalização a 126 °C, o pico de fusão característico a 250 °C e o pico representativo da temperatura de transacção vítrea (T_g) a 70 °C. No entanto, o pico de cristalização desaparece na segunda rampa, mantendo-se o pico de fusão PET e o pico representativo do polietileno de alta densidade (PEAD).

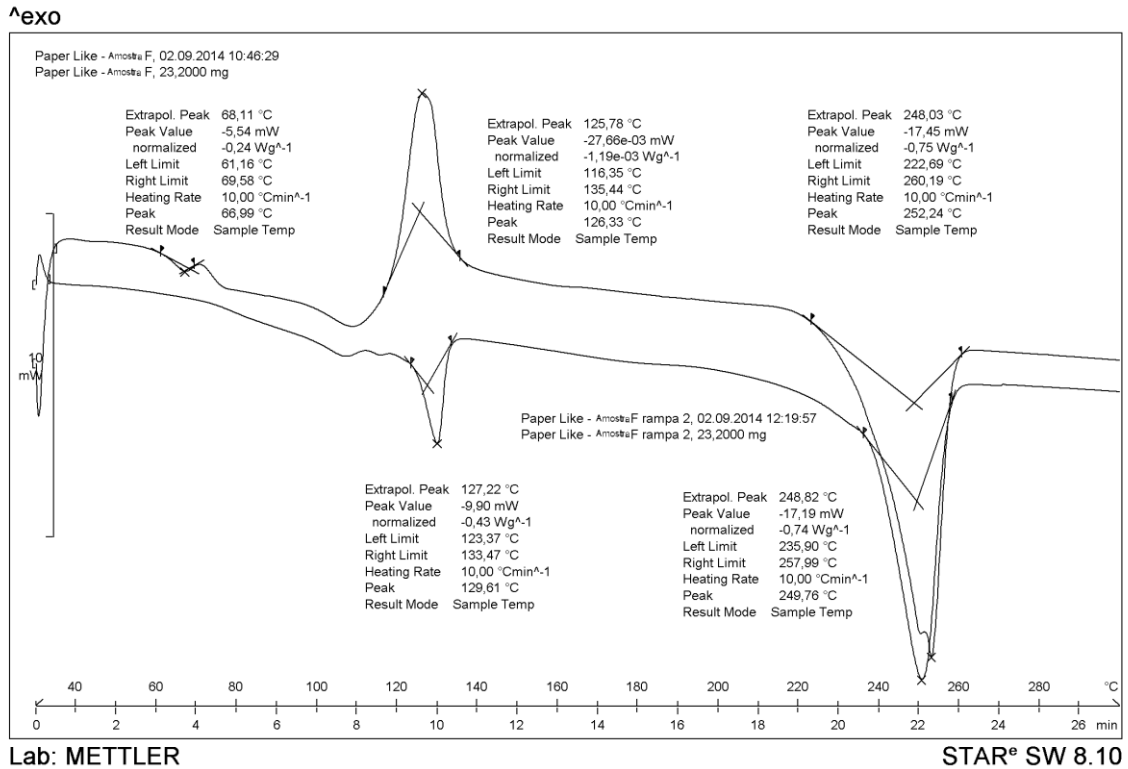


Figura 3.6 - Curva DSC da amostra F.

Na Tabela 3.6 encontra-se uma pequena síntese dos resultados de todos os testes efetuados em cada amostra extrudida.

Tabela 3.6 - Resumo dos resultados e das principais observações dos diferentes testes de produção.

Observações			Aditivo X			Aditivo Y				
			A	B	C	D	E	F	G	H
Aspeto	Chapa de filme	visual	nac	nac	nac	nac	nac	ac	nac	nac
		tátil	nac	nac	nac	nac	nac	ac	ac	nac
	Embalagem termoformada	visual	nac	nac	nac	nac	nac	ac	nac	nac
		tátil	nac	nac	nac	nac	nac	ac	ac	nac
Opacidade e cor do filme	Chapa de filme		ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac
	Embalagem termoformada		ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac
Comportamento do filme na termoformação			ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac
Adesão e força de adesão			-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Peel e força peel</i>			-	-	-	-	-	-	-	-
Impacto			ac	ac	ac	ac	nac	ac	ac	nac
Tração			-	-	-	-	-	-	-	-
Retração			ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac
Rasgamento			ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac
Camadas/espessura			ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac
Massa Volúmica			ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac
Migração de cor			ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac
DSC			ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac	ac

“nac” : não aceitável; “ac” : aceitável; “-” : não determinado

4 Conclusões e Trabalho Futuro

Este projeto considera-se como o início de um longo caminho na produção do filme designado por *Paper Like*.

Gradualmente, as embalagens convencionais estão a ser substituídas por novas (produzidas novos materiais e novas tecnologias), promovendo desta forma, novos produtos, sempre com a preocupação de custos, de ambiente (reciclagem), de aplicabilidade e competitividade de mercado.

O mercado de embalagens flexíveis tende a crescer em função das exigências dos consumidores que cada vez mais procuram produtos diferenciados.

Conclui-se que a incorporação do aditivo X não produziu os resultados desejados, somente provocou ao material extrudidos um aspeto mate.

A análise do produto desenvolvido, especialmente a amostra F e G, nas quais foi incorporado o aditivo Y, apresentam características positivas relativamente ao inicialmente desejado, como por exemplo, o aspeto e textura semelhante a papel, a possível incorporação de pigmento (somente relativo à amostra G), estabilidade produtiva e migração adequada ao objetivo.

No entanto, não se conseguiu laminar o complexo *PET/PE*, não permitindo desta forma, à embalagem final, a sua selagem com ou sem efeito *peel* necessário para o mercado termoformadora.

Através dos testes efetuados, conclui-se que para percentagens elevadas de Y (superiores a 40%) provocaram instabilidade no processo de extrusão, criando um filme com fluxos de cor.

De forma a dar continuidade a este projeto e a poder desenvolver industrialmente este produto, alguns problemas têm de ser ultrapassados.

Seguem algumas ideias para trabalhos futuros de forma a garantir um produto que corresponda ao pretendido:

- Incorporar um aditivo base *PET* que dê aspeto de papel, de forma a não criar depósitos na fieira e que permita a adesão ao filme *PE*.
- Testar a incorporação de aditivos antioxidantes nos filmes com o objetivo de impedir a formação de depósitos na fieira. Simultaneamente, o filme deverá possuir capacidade de laminagem *In-line* permitindo a compatibilidade com o *PE* e onde a compatibilidade entre o aditivo e o pigmento terão de ser garantidas.



- Testar a laminagem *off-line* que permite a laminação através de cola bi-componente entre dois filmes garantindo, desta forma, a adesão do filme *PE* e consequente opção de selagem ou *peel*.



Referências Bibliográficas

- BLASS, A. *Processamento de Polímeros*. Santa Catarina: UFSC, 1988.
- BRETAS, R. E. S., e M. D'ÁVILA. "Reologia de Polímeros Fundidos." p. 242-243. Edufscar 2. ed, 2005.
- COUTINHO, F. M. B., I. L. MELLO, e L. C. SANTA MARIA. "Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações." In *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº 1, p. 1-13. 2003.
- Details Network*. s.d. <http://network.details.com/post/utlab-light-wings> (acedido em Abril de 2014).
- GUERRINI, L. M., P. I. PAULIN Fº, R. E. S. BRETAS, e A. BERNARDI. "Correlação entre as propriedades reológicas, óticas e a morfologia de filmes." In *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 1, p. 2004.
- HERNANDEZ, R. J., S. E. M. SELKE, e J. D. CULTER. "Plastics packaging:." Munich: Hanser Gardner, 2000.
- http://www2.dupont.com/Packaging_Resins/en. s.d.
http://www2.dupont.com/Packaging_Resins/en_US/awards/past_winners/21st_dupont_packaging_award_winners.html.
- Kristina. *Biodegradable Packaging for Mc Donalds*. 27 de Junho de 2009.
<http://ambalaj.se/tag/packaging/page/4/> (acedido em 3 de Abril de 2014).
- LANGE, J., e Y. WYSER. *Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging*. review. Packaging Technology and Science John Wiley & Sons Ltd, 16:149-158., 2003.
- MULTIVAC. "Clean & Clever - A geração inovadpra de termoformadoras." Alemanha, 2009.
- OLIVEIRA J., MENDES B. e LAPA N. - *Gestão, tratamento e sua problemática em Portugal*. Lisboa: Lidel, 2009.
- Oval, The DuPont. "The miracles of science." *ref n K-23615*. Julho de 2010.
- Pentaplast S.A. 2014.
- PETTERSEN, M. K., A. NILSSON, A. ESPEDAL, e A. KOHLER. "Prediction of Oxygen Transmission Rate for Thermoformed Trays." In *Packaging Technology and Science*, 17:321-332. John Wiley & Sons Ltd, 2004.
- SARANTÓPOULOS, Claire, OLIVEIRA, Lea M. de, e m. PADULA. *Embalagens Plásticas Fléxíveis - principais polímeros e avaliação das propriedades*. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.
- Schut, Jan H. *Plasticas Techology - The new look in Plastic - it's Paper*. Fevereiro de 2000.
<http://www.ptonline.com/articles/the-new-look-in-plasticit's-paper> (acedido em 23 de Maio de 2014).

SpA, Costruzioni meccaniche Luigi Bandera. “Tecnologia Filme PET rígido.” 2013.

Tyvek, DuPont. *SKUTR Messenger Bags*. s.d.

http://jerrysartistoutlet.com/catalog/index.php?main_page=index&cPath=100474_100513_102233 (acedido em 7 de Maio de 2014).

U.S., EcoPak™ from Chicago Paper Tube & Can -. <http://www2.dupont.com.html>. 9 de Fevereiro de 2014.

http://www2.dupont.com/Packaging_Resins/en_US/awards/past_winners/21st_dupont_packaging_award_winners.html (acedido em 9 de Maio de 2014).

Wings, UT.LAB Light. [http://blog.gessato.com/wp-](http://blog.gessato.com/wp-content/themes/filtered_resp/timthumb.php?src=http://blog.gessato.com/wp-content/uploads/2013/07/ut-lab-light-wings-tyvek-shoes-8-1024x500.png&h=500&w=1024&zc=1)

[content/themes/filtered_resp/timthumb.php?src=http://blog.gessato.com/wp-content/uploads/2013/07/ut-lab-light-wings-tyvek-shoes-8-1024x500.png&h=500&w=1024&zc=1](http://blog.gessato.com/wp-content/uploads/2013/07/ut-lab-light-wings-tyvek-shoes-8-1024x500.png&h=500&w=1024&zc=1). 9 de Fevereiro de 2014.

<http://network.details.com/post/utlab-light-wings> (acedido em 23 de Maio de 2014).

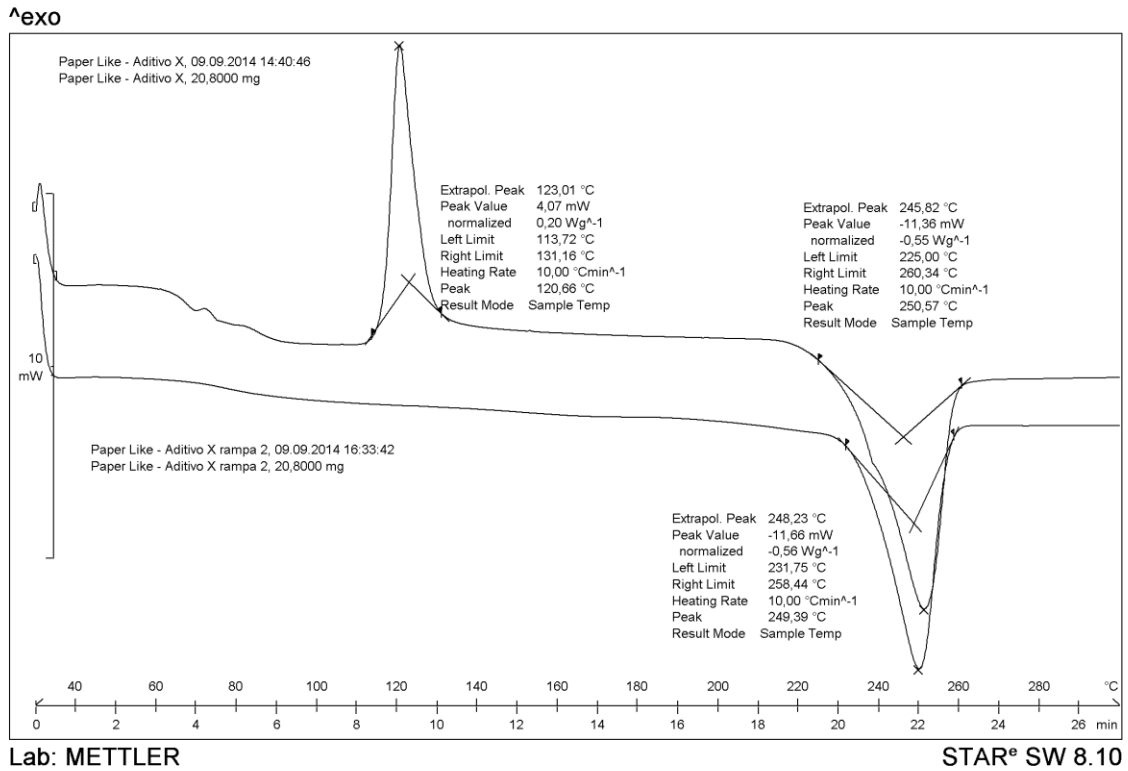
XU, H., e KAZMER. *Thermoforming shrinkage prediction*. *Polymer Engineering and Science*. 2001.



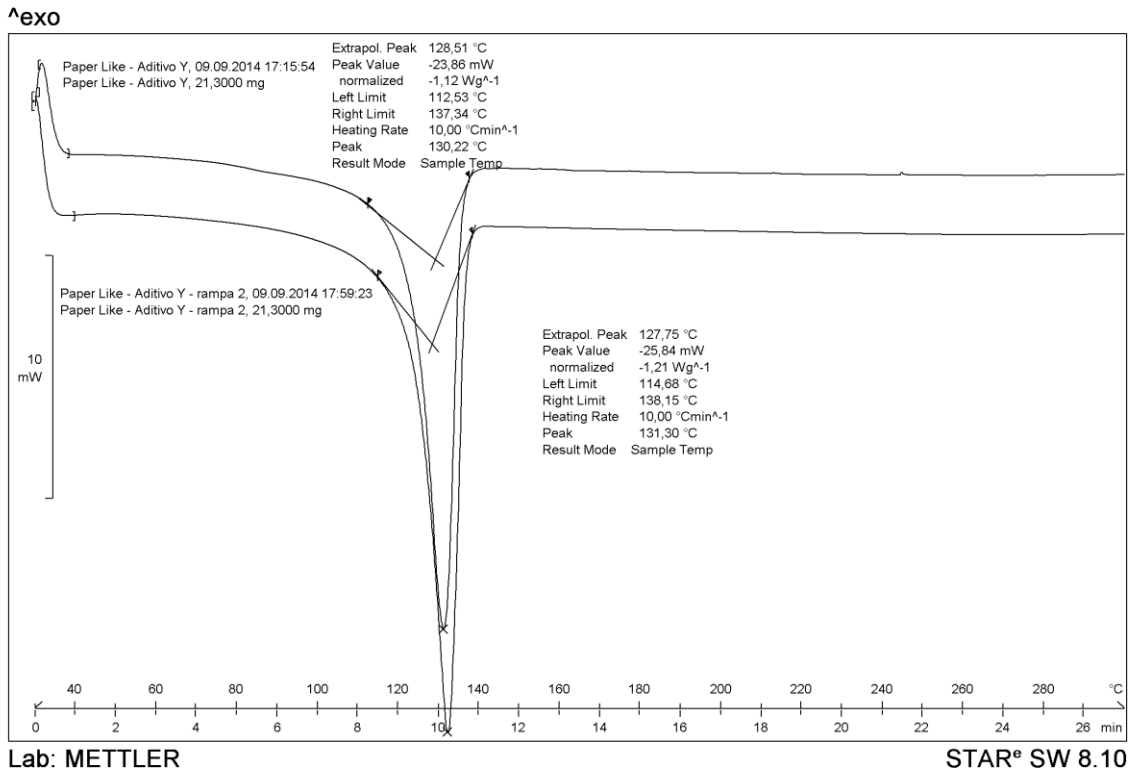
5 Anexos



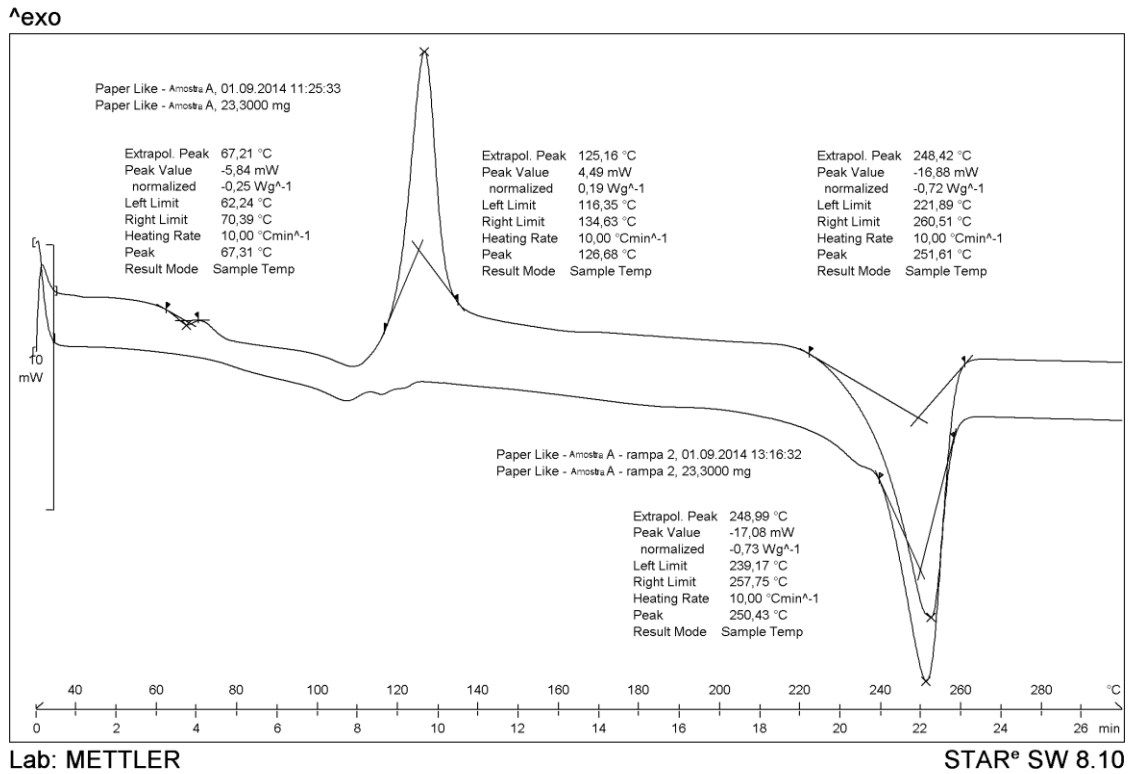
Anexo 1 – Curva DSC do aditivo X.



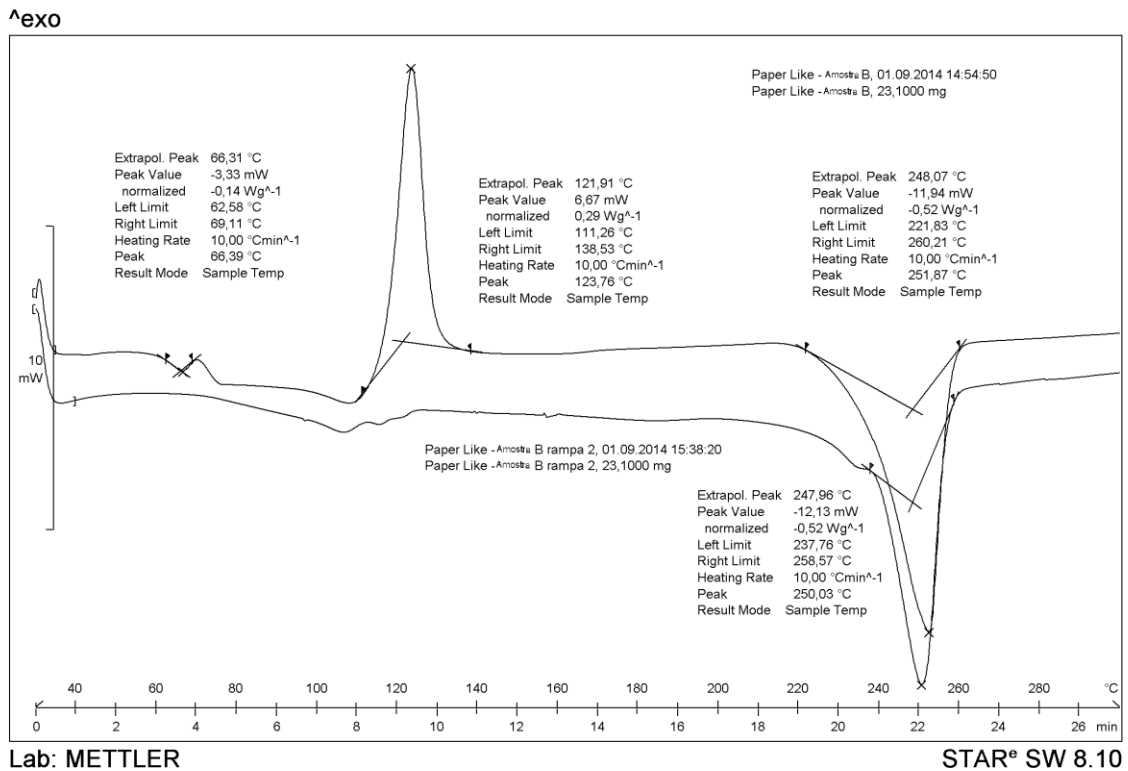
Anexo 2 – Curva DSC do aditivo Y.



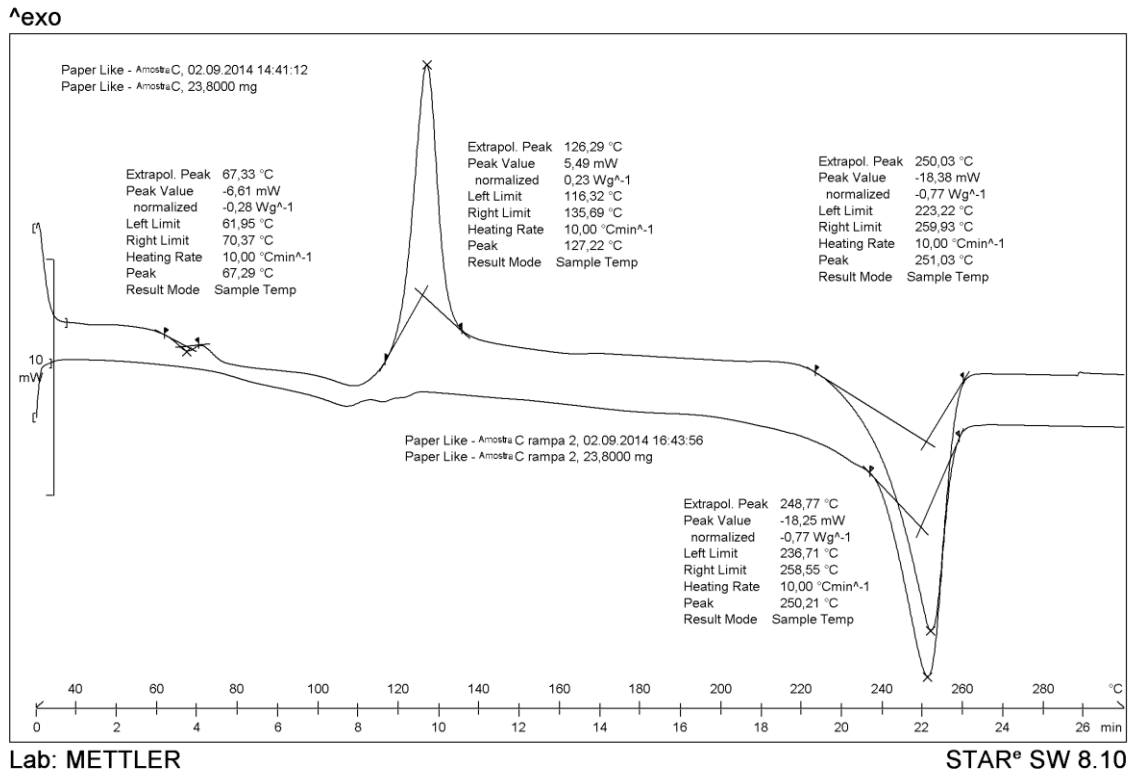
Anexo 3 – Curva DSC da amostra A.



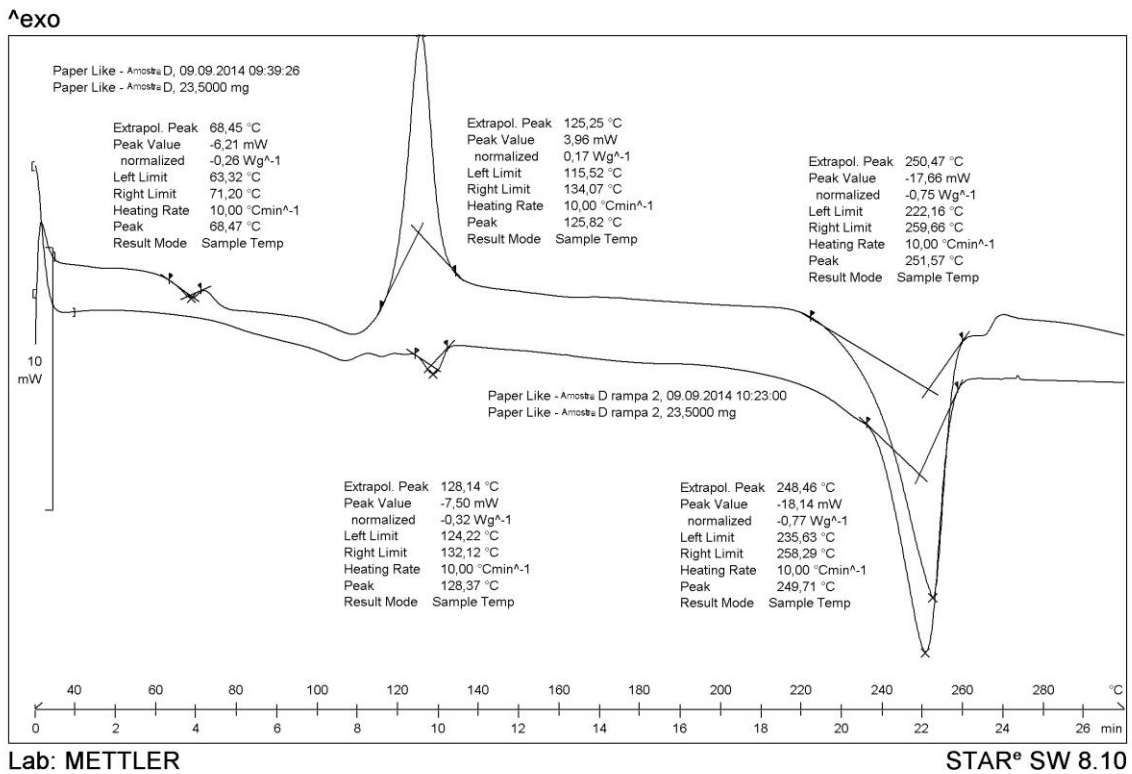
Anexo 4 – Curva DSC da amostra B.



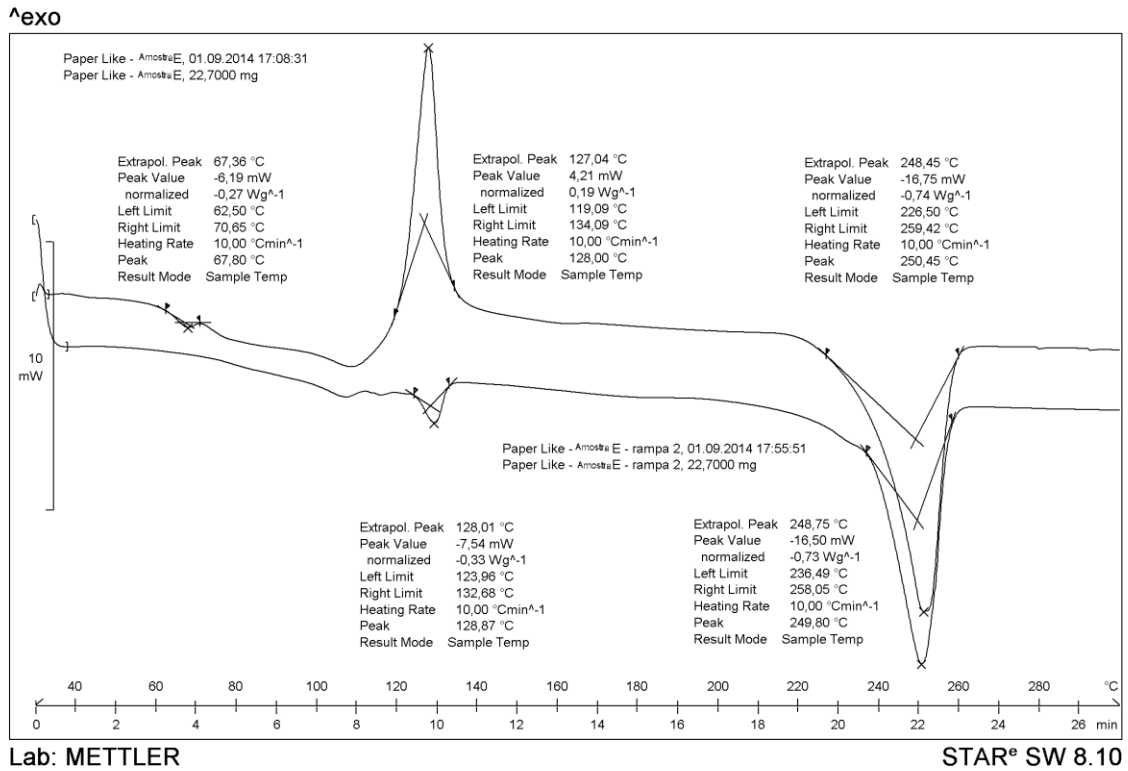
Anexo 5 – Curva DSC da amostra C.



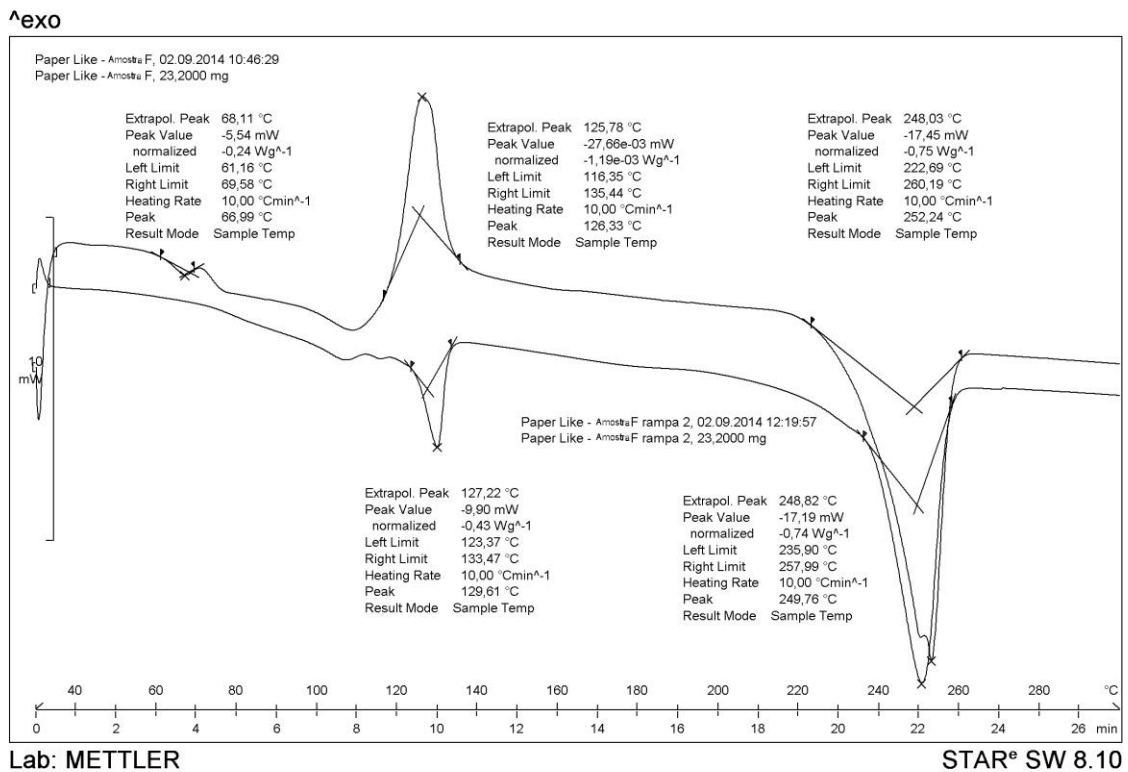
Anexo 6 – Curva DSC da amostra D.



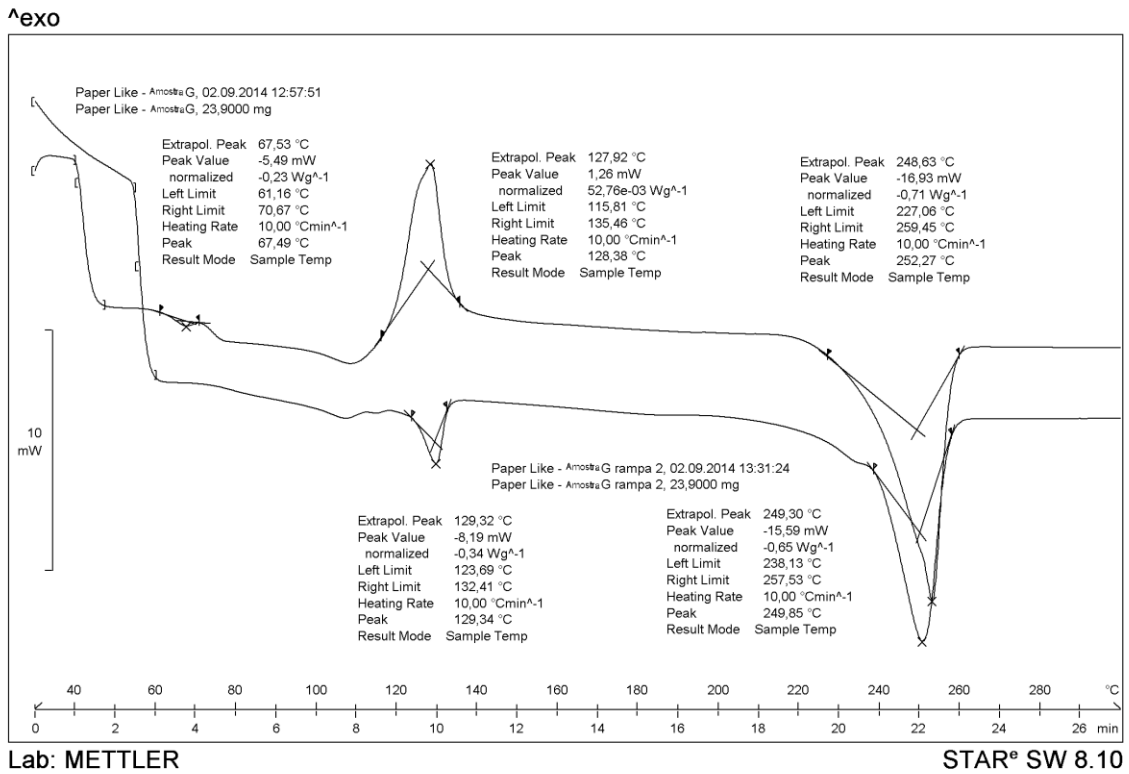
Anexo 7 – Curva DSC da amostra E.



Anexo 8 – Curva DSC da amostra F.



Anexo 9 – Curva DSC da amostra G.



Anexo 10 – Curva DSC da amostra H.

