



**Sandra Catarina
Bastos de Oliveira**

**Estudo de novos compósitos termoplásticos para a
produção de cápsulas**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2013

**Sandra Catarina
Bastos de Oliveira**

**Estudo de novos compósitos termoplásticos para a
produção de cápsulas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química realizada sob a orientação científica da Dr.^a Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora auxiliar do Departamento de química da Universidade de Aveiro e da Dr.^a Sarah Lagorsse de Ribeiro Pontes, Engenheira Química do Departamento de Desenvolvimento do Produto da Amorim & Irmãos, Unidade Industrial RARO.

Dedico este trabalho aos meus pais, às minhas irmãs e ao Luís.

o júri

Presidente

Prof.^a Dr.^a Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof.^a Dr.^a Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Prof.^a Dr.^a Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dr.^a Eng.^a Sarah Lagorsse de Ribeiro Pontes
Eng.^a Química do Departamento do Desenvolvimento do Produto da Amorim & Irmãos, Unidade Industrial RARO

agradecimentos

Aqui deixo os meus agradecimentos a todas as pessoas que tornaram possível e contribuíram para a realização deste trabalho:

Às minhas orientadoras, Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons e Doutora Sarah Lagorsse de Ribeiro Pontes, pela ajuda, orientação e apoio constante na realização deste trabalho.

À empresa Amorim & Irmãos, nomeadamente à unidade industrial RARO, pelo acolhimento e a todos os colaboradores pela simpatia e colaboração durante a realização desta dissertação.

À Dr.^a Carmen Freire pela ajuda e disponibilidade na explicação da utilização de equipamentos necessários à realização deste trabalho.

À Dr.^a Sandra Magina pela realização dos testes mecânico-dinâmicos.

Aos meus pais e irmãs pelo carinho e apoio durante todos estes anos.

Ao Luís pela sua dedicação, apoio incondicional e paciência.

E por fim a todas as minhas amigas, que estiveram comigo neste percurso académico, nos momentos bons e menos bons, pelas brincadeiras e sobretudo amizade em especial à Tânia, à Susana, à Daniela e à Cecília.

palavras-chave

Compósitos termoplásticos, Materiais biodegradáveis e naturais, PLA, PBAT; Cortiça, Moldação por injeção

resumo

O presente trabalho teve por objetivo o estudo e desenvolvimento de novos materiais, de base polimérica, para a concepção de cápsulas, produzidas por moldação por injeção na unidade industrial RARO da Amorim & Irmãos, que são coladas no topo das rolhas de cortiça. A estratégia utilizada incidiu no estudo de materiais, alternativos do poliestireno, de maior valor acrescentado procurando potenciar quer o valor decorativo das cápsulas, quer diminuir o impacto ambiental das mesmas, através do estudo e desenvolvimento de materiais de origem natural e biodegradáveis. Foi igualmente considerado o aproveitamento de sub-produtos provenientes da cortiça para a incorporação no seio destes materiais.

Inicialmente, procedeu-se a uma análise ao estado da arte sobre: (i) os materiais plásticos utilizados em embalagens alimentares, (ii) o processo de moldação por injeção, (iii) os materiais naturais/biodegradáveis, (iv) o valor da cortiça e por fim (v) os novos materiais para cápsulas.

Para a produção de cápsulas de elevado valor decorativo foram testados o poli(tereftalato de etileno glicol) e o poli(metacrilato de metilo) (PMMA) para imitação de cápsulas de vidro e um compósito de poliamida (PA) para imitação de cápsulas de metal. Deste estudo seleccionou-se o PMMA com vista à imitação do vidro e o compósito de PA para imitação de cápsulas de metal.

Para o desenvolvimento de cápsulas de origem natural e biodegradáveis, os materiais estudados foram os seguintes: poli(ácido láctico) (PLA); PLA/cortiça; PLA/poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) e PLA/PBAT/cortiça. As cápsulas produzidas com estes materiais foram caracterizadas através de testes de absorção ao álcool e à água bem como por análise dinâmica-mecânica (DMA).

Seguidamente optimizou-se a formulação dos compósitos com cortiça e realizaram-se todos os ensaios incluídos no protocolo interno da A&I, i.e. testes de colagem, resistência térmica, resistência ao álcool, resistência mecânica, compatibilidade alimentar (testes de migração) e análise sensorial. Por fim foram ainda realizados ensaios de estampagem.

O presente projeto permitiu: (i) a validação interna de um novo material compósito 100% natural, PLA/cortiça, pronto a ser lançado no mercado; (ii) o desenvolvimento de um material biodegradável PLA/PBAT como alternativa às cápsulas de poliestireno e (iii) o aumento do leque de materiais produzidos por moldação por injeção para a produção de novas cápsulas com elevado carácter decorativo.

keywords

Thermoplastics composites, Natural and biodegradable materials, PLA, PBAT, Cork, Injection moulding

abstract

The present work aimed the development of new polymer-based materials for the production of capsules by injection moulding in the RARO industrial unit of Amorim & Irmãos. These capsules are glued to the cork stopper. The strategy followed focused on the study of materials that could be alternatives to polystyrene i.e. of greater added value seeking to enhance the decorative value of capsules as well as to lessen their environmental impact using natural origin and biodegradable materials. The use of sub-products from the cork for incorporation in the matrix of these materials was also considered.

Initially, an analysis was carried out to the state of the art on: *(i)* plastic materials used in food packaging, *(ii)* injection moulding, *(iii)* natural/biodegradable materials, *(iv)* value of the cork and finally *(v)* new materials for capsules.

For the production of high value decorative capsules poly(terephthalate ethylene glycol) (PETG) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) were tested for the production of glass like capsules and polyamide (PA) based composite was tested to produce metal like capsules. From this study PMMA and the PA composite were selected.

For the development of capsules produced using natural or biodegradable polymers the materials studied were: poly(acid lactic) (PLA); PLA/cork; PLA/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and (PLA/PBAT)/cork. The capsules prepared were characterized through absorption tests in water, alcohol and dynamic mechanical analysis (DMA).

Next, the formulation of composites with cork was optimized and all the tests included in A&I's internal protocol of validation of new materials was carried out, i.e. gluing tests, heat resistance, alcohol resistance, mechanical resistance, compatibility feed (migration tests) and sensory analysis. Finally, printing tests were also conducted.

This project had various important outputs namely *(i)* the internal validation of a new 100% natural composite material PLA/cork that is ready to be launched in the market, *(ii)* the development of a biodegradable material PLA/PBAT to produce capsules, alternative to polystyrene, *(iii)* widen to widen the range of materials to be processed by injection moulding for the production of new capsules of high decorative value.

Índice

Índice de Figuras	xvii
Índice de tabelas	xix
Nomenclatura	xxi
Preâmbulo	xxiii
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. A empresa	1
1.2. Rolha capsulada.....	3
1.2.1. Processo produtivo da rolha capsulada	4
1.3. Produção de cápsulas.....	5
1.3.1. Processo produtivo das cápsulas plásticas	6
1.4. Contextualização	7
1.5. Objetivos da tese.....	9
1.6. Estrutura da tese	9
Capítulo 2 – Estado da arte	11
2.1. Materiais plásticos para embalagens alimentares.....	11
2.1.1. Principais termoplásticos utilizados	13
2.1.2. Moldação por injeção.....	14
2.2. Materiais Naturais e Biodegradáveis	17
2.3. Valorização dos subprodutos da cortiça	19
2.4. Novos materiais plásticos para cápsulas.....	22
2.4.1. Materiais de elevado valor decorativo	22
2.4.2. Materiais para cápsulas de origem natural/biodegradáveis	23
Capítulo 3 – Metodologia	27
3.1. Pesquisa e levantamento de novos materiais para a produção de cápsulas	28
3.2. Materiais testados – Especificações.....	28
3.3. Procedimento experimental do processo de moldação por injeção	29
3.3.1. Projeto e fabrico do molde para a produção de pré-séries.....	29
3.3.2. Ensaio de injeção das pré-séries.....	30
3.3.3. Misturas.....	31
3.4. Procedimento experimental dos ensaios de caracterização	32
3.4.1. Absorção de água e álcool	32
3.4.2. Análise Dinâmica-Mecânica	32

3.5. Procedimento experimental dos testes de validação das cápsulas para rolhas T-Cork	33
3.5.1. Testes de migração	34
3.5.2. Análise Sensorial	34
3.5.3. Teste de resistência mecânica	34
3.5.4. Teste de resistência térmica	35
3.5.5. Teste de resistência ao álcool	35
3.5.6. Testes de colagem.....	35
3.6. Personalização das cápsulas.....	36
Capítulo 4 – Análise e discussão dos resultados	37
4.1. Seleção de materiais	37
4.2. Produção de pré-séries	41
4.3. Ensaio de caracterização das cápsulas naturais/biodegradáveis e respectivos compósitos.....	44
4.3.1. Absorção de água e de álcool	45
4.3.2. Análise Dinâmica-Mecânica	47
4.4. Testes de validação para a provação das cápsulas naturais/biodegradáveis.....	50
4.4.1. Testes de migração	50
4.4.2. Análise sensorial.....	52
4.4.3. Teste de resistência mecânica	53
4.4.4. Teste de resistência térmica	54
4.4.5. Teste de resistência ao álcool	56
4.4.6. Testes de colagem.....	57
4.5. Personalização das cápsulas.....	58
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros.....	59
Referências Bibliográficas	61
Anexo A – Tipos de rolhas produzidas na A& I e Unidades Industriais.....	67
Anexo B – Fluxograma do processo produtivo das rolhas capsuladas	71
Anexo C – Defeitos de moldação por injeção.....	73
Anexo D – Características dos materiais testados.....	75
Anexo E – Exemplo de imagens das cápsulas produzidas com os novos materiais.....	81

Índice de Figuras

Figura 1.1: Vendas Consolidadas por área geográfica.	2
Figura 1.2: Exemplos de rolhas capsuladas produzidas pela RARO: a) Prestige; b) Elegance; c) Premium e d) Classic Value.....	4
Figura 1.3: Fluxograma correspondente ao processo produtivo das cápsulas plásticas.....	7
Figura 2.1: Esquema de uma máquina de injeção.	14
Figura 2.2: Ciclo de injeção.....	15
Figura 2.3: Representação da unidade de repetição do PLA.	24
Figura 2.4: Representação da unidade de repetição do PBAT.....	25
Figura 3.1: Metodologia utilizada neste projeto.....	27
Figura 3.2: Molde projetado para injeção dos materiais selecionados.....	30
Figura 3.3: <i>Thermo Scientific HAAKE Mini-Jet II</i>	30
Figura 3.4: Máquina de injeção industrial.....	31
Figura 3.5: Preparação das amostras de PLA/PBAT para DMA: a) divisão do corpo de prova (cápsula); b) divisão de uma das metades para retirar uma amostra; c) amostras de PLA/PBAT obtidas para DMA.....	33
Figura 3.6: Amostras dos materiais virgens PLA e PLA/PBAT e seus compósitos: a) PLA; b) compósito PLA com 10% de cortiça; c) PLA/PBAT; d) compósito PLA/PBAT com 10% de cortiça; e) compósito PLA/PBAT com 25% de cortiça.	33
Figura 3.7: Régua de tração para testes de colagem.	36
Figura 3.8: Máquinas utilizadas para personalização das cápsulas: <i>HotStamping</i> e Tampografia, respectivamente.	36
Figura 4.1: Diagrama de causa-efeito para obtenção de cápsulas viáveis para rolhas <i>T-Cork</i>	38
Figura 4.2: Resultados da absorção de água ($\chi_{\text{água}}$) para PLA, PLA/PBAT e seus compósitos.	45
Figura 4.3: Resultados da absorção de álcool ($\chi_{\text{álcool}}$) para PLA e PLA/PBAT e seus compósitos.	46
Figura 4.4: Tan δ do PLA e da mistura (PLA/PBAT) e respectivos compósitos.	48
Figura 4.5: Módulo elástico E' do PLA e PLA/PBAT e dos seus compósitos.....	48
Figura 4.6: Resultados de migração dos compósitos P1,P2 e E1.	51
Figura 4.7: Resultados da Análise Sensorial em água destilada e em etanol aos compósitos P1, P2 e E1.	52
Figura 4.8: Cápsulas de parede grossa sujeitas ao torno: a) cápsula de Poliestireno alto impacto; b) cápsula poliestireno cristal; c) cápsula P1; d) cápsula P2; e) cápsula E1.	53
Figura 4.9: Cápsulas de parede fina sujeitas ao torno: a) cápsula de poliestireno alto impacto; b) cápsula de poliestireno cristal; c) cápsula P1; d) cápsula E1.	54

Figura 4.10: Cápsulas de compósito a) P1, b) P2 e c) E1 antes e depois do teste de resistência térmica.	55
Figura 4.11: Cápsulas de compósito a)P1, b)P2 e c)E1 antes e depois do teste de resistência ao álcool.	56
Figura 4.12: Cápsulas estampadas por <i>Hotstamping</i> : a) compósito P1; b) compósito P1 com pigmento; c) PLA/PBAT; d) PLA/PBAT com pigmento; e) compósito E1.	58
Figura 4.13: Cápsulas estampadas por Tampografia: a) compósito P1; b) compósito P1 com pigmento; c) PLA/PBAT; d) PLA/PBAT com pigmento; e) compósito E1.	58

Índice de tabelas

Tabela 1.1: Segmentos de mercado existentes na RARO.	3
Tabela 2.1: Polímeros Biodegradáveis de fonte renovável e petroquímica.	19
Tabela 3.1: Materiais testados.	29
Tabela 4.1: Materiais selecionados para novas cápsulas.	39
Tabela 4.2: Composição dos compósitos com cortiça.	40
Tabela 4.3: Condições de injeção para testar os materiais.	42
Tabela 4.4: Condições de injeção dos corpos de prova para realização de ensaios de caracterização e validação.	44
Tabela 4.5: Resultados tirados da análise de DMA.	49

Nomenclatura

Símbolos:

E' : Módulo elástico (Pa)

K – coeficiente da espessura da parede da peça

m_0 – massa no instante inicial (kg)

m_x – massa no instante x (kg)

P_{inj} – pressão de injeção (bar)

s – espessura da parede da peça (m)

Tan(δ): Amortecimento

t_c – tempo de arrefecimento (s)

T_{ext} : temperatura de extração ($^{\circ}C$)

T_g : Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}C$)

T_{inj} – temperatura de injeção ($^{\circ}C$)

t_{inj} – tempo de injeção (s)

T_{mol} – temperatura do molde ($^{\circ}C$)

α_{ef} – difusividade efectiva ($\mu m^2/s$)

$\chi_{água}$ – Absorção de água (%)

$\chi_{alcohol}$ – Absorção de álcool (%)

Abreviaturas:

A&I: Amorim & Irmãos

ABS: Poli(estireno butadieno acrilonitrilo)

CPC: Cork Polymer Composite

CTCOR: Centro tecnológico da cortiça

DMA: Análise Dinâmica- Mecânica

EtOH: Etanol

GPPS: Poliestireno cristal

HIPS: Poliestireno de alto-impacto

II: Injetora Industrial

MI: Mini Injetora

PA: Poliamida

PAA: Poliarilamida

PBAT: Poli(butileno adipato-co-tereftalato)

PC: Policarbonato

PE: Polietileno

PET: Poli(tereftalato de etileno)

PETG: Poli(tereftalato de etileno glicol)

PLA: Poli(ácido láctico)

PMMA: Poli(metacrilato de metilo)

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PVC: Poli(cloreto de vinilo)

SAN: Poli(estireno acrilonitrilo)

UI: Unidade Industrial

Preâmbulo

A presente dissertação foi realizada no Departamento de Desenvolvimento de Produto, na Amorim & Irmãos S.A., durante o estágio curricular no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química.

Todos os objetivos desta dissertação foram cumpridos:

- Pesquisar, desenvolver e caracterizar materiais de base polimérica para a produção de cápsulas com menor impacto ambiental;
- Pesquisar e caracterizar novos materiais termoplásticos para a produção de cápsulas decorativas de maior valor acrescentado;
- Produzir pré-séries destas cápsulas e validar o novo produto internamente.

Para a concretização dos objetivos mencionados foram estudados materiais, alguns disponíveis no mercado para outras aplicações. Os nomes comerciais e respectivos fornecedores não são referidos na presente dissertação por uma questão de confidencialidade.

Capítulo 1 - Introdução

Este capítulo faz uma breve apresentação da empresa na qual foi realizada esta dissertação.

De seguida aborda o processo produtivo da rolha capsulada e da cápsula e, por último, contextualiza o tema da tese, os seus objetivos e a sua estrutura.

1.1. A empresa

A Corticeira Amorim, S.G.P.S., S.A. é a maior empresa mundial de produtos de cortiça com operações em mais de 100 países. Esta empresa encontra-se organizada em cinco unidades de negócios: matérias-primas; rolhas; revestimentos e aglomerados compósitos e isolamentos.

A presente dissertação foi realizada numa unidade industrial pertencente à unidade de negócios de rolhas – Amorim & Irmãos, S.G.P.S., S.A.. Esta unidade de negócios é o maior produtor e fornecedor de rolhas de cortiça a nível mundial, registando uma produção anual de três mil milhões de unidades das quais 95% são para exportação (Figura 1.1), o que lhe confere 30% da quota de mercado.

O grupo Amorim foi fundado em 1870 com sede em Portugal, tornando-se líder mundial da indústria da cortiça.

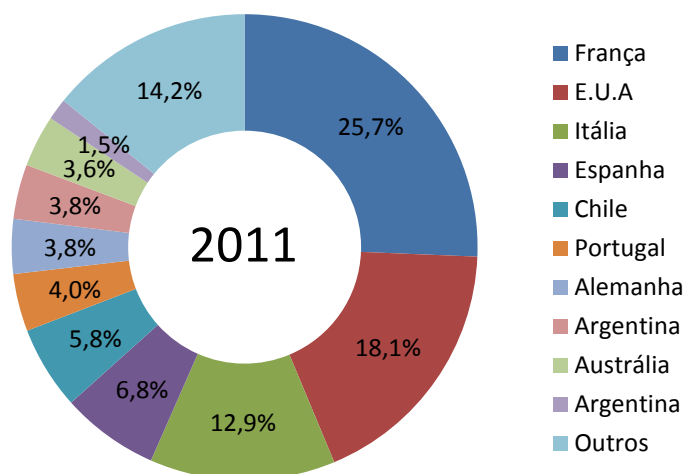


Figura 1.1: Vendas Consolidadas por área geográfica.

A rolha de cortiça é um produto que pode assumir diversas tipologias, dependendo da aplicação final a que se destina e do processo produtivo a que está sujeita a cortiça até à obtenção do produto final [1].

A Amorim & Irmãos produz diversos tipos de rolhas: Natural; Colmatada; Champagne ou Spark®; Twin Top®; Aglomerada ou Neutrocork; Acquamark; Capsulada e Advantec Nature® cuja produção é realizada em diferentes unidades industriais que a A&I possui. As unidades industriais são: Al-Lamas; Amorim Distribuição; Industrial Champcork; RARO; Vasconcelos & Lynck; Portocork; De Sousa e Equipar[1].

O trabalho realizado na presente dissertação foi desenvolvido na Unidade Industrial RARO (UI RARO) situada em Argoncilhe, freguesia pertencente ao Concelho de Santa Maria da Feira.

Esta unidade industrial dedica-se à produção de rolhas capsuladas para vinhos fortificados e bebidas espirituosas e encontra-se em franco crescimento, produzindo atualmente 260 milhões de rolhas capsuladas por ano.

No anexo A encontra-se descrita pormenorizadamente a designação dos vários tipos de rolha e ainda as atividades a que se dedicam as outras unidades industriais que a A&I possui.

1.2. Rolha capsulada

A rolha capsulada (ou *T-Cork*) é uma rolha de cortiça, na qual se encontra uma cápsula no topo. Esta cápsula pode ser produzida com os mais diversos materiais, tais como: madeira, metal, vidro, cerâmica, plástico, etc. Este tipo de rolha é normalmente utilizado em bebidas espirituosas ou em vinhos licorosos. Exemplos de bebidas nas quais é empregue a rolha capsulada são: os Vinhos do Porto, o Moscatel de Setúbal, o Whisky, o Cognac, o Vodka, o Brandy, a Aguardente, entre outros [2, 3].

A rolha capsulada é uma rolha de fácil utilização e reutilização. A reutilização fácil da rolha é um factor importante, pois as bebidas nos quais é normalmente empregue, não são consumidas de uma só vez. As rolhas capsuladas devem cumprir as normas e a legislação em vigor para contacto alimentar nomeadamente AP(2004)2, relativa a rolhas de cortiça e outros materiais e artigos de cortiça destinados a entrar em contacto com alimentos [2].

A rolha Top Series® é a rolha de cortiça natural capsulada exclusiva disponível para quatro segmentos de mercado distintos – Prestige, Elegance, Premium e Classic Value – que se encontram descritos na tabela 1.1 [4].

Tabela 1.1: Segmentos de mercado existentes na RARO [5].

Segmento de mercado	Volume produção (%)	Designação
Prestige	1	A base em cortiça natural é complementada com materiais inovadores e de luxo, assumindo formas ousadas idealizadas de acordo com as tendências atuais de <i>design</i> .
Elegance	20	É composta por diversos materiais como cerâmica, madeira e metal.
Premium	30	As rolhas capsuladas podem ser personalizadas com logótipos, formatos e outros materiais.
Classic	40	São desenhadas de acordo com as especificidades de cada cliente, adaptando-se cores e moldes, beneficiando assim de preços competitivos.

Na figura 1.2, encontram-se exemplos de rolhas capsuladas produzidas na RARO.

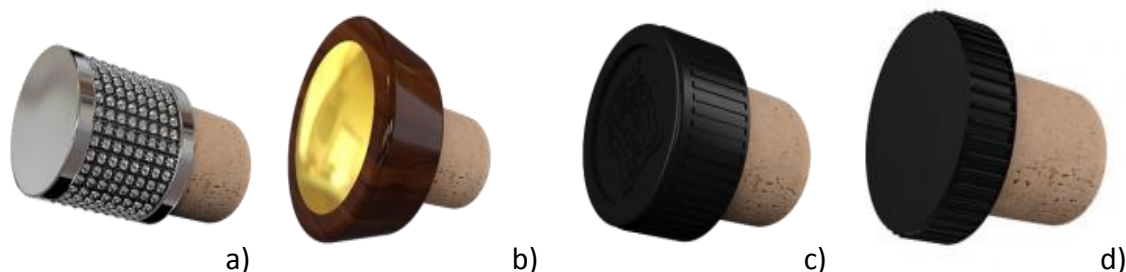


Figura 1.2: Exemplos de rolhas capsuladas produzidas pela RARO: a) Prestige; b) Elegance; c) Premium e d) Classic Value [6].

1.2.1. Processo produtivo da rolha capsulada

A matéria-prima da RARO são rolhas de cortiça naturais ou aglomeradas. Nesta unidade industrial são realizados os tratamentos, revestimentos e os acabamentos necessários à rolha de cortiça, a qual será posteriormente capsulada.

Numa primeira etapa, as rolhas são submetidas a um tratamento para a extração de compostos como o TCA (tricloroanisol) com o objetivo de melhorar o desempenho sensorial e “técnico” das rolhas de cortiça. Neste contexto, entende-se que o desempenho “técnico” se refere ao manuseamento da rolha pelo utilizador final (extração e reinserção) das rolhas capsuladas.

Posteriormente, realiza-se a primeira triagem e separação de rolhas em classes visuais, processo vulgarmente conhecido por “escolha”. Nesta fase, a escolha das várias classes da rolha é realizada de forma automática, através de uma análise óptica da superfície das rolhas.

As rolhas são classificadas, segundo critérios visuais, em: Flor; Extra; Superior; 1ª; 2ª; 3ª; 4ª; 5ª. Após a seleção, realizam-se os acabamentos mecânicos à rolha para a obtenção do calibre final da rolha e para o polimento de um dos topos da rolha o qual pode assumir duas formas diferentes: boleado ou chanfrado. Em seguida, procede-se a um processo de limpeza (remoção de pó) e desinfeção das rolhas com água oxigenada, designada por *lavação*.

Após a *lavação*, as rolhas são colocadas num tambor de secagem. O teor de humidade das rolhas é estabilizado com o objetivo de se obter uma otimização do desempenho da rolha como vedante e inibir, também, a contaminação microbiológica.

As rolhas naturais de classe visual mais baixa são colmatadas. A *colmatagem* é uma operação utilizada para melhorar o aspeto visual e o desempenho técnico. Esta tem como objetivo tapar os poros na superfície das rolhas com a mistura de pó de cortiça, recuperado do sector dos acabamentos mecânicos, e cola de base aquosa.

As rolhas provenientes da *lavação* e *colmatagem*, passam por uma segunda seleção, isto é, uma nova escolha visual, que pode ser electrónica ou manual. Nesta fase, além das rolhas serem separadas por classes, são também eliminadas as rolhas com defeitos.

Em seguida, é realizado um tratamento de superfície na rolha com silicone e ou parafina (sólida ou líquida) para facilitar a inserção e extração da rolha na garrafa e melhorar a vedação.

Finalmente, as rolhas são capsuladas por um processo manual ou por um processo automático nas linhas de capsulagem.

A montante do processo de embalagem, ocorre uma nova seleção e triagem a qual permite rejeitar rolhas capsuladas com defeitos.

As rolhas são então embaladas em sacos e colocadas em caixas de cartão. Nesta fase, o produto encontra-se pronto para ser transportado até ao cliente.

No anexo B, apresenta-se um fluxograma, onde são referenciadas as atividades que a RARO segue para a produção de rolhas capsuladas.

1.3. Produção de cápsulas

As cápsulas utilizadas na produção das rolhas *T-Cork* são desenhadas no departamento de desenvolvimento de produto. Dependendo dos materiais envolvidos, o seu fabrico é realizado em parceria com vários fornecedores da área das madeiras, metalurgia, etc. No caso das cápsulas em plástico, o fabrico é realizado na sua totalidade na Unidade Industrial RARO.

1.3.1. Processo produtivo das cápsulas plásticas

Na produção das cápsulas plásticas é utilizada a tecnologia de moldação por injeção de termoplásticos. Os termoplásticos atualmente utilizados na empresa são o poliestireno cristal (GPPS), o poliestireno de alto impacto (HIPS) e o copolímero estireno butadieno acrilonitrilo (ABS).

O GPPS – poliestireno cristal – é um termoplástico amorfo de uso comum e muito utilizado devido a possuir propriedades como alta transparência, rigidez, estabilidade dimensional, incolor, contudo mais quebradiço. Além de possuir estas propriedades é um material de baixo custo e fácil processamento. O GPPS é geralmente utilizado em embalagens plásticas que requeiram alta transparência [7].

O HIPS – poliestireno de alto impacto – é uma variante do poliestireno cristal misturado com uma borracha sintética butadieno. Esta mistura resulta num material com maior resistência ao impacto do que o poliestireno cristal. Contudo, o HIPS é um material mais opaco, sendo muito utilizado em embalagens de produtos lácteos, como por exemplo copos de iogurtes [7].

O ABS – copolímero estireno butadieno acrilonitrilo – é utilizado na empresa para produzir cápsulas com acabamento metalizado. É um material rígido, leve, com boa resistência ao impacto, de fácil processamento e de baixo custo [7].

Após a injeção das cápsulas é efetuada uma seleção para verificar a existência de defeitos de moldação. Dependendo do *design* definido para um determinado artigo de cápsulas, estas podem ser estampadas ou gravadas a tinta.

Posteriormente à gravação das cápsulas é efetuado novamente um controlo da qualidade para verificação de defeitos do acabamento realizado. Finalmente, as cápsulas são embaladas. Na Figura 1.3, apresenta-se o fluxograma que diz respeito à produção de cápsulas plásticas.

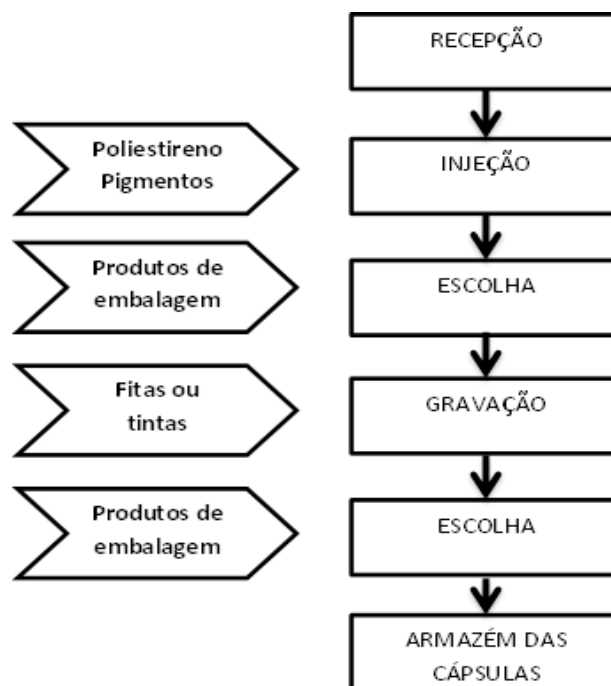


Figura 1.3: Fluxograma correspondente ao processo produtivo das cápsulas plásticas.

1.4. Contextualização

As cápsulas plásticas, além de corresponderem ao maior volume de vendas, são as únicas totalmente produzidas na Amorim & Irmãos. Neste contexto, tornou-se imperativo que a empresa, especializada num produto que é a cortiça, reforçasse as suas competências e conhecimentos na área dos materiais termoplásticos para assim desenvolver e ou pesquisar novos materiais - para além do poliestireno e do ABS - para a produção das cápsulas plásticas.

Duas abordagens foram adotadas para o desenvolvimento de novas soluções para a produção de cápsulas de plástico:

Abordagem 1

Cápsulas com menor impacto ambiental, nomeadamente através do desenvolvimento de compósitos de origem natural e ou biodegradáveis e atrativas do ponto de vista comercial.

Apesar de o poliestireno ter gerado, nos últimos anos, grandes avanços tecnológicos ao nível da fabricação de, por exemplo, embalagens plásticas para o sector

alimentar, acabou por gerar problemas ambientais devido ao facto de ser um material que provem de fonte não renovável (petróleo), induzindo num aumento do nível de resíduos plásticos no meio ambiente, pois este plástico leva anos para se decompor.

Ainda que seja possível reciclá-lo, este processo não é suficiente para a redução da percentagem de resíduos plásticos.

Por outro lado, sendo a cortiça um produto natural, surge também como material de interesse para ser incorporado em materiais plásticos de fontes renováveis para, por exemplo, a concepção de materiais compósitos de origem natural.

Numa outra perspetiva, sendo Portugal líder mundial na produção de cortiça, o aproveitamento e valorização de subprodutos e resíduos provenientes da cortiça, nomeadamente o pó e o granulado de cortiça trazem relevantes benefícios para este sector industrial [8, 9].

Abordagem 2

Cápsulas de plástico de maior valor acrescentado, nomeadamente, através da utilização de materiais alternativos para a concepção de soluções mais decorativas, reforçando a imagem e o *design* das embalagens, neste caso, das garrafas que são utilizadas em bebidas de elevado valor comercial;

Na procura de novas soluções e para que a produção de uma nova cápsula seja viável, vários requisitos devem ser tidos em consideração, tais como: proteção; resistência mecânica, química e térmica; vida útil do produto; preço; viabilidade económica; processamento bem como compatibilidade alimentar [10, 11].

A cápsula deve contribuir de forma positiva para a segurança alimentar. Assim, os materiais utilizados na produção das cápsulas devem cumprir com os seguintes regulamentos:

- **Regulamento (CE) nº 1935/2004** – relativo aos materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos e que revoga as Directivas 80/590/CEE e 89/109/CEE.
- **Regulamento (UE) nº10/2011** – relativo aos materiais e objetos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos;

- **Regulamento (UE) 1282/2011** – altera e retifica o Regulamento (UE) nº10/2011, relativo aos materiais e objetos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos;
- **Regulamento nº 2023/2006** – relativo às boas práticas de fabrico de materiais e objetos destinados a entrar em contacto com os alimentos;
- **FDA Regulation** – U.S. Food and Drug Administration: CFR Title 21 – Food and Drugs [12].

1.5. Objetivos da tese

A presente dissertação visa a concretização dos seguintes objetivos:

- Pesquisar, desenvolver e caracterizar materiais de base polimérica para a produção de cápsulas com menor impacto ambiental, nomeadamente:
 - Polímeros de origem natural e ou biodegradáveis;
 - Compósitos destes polímeros com pó de cortiça.
- Pesquisar e caracterizar novos materiais termoplásticos para a produção de cápsulas decorativas de maior valor acrescentado;
- Produzir pré-séries destas cápsulas e validar o novo produto internamente.

1.6. Estrutura da tese

A presente dissertação está organizada em 5 capítulos:

No Capítulo 1 apresenta-se a empresa e seus processos produtivos assim como a contextualização desta dissertação e os seus objetivos.

O Capítulo 2 consiste numa breve revisão da literatura sobre materiais plásticos, principais termoplásticos utilizados em embalagens e processo de moldação por injeção. Este capítulo considera ainda trabalhos publicados que visam a utilização de polímeros alternativos nomeadamente a utilização de materiais naturais/biodegradáveis e o aproveitamento de resíduos de cortiça nestes materiais. Por fim neste capítulo são inseridos novos materiais para a produção de cápsulas.

Em seguida no Capítulo 3 são apresentados os materiais utilizados e os procedimentos experimentais seguidos, e no Capítulo 4 são apresentados e discutidos os materiais selecionados e os resultados obtidos nos testes experimentais.

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões retiradas ao longo desta dissertação e propostas algumas sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Estado da arte

O presente capítulo faz uma abordagem sobre as embalagens para produtos alimentares, dando ênfase às embalagens constituídas por materiais plásticos, nomeadamente os termoplásticos, referindo quais os que são vulgarmente utilizados no sector da embalagem.

De seguida, referem-se ainda como podem ser processados os materiais termoplásticos utilizados em embalagem, incidindo na moldação por injeção.

É igualmente abordada a pertinência da utilização de materiais de fontes renováveis e biodegradáveis na produção de embalagens plásticas e consequente diminuição dos resíduos plásticos.

Por fim, é realizado o levantamento de novos materiais termoplásticos para a concepção de cápsulas decorativas e de origem natural/biodegradável.

2.1. Materiais plásticos para embalagens alimentares

As embalagens podem ser constituídas por diferentes materiais tais como: o vidro, o metal, o plástico ou o papel [13]. A seleção do tipo de material que vai constituir a embalagem depende de vários factores como por exemplo: o tipo de produto a embalar, os requisitos de proteção, a vida útil de produto, o mercado a que se destina e sobretudo o custo [10, 14]. Por seu turno, os elementos que compõem uma embalagem têm um papel fundamental, não só na conservação do alimento, mas também, na imagem do produto final.

Os polímeros são amplamente utilizados nas embalagens alimentares quer os sintéticos quer os naturais modificados apresentando-se sob diversas formas, desde materiais sólidos flexíveis às fibras e materiais rígidos ou não, aos adesivos, filmes e tintas. Os materiais poliméricos apresentam uma variedade de características, como por exemplo, ser resistentes, duradouros, versáteis, etc. [15-18]. Estes podem ser

classificados em materiais termoplásticos, materiais termofixos (termoendurecíveis) e elastómeros (borrachas) [16, 18].

Os termoplásticos são os mais encontrados no mercado. Estes são materiais capazes de passar por sucessivos ciclos de processamento, sem sofrerem degradações das suas propriedades, sendo possível a sua reciclagem [16, 18, 19].

Os termofixos são materiais rígidos e frágeis. Devido à presença de reticulações na sua estrutura, não fundem quando são aquecidos [16, 18, 19].

Os elastómeros não são fundíveis e têm como principal característica deformarem-se significativamente, quando submetidos a uma carga. A deformação é reversível pelo que o material retoma as dimensões originais ao ser removida a carga [16, 18].

Os materiais poliméricos podem ser misturados com outras substâncias – aditivos – que lhes conferem novas propriedades e comportamentos, sendo possível alterar a cor, a resistência a impactos e calor, elasticidade, entre muitos outros. Existe uma gama variada de aditivos, desde estabilizantes, corantes, plasticizantes, lubrificantes, etc. [20].

No presente estudo, as cápsulas fazem parte da embalagem estando incorporadas no elemento vedante (rolha de cortiça capsulada) para o engarrafamento de bebidas de elevado teor alcoólico. Neste tipo de embalagens a sua principal função, para além da fácil inserção e extração da rolha, é decorativa. Na produção de cápsulas plásticas utilizadas na empresa, utilizam-se termoplásticos comerciais convencionais aos quais são misturados corantes.

Os corantes são pigmentos cuja função é modificar o comprimento de onda refletida ou transmitida por materiais acabados, o que faz com que os materiais adquiram uma nova cor ou aparência [20]. Quando são compostos insolúveis microparticulados e dispersos na matriz polimérica, atuam por espalhamento da luz de um determinado comprimento de onda e produzem objetos coloridos mas opacos. Quando se tratam de compostos orgânicos solúveis na matriz polimérica, atuam por absorção de uma determinada faixa de comprimento de onda de luz e dão origem a produtos coloridos transparentes. É importante salientar que os corantes devem ser compatíveis com o polímero para que sejam estáveis durante o processamento e manuseamento [20].

Na presente dissertação apenas iremos abordar os materiais termoplásticos, dado que são os materiais mais utilizados para a aplicação em questão.

2.1.1. Principais termoplásticos utilizados

Os termoplásticos, a partir de uma dada temperatura, apresentam alta viscosidade pelo que podem ser conformados e moldados e após o seu arrefecimento mantém a forma adquirida durante o processamento. Tal deve-se ao facto de após o seu aquecimento as cadeias macromoleculares dos termoplásticos que se encontram ligadas por forças de van der Waals ou por ligações de hidrogénio são quebradas fundindo o material. Quando o material é arrefecido, as ligações intermoleculares são restabelecidas [15, 16, 21].

Estes materiais podem ser reaquecidos e sofrerem novo ciclo de processamento de forma a obterem novas formas, sem que ocorra alteração significativa das suas propriedades [15, 16, 21].

Alguns exemplos de termoplásticos mais utilizados no sector da embalagem alimentar incluindo vedantes são: o poliestireno (PS), o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poli(cloreto de vinilo) (PVC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET) [13, 21].

O poliestireno é um material de fácil processamento, contudo é sensível a temperaturas muito altas devido ao facto de apresentar baixo ponto de amolecimento. Apresenta também baixa barreira a gases e à gordura. É um material resistente à tração e pouco resistente ao impacto. Este polímero é frequentemente utilizado em embalagens de iogurte, bolos, etc. [22].

O polietileno é um material muito conhecido devido ao seu baixo custo e à sua transparência. Apresenta alta permeabilidade ao oxigénio e é resistente a baixas temperaturas, sendo muito utilizado em filmes e embalagens para carnes e congelados.

O polipropileno possui elevada transparência e brilho, que apresenta boa barreira à humidade e baixa barreira a gases e gordura, tendo uma resistência mecânica variável. Este material é essencialmente utilizado em embalagens de produtos desidratados, bandejas, copos [22].

O poli(cloreto de vinilo) é um material de fácil processamento, alta transparência e brilho. Possui boa barreira a gases, alta resistência a produtos químicos, boa resistência ao impacto, baixa barreira à humidade e baixa resistência térmica. Este material é muito utilizado em embalagens para proteção de carnes e frutas e garrafas.

O poli(tereftalato de etileno) é transparente e possui resistência ao impacto, resistência à tração, boa barreira à gordura e média barreira a gases, sendo muito utilizado em garrafas de água e refrigerantes carbonatados [22].

Os principais processos de transformação de termoplásticos são: a extrusão, injeção, moldação por sopro e moldação por termoformação. Para o caso do material de embalagem em estudo é utilizada a moldação por injeção.

2.1.2. Moldação por injeção

Os plásticos possuem uma característica muito importante que é a sua facilidade de processamento. Normalmente, a escolha do método de processamento baseia-se no tipo de plástico a utilizar.

A moldação por injeção realiza-se numa máquina designada por injetora ou máquina de injeção. Na Figura 2.1 pode-se observar um esquema de uma máquina de injeção.

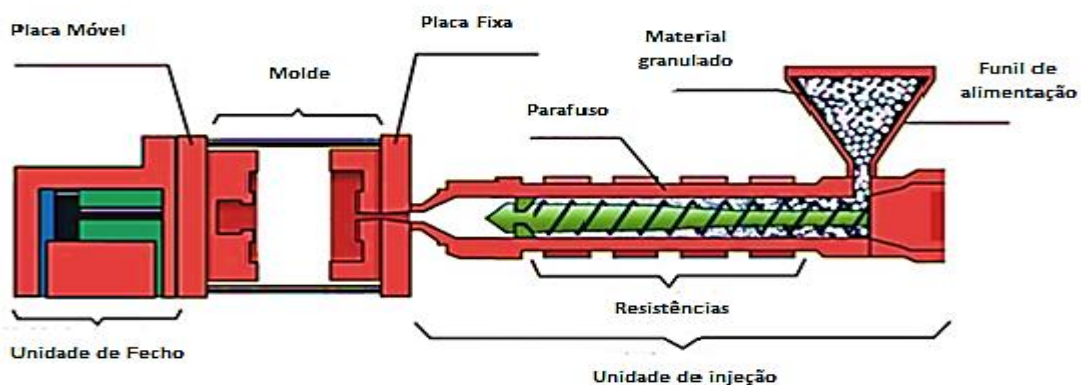


Figura 2.1: Esquema de uma máquina de injeção.

A moldação por injeção consiste em elevar a temperatura do plástico, por aquecimento e sob pressão até à formação de uma massa fundida e uniforme e com viscosidade uniforme. Isto é realizado no interior de um cilindro da unidade de injeção, equipada com um parafuso (ou rosca), que proporciona a plasticização, homogeneização e acumulação do material na sua extremidade [23-25].

O material fundido é injetado, através de vários canais de fluxo, para dentro da cavidade de um molde, preenchendo essa cavidade e assumindo a forma da peça desejada. O molde promove o arrefecimento da peça e permanece fechado até que o plástico solidifique. Finalmente, o molde abre e a peça é extraída [23-25].

O conjunto de todas as etapas da moldação por injeção mencionadas até agora designa-se por ciclo de injeção [26]. A Figura 2.2 apresenta o ciclo de injeção característico deste método de processamento.

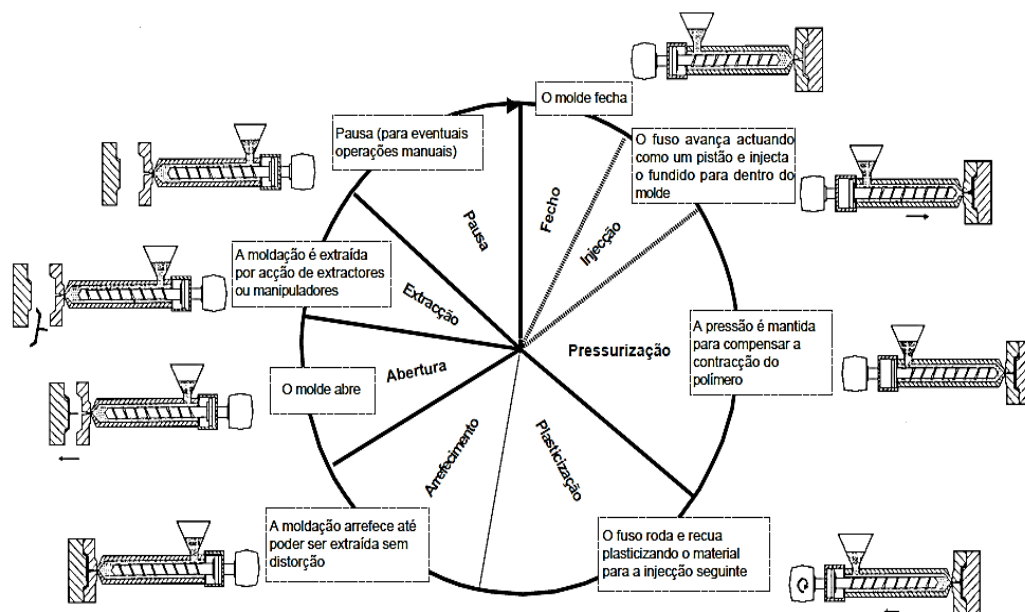


Figura 2.2: Ciclo de injeção, adaptado de [26].

Todas estas etapas do ciclo de injeção são cruciais e devem ser otimizadas para que o tempo de ciclo seja reduzido.

A moldação por injeção oferece a possibilidade de obter peças técnicas com boas características ao nível da estabilidade dimensional, reprodutibilidade (entre outras),

desde que o processamento seja bem realizado. O controlo e otimização dos parâmetros de injeção permitem assegurar a qualidade do produto que se deseja obter. Estes dependem do material plástico a usar e do equipamento. O desenho do molde é igualmente fulcral na obtenção de um produto de boa qualidade e também, para redução do tempo de ciclo de injeção [26].

No ciclo de injeção, a fase de arrefecimento é aquela que consome mais tempo (cerca de 50% do ciclo total). Esta etapa tem uma importância significativa na moldação por injeção, uma vez que afecta a qualidade da peça e a produtividade do processo, pelo que é fundamental no funcionamento do molde [26]. Desta forma, torna-se imprescindível diminuir o tempo de arrefecimento, ou seja, que este seja realizado rapidamente, não comprometendo a qualidade da peça ejetada. O tempo de arrefecimento (ou tempo de residência do material do molde) pode ser calculado pela equação de Wübken:

$$t_c = \frac{s^2}{\pi^2 \alpha_{ef}} \ln \left(k \frac{T_{inj} - T_{mol}}{T_{ext} - T_{mol}} \right) \quad (2.1)$$

Onde, s é a espessura da parede em m, α_{ef} é a difusividade térmica efetiva média em $\mu\text{m}^2/\text{s}$, k é o coeficiente dependente da espessura da peça, T_{inj} é a temperatura de injeção em °C, T_{mol} é a temperatura do molde em °C e T_{ext} é a temperatura de extração da peça em °C [26].

A temperatura do cilindro é o ponto de partida para dar início à plasticização. A temperatura ou o gradiente de temperatura do cilindro recomendada está intimamente relacionada com a temperatura de fusão do termoplástico. O seu valor aparece geralmente na ficha técnica que acompanha a matéria-prima a ser injetada.

A temperatura ao longo do processo de injeção, afecta a pressão, a velocidade de injeção e a viscosidade o que acarreta influências significativas no peso e no grau de tensões internas do produto final pelo que o aumento da temperatura desde a alimentação do material até ao molde deve ser gradual, para que o material não apresente elevada viscosidade e seja possível o completo enchimento do molde [23, 25].

A temperaturas de injeção elevadas, a viscosidade do polímero diminui sendo mais fácil o preenchimento da cavidade, portanto a pressão necessária para fazer o material fluir e preencher a cavidade será menor.

A temperatura do molde influencia o tempo de arrefecimento, a orientação molecular e o grau de cristalinidade do polímero. Se esta temperatura for elevada, o fluxo do fundido será facilitado, as peças terão melhor aspeto superficial e menores tensões internas, pois as moléculas têm tempo para recuperar a deformação sofrida. No caso em que a temperatura do molde é baixa, o fluxo do fundido será dificultado, as peças terão má qualidade e maiores tensões internas mas menores tempos de arrefecimento [23, 25]. No Anexo C encontra-se uma tabela simples com defeitos de moldação mais correntes.

2.2. Materiais Naturais e Biodegradáveis

O consumo de embalagens plásticas tem crescido consideravelmente a nível mundial, o que tem provocado o aumento do número de resíduos com elevado impacto ambiental [27].

Os plásticos petroquímicos foram os principais responsáveis pelo avanço da tecnologia trazendo benefícios para a humanidade. Contudo, a maioria destes plásticos convencionais não é biodegradável, constituindo uma fonte significativa de poluição no meio ambiente, o que acaba por acarretar uma série de outros problemas, como a destruição dos habitats da vida animal [27-29]. No sentido de contribuir para a redução deste problema têm-se procurado alternativas para a produção de cápsulas com polímeros provenientes de fontes renováveis e/ou biodegradáveis, que se apresentam como uma solução do ponto de vista comercial e ambiental. Do que é do conhecimento do autor, não existem atualmente disponíveis no mercado rolhas com cápsulas plásticas produzidas a partir de materiais de origem natural e ou biodegradáveis.

Polímeros biodegradáveis são polímeros que se degradam sobre determinadas condições de temperatura e humidade pela ação de microrganismos, como fungos e bactérias, podendo ser consumidos em poucas semanas ou meses, sob condições favoráveis de biodegradação, dando origem a cadeias mais pequenas de menor peso

molecular. Estes fragmentos são reduzidos a água e dióxido de carbono, sob condições aeróbias, ou a metano e biomassa, sob condições anaeróbias [30, 31].

Os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em naturais e sintéticos.

Os polímeros biodegradáveis naturais podem ser provenientes de fontes renováveis como o milho, celulose, batata, cana-de-açúcar, ou serem sintetizados por bactérias [30, 32]. Este tipo de polímeros por vezes toma a designação de biopolímeros e são uma das principais alternativas aos materiais plásticos derivados do petróleo.

Os polímeros biodegradáveis sintéticos são polímeros provenientes de fontes fósseis ou da mistura entre a biomassa e petróleo. Dentro deste grupo os mais conhecidos são os poliésteres biodegradáveis provenientes da indústria petroquímica, ou seja, polímeros obtidos por síntese de monómeros sintéticos [32, 33].

A biodegradabilidade pode trazer benefícios em aplicações específicas, particularmente no fim de vida de alguns produtos plásticos. Contudo os plásticos biodegradáveis ainda têm uma participação mínima no mercado devido ao facto de estes serem mais caros do que os plásticos de origem petroquímica e por serem menos flexíveis e apresentarem aplicações mais limitadas [31, 34].

A tabela 2.1 ilustra alguns exemplos de polímeros biodegradáveis de origem natural e biodegradável.

Tabela 2.1: Polímeros Biodegradáveis de fonte renovável e petroquímica [32, 33].

Polímeros Biodegradáveis	
Fonte Renovável	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Agropolímeros</u> <p>Polissacarídeos: Amido – Batata, milho, trigo Lenho celulósicos – Madeira, Palha Outros – Pectinas, quitina...</p> <p>Proteínas: Animais – Caseína, soro do leite Vegetais – Zeína, soja, glúten</p> <p>Poli (hidroxialcanoatos) (PHA): Poli(hidroxibutilato) (PHB); Poli(hidroxibutilato-co-valerato) (PHBv)</p> <p>Polilactídeos: Poli(ácido láctico) (PLA)</p>
Fonte Petroquímica	<ul style="list-style-type: none"> • <u>Poliésteres:</u> <p>Poli(caprolactona) (PCL)</p> <p>Poli(esteramidas) (PEA)</p> <p>Copoliésteres alifáticos – ex: Poli(butileno succinato-co-adipato) (PBSA)</p> <p>Copoliésteres aromáticos – ex: Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)</p>

2.3. Valorização dos subprodutos da cortiça

A cortiça tem contribuído em muito para o desenvolvimento da economia portuguesa a vários níveis, sendo que Portugal é o maior produtor de cortiça.

A cortiça é um material de excelência, não só devido ao facto de constituir uma matéria-prima com elevado potencial, possuindo assim um vasto leque de aplicações, como também por ser obtida a partir de fontes renováveis.

A cortiça é uma matéria-prima 100% natural, renovável, leve, elástica, bom isolante térmico, acústico e vibrático, resistente ao desgaste, resistente à combustão, entre outras [1, 35, 36]. Assim, além das tradicionais aplicações da cortiça, como vedantes, têm surgido outras noutros sectores como a indústria automóvel, aeroespacial, acessórios de moda, entre outros [9, 35-37].

Na indústria corticeira é crescente a preocupação da adoção e preservação de um crescimento sustentável procurando-se cada vez mais valorizar os subprodutos e resíduos que resultam da transformação da cortiça, nomeadamente o pó e o granulado de cortiça. É assim que surge a possibilidade de incorporar a cortiça (neste caso, o pó e/o granulado) em materiais poliméricos, dando origem a materiais compósitos com diversas aplicações. Os materiais compósitos resultantes que pretendem combinar as propriedades dos polímeros termoplásticos com as vantagens únicas da cortiça, como o baixo custo, a baixa densidade, a baixa condutividade térmica, a alta resistência ao fogo, tomam o nome de CPCs, Cork Polymer Composite [9, 38-41].

Os CPCs são obtidos através de tecnologias convencionais de fusão, com vista a promover uma melhor e eficaz homogeneização das diferentes fases recorrendo a processos, tais como a extrusão, a moldação por injeção, a termoformação, a moldação por compressão, entre outras. A produção de CPCs tem vindo a crescer e ganhar cada vez mais interesse. Desta forma têm-se concentrado esforços no estudo destes materiais, nomeadamente através do estudo da adesão interfacial, da geometria e arranjo das fibras na matriz polimérica, da metodologia de fabrico e da caracterização do desempenho final do compósito [9, 38-41].

A matriz polimérica (fase contínua do compósito) pode ser formada por polímeros naturais, sintéticos ou reciclados, o que torna o produto final parcialmente ou totalmente biodegradável. O polímero ao qual vai ser adicionada a cortiça, deve ser compatível com esta e a sua temperatura de processamento não deve ser excessiva para que a cortiça não queime.

O aumento dos componentes naturais (cortiça) na matriz polimérica promove características específicas a vários níveis (estético, isolamento e custo). Contudo, quanto maior for a percentagem de cortiça incorporada, mais difícil se torna a adesão entre a

cortiça e o polímero, dando origem a ligações fracas. Isto deve-se ao comportamento hidrofóbico da matriz, o que impede uma boa adesão. Uma solução para este problema é a utilização de substâncias que tenham semelhanças químicas com a cortiça, isto é, um agente aglutinante (compatibilizador) [9, 38, 40-43].

Como quanto maior a quantidade de cortiça, menor a adesão à matriz polimérica, isto compromete as propriedades mecânicas do compósito, o que significa que quanto maior a percentagem de cortiça adicionada ao compósito, menor as propriedades do CPC. Sendo assim, para a obtenção deste tipo de materiais opta-se por utilizar maior percentagem de material polimérico do que cortiça, não comprometendo assim as propriedades mecânicas.

A adição de cortiça além de influenciar na adesão, tem influência noutras propriedades, como é o caso da viscosidade e densidade do material compósito. A cortiça vai influenciar na viscosidade do polímero fundido, o que resulta numa redução da fluidez do material, provocando uma maior dificuldade no processamento do material [38, 40, 41].

Todavia, o interesse na cortiça deve-se ao facto da adição e quantidades de cortiça elevadas diminuir a densidade e rigidez do material devido à densidade reduzida da cortiça, permitindo assim a produção de produtos de baixa densidade.

A qualidade dos CPCs depende assim da percentagem de cortiça adicionada e da seleção do material termoplástico [38, 40, 41].

Após a seleção dos materiais, estes são misturados normalmente por extrusão com vista a obter uma distribuição homogénea da cortiça no seio da matriz polimérica (a uma temperatura nunca superior a 200 °C). Depois de obtidos os *pellets* estes são injetados por moldação por injeção.

2.4. Novos materiais plásticos para cápsulas

Com o intuito de ultrapassar os típicos materiais utilizados em embalagens plásticas surge o interesse da procura de novos materiais com características diferenciadoras e inovadoras para concepção de cápsulas:

- Com elevado valor decorativo;
- De origem natural/biodegradável.

2.4.1. Materiais de elevado valor decorativo

Hoje em dia, é cada vez maior a procura de materiais rentáveis que tenham a capacidade de imitar outros materiais de elevado custo. Os materiais plásticos são cada vez mais a alternativa a esses materiais, como é o caso do metal e do vidro.

Materiais para imitação de metal

Os materiais para a produção de cápsulas que tenham a aparência de metal devem apresentar elevada densidade. Existem dois materiais disponíveis comercialmente passíveis de serem usados para o efeito: compósitos de poliarilamida com reforço de fibra de vidro e compósitos de poliamida com cargas metálicas.

A poliarilamida é um polímero ideal para peças complexas que exigem tanto elevada resistência mecânica como um aspeto agradável ao toque, apresentando uma superfície lisa e fria. É um material de fácil processamento e apresentam densidades até 2 g/cm³. As principais aplicações deste tipo de compósitos são cilindros de embraiagem, cadeiras de escritório, maçanetas exteriores, etc. [44, 45]

Os compósitos de poliamida com cargas metálicas podem apresentar densidade de 2 a 11g/cm³ que se destinam a substituir materiais de alta densidade como o chumbo, alumínio, bronze, tungsténio, cobre, aço, entre outros. Podem ser processados pelos métodos convencionais: moldação por injeção, moldação por compressão e extrusão.

As principais aplicações destes materiais visam o amortecimento de vibrações; a blindagem de radiação.

Materiais para imitação de vidro

Os materiais utilizados em embalagens que imitem vidro têm que ser materiais que apresentem essencialmente alta transparência. Seguem-se exemplos de materiais com esta característica: poli(estireno acrilonitrilo) (SAN), policarbonato (PC), poli(metacrilato de metilo) (PMMA) e o poli(tereftalato de etileno glicol) (PETG) [46].

O SAN é um polímero que possui fácil processamento, boa rigidez, dureza, transparência, resistência química, estabilidade dimensional [18, 47]. É muito utilizado em pratos, copos e talheres.

O PC é transparente, leve, resistente e versátil, de fácil processamento, sensível a produtos químicos [18]. Encontra aplicações como CDs, óculos de sol, janelas, etc.

O PMMA, mais conhecido por vidro acrílico, é leve, resistente, macio [18]. É normalmente utilizado em fibra óptica, lentes de contacto, CDs, entre outros.

O PETG é um material inovador, altamente resistente, transparente, resistente a produtos químicos, de alto brilho, flexibilidade de *design*, facilmente moldável por injeção. Possui características idênticas ao PET, sendo muito utilizado em embalagens de bens de consumo e materiais [48, 49].

2.4.2. Materiais para cápsulas de origem natural/biodegradáveis

Um outro tipo de materiais que tem vindo a receber a atenção dos produtores de cápsulas com características diferenciadoras e inovadoras são os materiais obtidos a partir de fontes renováveis ou que sejam biodegradáveis. Dois exemplos deste tipo de materiais são: o poli(ácido láctico), PLA, e o poli(butileno adipato-co-tereftalato), PBAT.

Poli ácido láctico (PLA)

O poli(ácido láctico) é um poliéster alifático termoplástico biodegradável, incinerável (com uma reduzida emissão de dióxido de carbono na atmosfera) e reciclável [50].

O PLA é sintetizado a partir de monómeros de ácido láctico que resultam da fermentação microbiana de açúcares provenientes de recursos renováveis tais como a beterraba, milho ou arroz, sendo considerado um polímero natural [51, 52]. A sua estrutura é apresentada na Figura 2.3.

Na última década, os principais usos de PLA têm sido limitados a aplicações médicas, tais como suturas, implantes e libertação controlada de fármacos devido ao seu custo elevado, baixa disponibilidade e peso molecular limitado. Entretanto, este polímero tem despertado maior interesse ao nível tecnológico devido às suas aplicações no campo ambiental como plástico biodegradável [53].

O PLA tem surgido como alternativa a alguns polímeros convencionais, como é o caso do polipropileno (PP), do poliestireno (PS), do polietileno (PE) e do poli(tereftalato de etileno) (PET), devido às suas inúmeras e interessantes propriedades tais como: propriedades mecânicas, estabilidade térmica, bom processamento com técnicas de processamento convencionais e baixo impacto ambiental [32, 33, 50, 53-56]. Este polímero é amarelo (podendo ser pigmentado), apresenta baixo grau de contracção, é pouco permeável ao oxigénio, o que prolonga o tempo de vida do produto, etc.[55]. É encontrado em aplicações tais como: copos, talheres, tampas, canetas, frascos e garrafas.

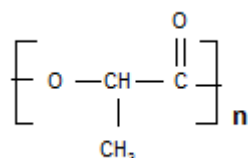


Figura 2.3: Representação da unidade de repetição do PLA.

Poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT)

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) é um copoliéster alifático aromático biodegradável [57]. Este copoliéster é preparado a partir do butano-1,4-diol (22,2 mol%), ácido tereftálico (27,8 mol%) e ácido adípico (50 mol%). A sua estrutura é apresentada na Figura 2.4. Este copolímero veio superar as desvantagens dos materiais alifáticos e combinar as propriedades de materiais usualmente utilizados com a biodegradabilidade. Este material provém do petróleo e é muito usado para modificar o amido termoplástico e outros biopolímeros para formação de misturas poliméricas, pois tem a capacidade de conferir ductilidade, capacidade de processamento e biodegradabilidade [58].

O PBAT é degradado por microrganismos, num prazo de apenas poucas semanas. Isto torna-se possível devido ao facto da estrutura da macromolécula ser simples. As propriedades ecológicas e ecotóxicas foram investigadas e foi concluído que ao nível do ambiente e solo, o PBAT não produz consequências significativas no ambiente [59, 60]. É um material compostável, em conformidade com requisitos de segurança alimentar, resistente a variações de temperatura, flexível, de fácil impressão, resistente ao impacto, entre outras. Encontra-se em aplicações tais como: filmes agrícolas, sacos, sacos de adubo, filmes alimentares [61].

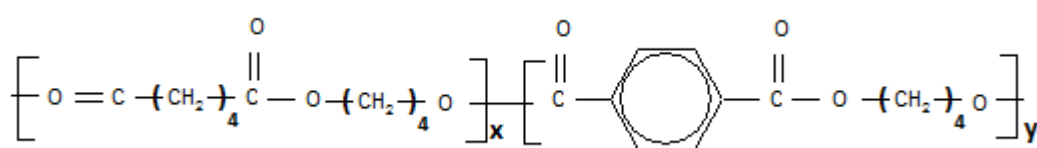


Figura 2.4: Representação da unidade de repetição do PBAT.

Mistura PLA/PBAT

Por vezes os polímeros biodegradáveis possuem algumas limitações que podem limitar a sua aplicação. Através da combinação de dois ou mais polímeros é possível obter uma mistura polimérica com propriedades melhoradas, tais como, a rigidez, a resistência ao impacto a baixas temperaturas, a estabilidade dimensional a altas temperaturas, a

maior resistência a tensão, entre outras. Estas podem igualmente apresentar melhores características para o seu processamento [53].

Como referido acima, o PLA possui excelentes características ao nível ambiental e comercial, podendo substituir polímeros não biodegradáveis provenientes de fontes petroquímicas para aplicações do dia-a-dia, como também para aplicações específicas na medicina e outras áreas. Contudo o PLA, apresenta algumas desvantagens ao nível económico e flexibilidade o que acaba por limitar a sua expansão noutras áreas.

Com a intenção de melhorar algumas das propriedades do PLA surgiu a oportunidade de misturar o PBAT com o PLA num só produto [53, 62]. Sendo PBAT mais flexível que o PLA, este modifica significativamente o comportamento tensão-deformação da mistura. A combinação de PBAT ao PLA permite aumentar a resistência ao impacto, aumentar a temperatura VICAT (temperatura de amolecimento). A presença de PBAT na mistura permite igualmente melhorar o processamento do material [63, 64].

O PLA/PBAT é uma mistura polimérica biodegradável e semi-cristalina.

Capítulo 3 – Metodologia

Este capítulo apresenta a metodologia usada na seleção, caracterização, processamento e validação dos novos materiais para a produção de cápsulas. A Figura 3.1, ilustra um esquema das etapas seguidas ao longo deste estudo.

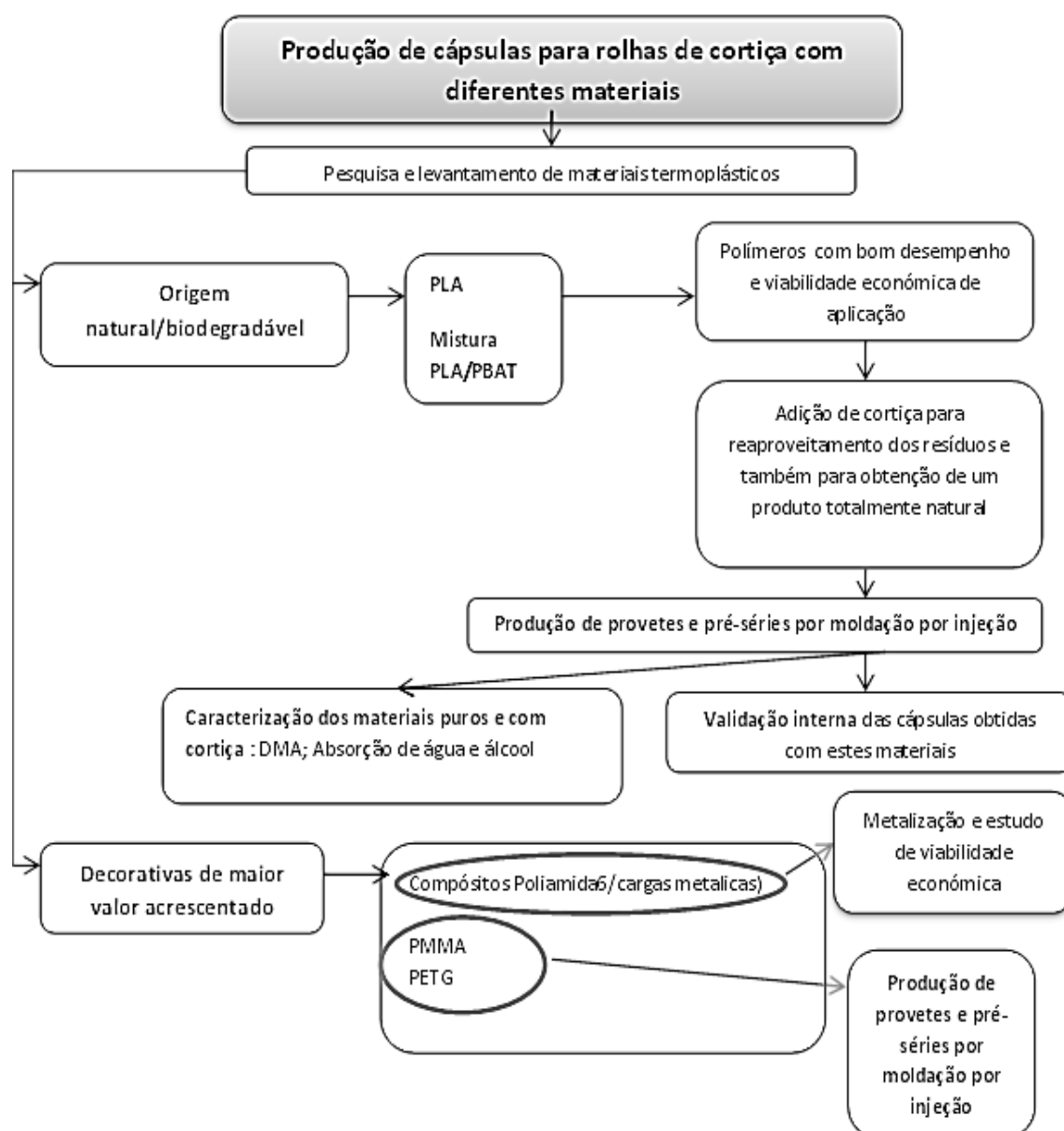


Figura 3.1: Metodologia utilizada neste projeto.

3.1. Pesquisa e levantamento de novos materiais para a produção de cápsulas

Como se pode ver pelo esquema da Figura 3.1, inicialmente foi efetuado um estudo de novos materiais termoplásticos que reunissem um conjunto de características desejadas para produção de cápsulas:

- Decorativas com maior valor acrescentado;
- De origem natural e ou biodegradável;
- De origem natural e/ou biodegradável com incorporação de cortiça.

Para o efeito, contactaram-se vários fornecedores e iniciou-se uma colaboração com a Amorim & Irmãos para a produção de compósitos de base polimérica e cortiça (CPC).

3.2. Materiais testados – Especificações

Após a pesquisa e levantamento de novos materiais termoplásticos para a produção de cápsulas para rolhas *T-Cork*, foram selecionados os seguintes materiais: poliestireno (PS), poli(ácido láctico) (PLA), mistura de poli(ácido láctico) com poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PLA/PBAT), poli(tereftalato de etileno glicol) (PETG), poli(metacrilato de metilo) e compósitos de poliamida com cargas metálicas. Os materiais mencionados foram fornecidos em forma de pellets.

Na tabela 3.1 referem-se os materiais testados.

Tabela 3.1: Materiais testados.

Tipo de material	Materiais utilizados	Dados técnicos constantes
Material de referência	PS Cristal	Anexo D
	PS de alto impacto	
Materiais poliméricos com potencial decorativo	Compósitos PA	
	PETG	
	PMMA	
Materiais poliméricos de origem natural/biodegradável	PLA	
	PLA/PBAT	
Materiais poliméricos de origem natural/biodegradável com incorporação de cortiça para obtenção de CPCs	Compósito: PLA com cortiça	
	Compósito: (PLA/PBAT) com cortiça	

Para além da incorporação de cortiça nos materiais naturais e/ou biodegradáveis, fornecida em forma de grão e pó, foram selecionados e misturados pigmentos para posterior coloração de cápsulas de PLA com cortiça e PLA/PBAT. Todos os pigmentos utilizados foram fornecidos pela A&I e apresentavam-se em forma de granulado. Estes foram utilizados numa percentagem de 2% (w/w).

3.3. Procedimento experimental do processo de moldação por injeção

3.3.1. Projeto e fabrico do molde para a produção de pré-séries

Para a produção das pré-séries foi projetado um molde de uma cavidade com a forma de uma cápsula. Este molde foi projetado para ser utilizado numa mini injetora *Thermo Scientific HAAKE Mini-Jet II* disponível no CICECO, Universidade de Aveiro. Na Figura 3.2 pode observar-se o molde projetado.



Figura 3.2: Molde projetado para injeção dos materiais selecionados.

3.3.2. Ensaio de injeção das pré-séries

Durante o trabalho experimental foi utilizada uma mini injetora, mais propriamente a *Thermo Scientific HAAKE Mini-Jet II*, que se pode observar na Figura 3.3.



Figura 3.3: *Thermo Scientific HAAKE Mini-Jet II*.

A *Thermo Scientific HAAKE Mini-Jet* tem uma aparência muito simples para além disso é de fácil manuseamento permitindo o carregamento simples de pós e granulados no cilindro; remoção fácil e simples do cilindro aquecido; fácil troca de moldes sem o uso de ferramentas. Esta mini injetora para além de permitir usar quantidades de material

muito pequenas permite o processamento de materiais de elevada viscosidade, pois é possível utilizar uma pressão de injeção até 1200 bar.

Além da mini injetora utilizaram-se também máquinas de injeção à escala industrial de 50 e 80 toneladas. Devido à avaria da mini injetora, as máquinas de injeção industriais permitiram não só validar o processamento industrial dos materiais mais promissores, como também testar os materiais para as quais não foi possível usar a mini injetora. A Figura 3.4 mostra um exemplo da máquina de injeção industrial utilizada.



Figura 3.4: Máquina de injeção industrial.

3.3.3. Misturas

As misturas injetadas na mini injetora foram preparadas numa misturadora *Brabender Plastograph EC*. Para mistura dos pigmentos com o PLA e PLA/PBAT e mistura da cortiça com PLA/PBAT foi utilizada uma temperatura de 200 °C, uma velocidade de 50 dm³/min e um tempo de mistura de 10 minutos.

3.4. Procedimento experimental dos ensaios de caracterização

Depois de avaliar o processamento por moldação por injeção e o aspecto visual das pré-séries, utilizaram-se várias técnicas com vista a caracterizar e validar os polímeros de origem natural e ou biodegradáveis, que neste caso foram o PLA e PLA/PBAT e seus compósitos para a aplicação em vista.

3.4.1. Absorção de água e álcool

Os corpos de prova foram imersos em água e também em álcool à temperatura ambiente. Posteriormente, estes eram removidos em intervalos específicos (24 em 24 h).

Os corpos de prova, quando removidos, eram secos com a ajuda de papel absorvente para remoção do excesso de água e álcool presente na superfície destes.

Após serem secos, eram pesados com o objetivo de calcular a percentagem de absorção de água ou álcool que estes tinham absorvido, sendo que esta percentagem é calculada pela seguinte fórmula:

$$\chi = \frac{m_x - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde, m_x corresponde à massa dos corpos de prova no dia x , m_0 corresponde à massa dos corpos de prova no instante inicial e χ corresponde à percentagem de absorção de álcool ou de água [64, 65].

3.4.2. Análise Dinâmica-Mecânica

As propriedades viscoelásticas foram caracterizadas por DMA (Análise Dinâmica-Mecânica) utilizando uma máquina *Tritec 2000 DMA*.

A DMA foi realizada em frequências de 1 a 10 Hz e a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min [50, 57, 64].

As amostras para a análise de DMA foram preparadas através dos corpos de prova obtidos por injeção. A Figura 3.5 mostra a preparação de uma das amostras, PLA/PBAT e na Figura 3.6 podem observar-se as amostras de todos os materiais sujeitos a DMA.

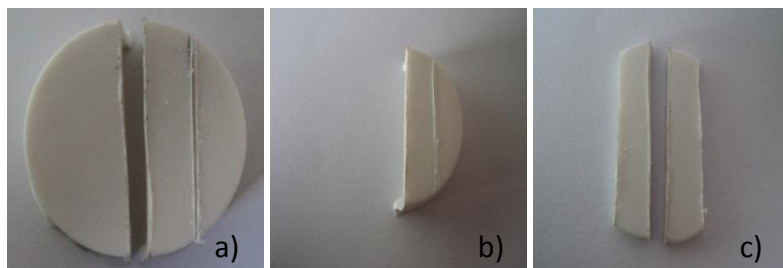


Figura 3.5: Preparação das amostras de PLA/PBAT para DMA: a) divisão do corpo de prova (cápsula); b) divisão de uma das metades para retirar uma amostra; c) amostras de PLA/PBAT obtidas para DMA.

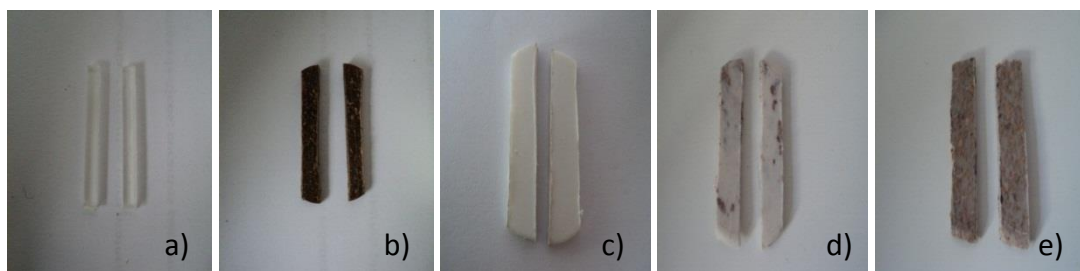


Figura 3.6: Amostras dos materiais virgens PLA e PLA/PBAT e seus compósitos: a) PLA; b) compósito PLA com 10% de cortiça; c) PLA/PBAT; d) compósito PLA/PBAT com 10% de cortiça; e) compósito PLA/PBAT com 25% de cortiça.

3.5. Procedimento experimental dos testes de validação das cápsulas para rolhas T-Cork

Qualquer substância ou elemento incorporado no produto final, neste caso, rolha capsulada, deve ser submetido a um conjunto de ensaios de validação para que a sua utilização seja implementada na empresa. Para que a utilização de cápsulas de PLA e PLA/PBAT com incorporação de cortiça fosse validada procedeu-se a um conjunto de ensaios laboratoriais incluídos no protocolo interno da A&I [10, 66].

3.5.1. Testes de migração

Os ensaios de migração foram realizados no CTCOR (Centro Tecnológico da Cortiça).

O protocolo de ensaio é realizado de acordo com o estipulado no Regulamento da (UE) Nº 10/2011 [67].

Desta forma, as cápsulas foram mergulhadas em 100 ml de solução hidroalcoólica 60% (V/V) durante 10 dias a 40 °C.

O limite de migração global segundo este regulamento é de 60 mg/L [67].

3.5.2. Análise Sensorial

O procedimento analítico desta técnica encontra-se descrito na norma ISO PFR 22308:2005.

Para a realização deste ensaio, foram recolhidas amostras das cápsulas pretendidas (20 capsulas/amostra) e para cada amostra colocaram-se, em frascos de 60 ml, 2 cápsulas por frasco a macerar em água destilada e em EtOH a 12% (V/V) e deixou-se a repousar durante 24 h. Para cada ensaio (água destilada ou etanol) foi realizado um ensaio branco para posterior comparação.

Depois de realizado o procedimento procede-se à análise das amostras através do olfacto para verificar a existência de odores das amostras.

3.5.3. Teste de resistência mecânica

O teste realizado para avaliar a resistência do material quando aplicada uma força de compressão, foi um teste simples utilizando um torno. Colocou-se uma cápsula de cada material num torno, incluindo o poliestireno (cristal e alto impacto) e observou-se a deformação da cápsula com o aumento da compressão. O nível de compressão foi medido pelo número de rotações do manípulo para fechar o torno.

3.5.4. Teste de resistência térmica

As amostras sujeitas ao teste de resistência térmica foram submetidas ao seguinte ciclo térmico: 16 h a 70 °C; 3 h a -20 °C; 5 h a 70 °C.

Após terminar o ciclo térmico as amostras são estabilizadas 2 h à temperatura ambiente. São registadas as alterações visuais ocorridas nas amostras e, em seguida, realiza-se novamente o teste de resistência mecânica, descrito em 3.5.3.

3.5.5. Teste de resistência ao álcool

No teste de resistência ao álcool, as amostras são colocadas em frascos contendo uma solução etanólica 40% (V/V) até ficarem completamente submersas.

De seguida, as amostras são submetidas sucessivamente às seguintes condições: durante 24 h a 5 °C; durante 24 h à temperatura ambiente e durante 24 h a 50 °C. Finalmente, são registadas todas as alterações ao nível do aspeto e realiza-se o teste de resistência mecânica.

3.5.6. Testes de colagem

Os testes de colagem têm como objetivo analisar a eficiência das colas utilizadas para a colagem da rolha à cápsula através do tipo de ruptura sofrida (coesiva da cola, coesiva do substrato, superficial e adesiva). Para a identificação do tipo de ruptura apresentada pelas amostras de cada material coladas a diferentes tipos de rolha (natural, colmatada e neutrocork) utilizaram-se três tipos de cola A, B e C.

Depois de realizadas as colagens e de assegurados os tempos de cura ou reticulação das colas testadas, o plano de colagem é testado utilizando uma “régua de tração” que se encontra ilustrada na Figura 3.7.

A ruptura que se pretende obter é coesiva do substrato. Se ocorrerem os outros tipos de ruptura, significa que a cola não é adequada.

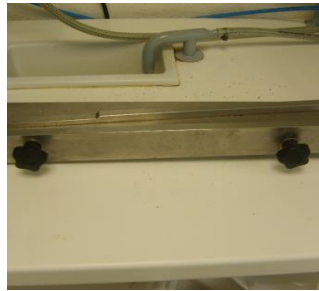


Figura 3.7: Régua de tração para testes de colagem.

3.6. Personalização das cápsulas

No final de produção das cápsulas pode existir uma operação que consiste no acabamento da superfície da cápsula para a sua personalização, conforme o cliente deseja.

A personalização das cápsulas pode ocorrer por dois processos distintos: *Hot Stamping* e Tampografia (ou estampagem). Estes dois processos marcam a cápsula na parte superior ou lateral, com um desenho ou com o próprio nome/marca que o cliente deseja. No primeiro processo a cápsula é marcada com fita e no segundo processo a cápsula é marcada com tinta.

Nas cápsulas naturais e biodegradáveis desenvolvidas, foram realizados ensaios de Tampografia e *Hot Stamping*, utilizando máquinas disponíveis na empresa e ilustradas na Figura 3.8.



Figura 3.8: Máquinas utilizadas para personalização das cápsulas: *HotStamping* e Tampografia, respectivamente.

Capítulo 4 – Análise e discussão dos resultados

O presente capítulo apresenta e analisa os resultados obtidos seguindo a metodologia descrita do capítulo 3, no que diz respeito a:

- Estudo e produção à escala laboratorial e industrial de pré-séries dos materiais selecionados utilizando a moldação por injeção;
- Caracterização e validação alimentar das cápsulas obtidas com os materiais poliméricos de origem natural e ou biodegradáveis pesquisados com incorporação de cortiça (CPC) e sua comparação.
 - Validação interna das pré-séries produzidas;
 - Personalização das cápsulas obtidas por *Hot Stamping* e Tampografia.

4.1. Seleção de materiais

Numa fase inicial procedeu-se à seleção dos materiais a utilizar. Com base no levantamento bibliográfico exposto no capítulo 2 e na informação fornecida pelos fornecedores construiu-se o diagrama de causa-efeito ilustrado na Figura 4.1, que retrata as causas principais que influenciam o processo de validação dos materiais para a produção de cápsulas.

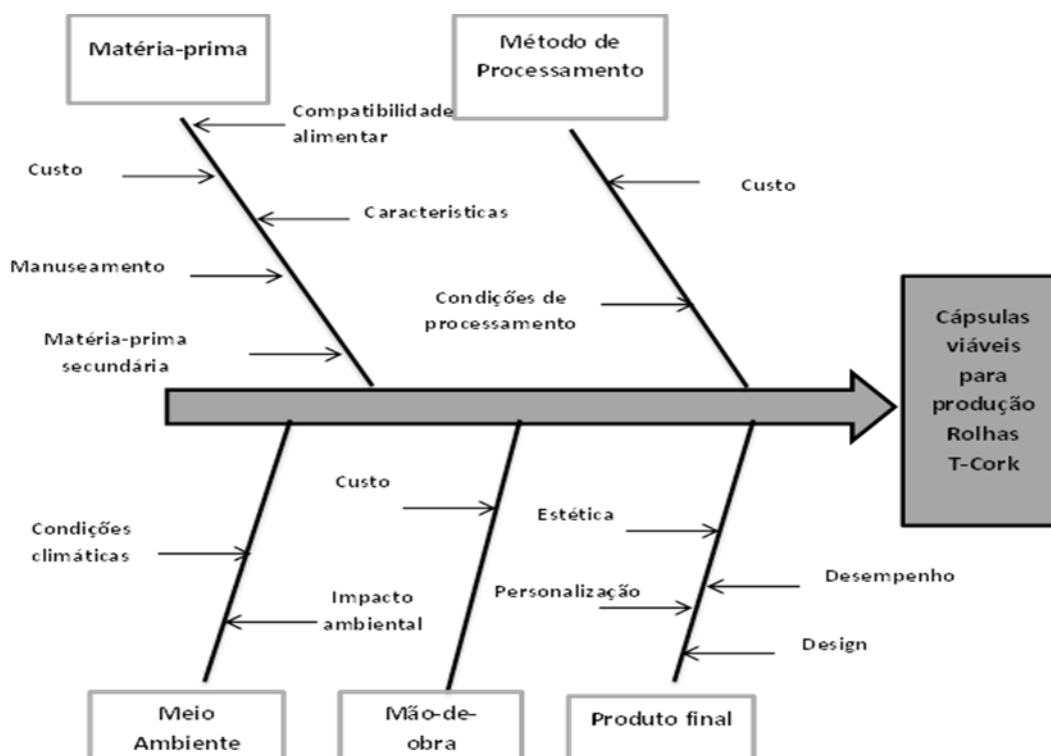


Figura 4.1: Diagrama de causa-efeito para obtenção de cápsulas viáveis para rolhas T-Cork.

Na tabela 4.1 encontram-se listados os materiais seleccionados com potencial para a produção de cápsulas com *design* diferenciador e de maior valor acrescentado e os materiais naturais e biodegradáveis com menor impacto ambiental, que foram o foco deste trabalho.

Tabela 4.1: Materiais selecionados para novas cápsulas.

Objetivo	Característica diferenciadora	Material	Preço (€/Kg)
Menor impacto ambiental	Origem natural/biodegradável	PLA	2,80
		PLA/PBAT	3 – 4
Valor decorativo	Substituição de metal (elevada densidade)	Compósito Poliamida/cargas metálicas	10 – 20*
	Substituição de vidro (material translúcido)	PMMA (acrílico)	2,85
		PETG	3,80

*o preço dos compósitos de poliamida/cargas metálicas depende do tipo de carga que os constituem

Materiais de elevado valor decorativo

No caso dos materiais de elevado valor decorativo, nos quais a característica diferenciadora era a imitação de metal, foi preferível a escolha dos compósitos de poliamida (PA) com cargas metálicas do que os compósitos de poliarilamida. A razão da escolha deveu-se essencialmente ao facto de que com compósitos de PA com cargas metálicas conseguem-se densidades mais elevadas. Este material permite ainda um toque mais frio parecendo-se mais ao metal. Para estes novos materiais foi importante realizar um estudo de viabilidade económica da sua aplicação, bem como realizar ensaios de metalização, para posterior comparação com as cápsulas fabricadas em metal (ZAMAC) ou em poli(estireno butadieno acrilonitrilo) (ABS) metalizado.

O preço por quilo deste novo material compósito é cerca de quatro vezes superior ao preço do ABS. No entanto, considerando que para produzir uma cápsula em ABS metalizada, com inserção de um peso no seu interior são necessárias duas operações de injeção, uma operação de montagem e inserção de um peso, o preço final da peça de ABS metalizada é comparável ao preço de uma peça produzida numa só etapa, por moldação por injeção, com este novo compósito.

Os ensaios de metalização destes compósitos foram realizados numa empresa especializada em acabamentos de plásticos e verificou-se que o material compósito é adequado para metalização. No anexo E podem observar-se provetes deste tipo de compósito com e sem metalização.

Relativamente aos materiais plásticos para substituição do vidro, foram selecionados o poli(tereftalato de etileno glicol), PETG, e o poli(metacrilato de metilo), PMMA (ou acrílico). Estes materiais são utilizados por exemplo em embalagens de luxo (por exemplo: cosmética) e possuem ainda elevada resistência ao risco. A escolha do PMMA em vez de policarbonato (PC) ou de poli(estireno acrilonitrilo) (SAN) deveu-se ao facto do PMMA não exigir tratamento superficial como exige o PC e apresentar elevada transparência comparativamente ao SAN que tem tendência a apresentar-se menos translúcido.

Com todos os materiais selecionados, excepto com os compósitos de poliamida com cargas metálicas, foram produzidas pré-séries à escala industrial. No Anexo E podem observar-se imagens de cápsulas obtidas com estes materiais.

Materiais de origem natural/biodegradável

Os materiais de origem natural/biodegradável, PLA e PLA/PBAT, foram misturados com cortiça para obtenção dos compósitos P1, P2, E1 e E2. A composição destes compósitos encontra-se listada na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Composição dos compósitos com cortiça.

Compósito (CPC)	Composição (W/W) %
P1	(90/10) PLA/grão de cortiça
P2	(75/25) PLA/pó de cortiça
E1	(90/10) (PLA/PBAT) /grão de cortiça
E2	(75/25) (PLA/PBAT) / grão de cortiça

4.2. Produção de pré-séries

Para a realização dos ensaios de injeção na mini injetora, foi projetado um molde com as dimensões específicas para este equipamento e no qual a cavidade tinha o formato de uma cápsula.

No início da utilização da injetora o primeiro material a ser utilizado foi o poliestireno (PS). Este material apenas foi utilizado como material de referência para posterior comparação com os novos materiais selecionados e testados. Utilizaram-se dois tipos de poliestireno, cristal e de alto-impacto, que foram fornecidos pela própria empresa. O processamento dos diferentes materiais foi testado a diferentes condições de injeção com o objetivo de identificar as condições de injeção ideais para a obtenção de um corpo de prova com as características desejadas e sem defeitos.

Como ponto de partida, utilizaram-se as condições de processamento indicadas pelo fornecedor e respectivas fichas técnicas (para o caso dos materiais virgens), Anexo D.

Quanto aos compósitos com cortiça, as temperaturas de injeção utilizadas foram semelhantes às temperaturas de injeção dos materiais virgens. Na tabela 4.3 apresentam-se as condições de injeção utilizadas para testar os vários materiais.

Tabela 4.3: Condições de injeção para testar os materiais.

Materiais/ compósitos	T _{inj} (°C)	T _{mol} (°C)	P _{inj} (bar)	t _{inj} (s)	Pós Pressão (bar)	tpós- pressão (s)	Tipo de injetora
PS (GPPS e HIPS)	180 – 230	20 – 60	400	10	200	5	MI
PLA	200 – 215	25 – 30	400 – 500	5 – 15	200	5	MI e II
P1 _____	200 – 215	25 – 55	400 – 450	5 – 15	200	5	MI e II
P2							
PLA/PBAT	170 – 215	25 – 30	180 – 300	15 – 25	200	5	MI e II
E1 _____	170 – 200	25 – 30	180 – 300	25	200	5	II
E2							
PETG	225 – 235	25 – 50	350 – 450	25 – 30	200	5	II
PMMA	220 – 260	60 – 90	350 – 450	25 – 30	200	5	II

MI – Mini-injetora

II – Injetora industrial

Sempre que se obtinham cápsulas com defeito, estes foram corrigidos de acordo com a tabela C.1 (Anexo C). Esta tabela reporta os defeitos mais frequentes na produção de cápsulas e foi compilada na presente dissertação, recorrendo à literatura disponível nesta área.

Materiais de maior valor decorativo

Quanto à injeção do PETG e do PMMA, pode-se verificar que estes apresentaram boa injetabilidade e facilidade de processamento. Contudo, a aparência final das cápsulas produzidas com PMMA foi superior à das cápsulas produzidas com PETG pois apresentavam maior transparência do que as cápsulas preparadas com PETG. Este efeito poderá dever-se ao facto do PETG ter sido injetado sem que se tivesse feito desumidificação prévia, enquanto o PMMA foi seco durante aproximadamente 2 h a 98 °C. De todo o modo, seria expectável que o PMMA desse origem a cápsulas de elevada transparência dado tratar-se de um polímero amorfo.

Todavia, no caso do PETG, apesar de ser referido na literatura que quando é submetido às condições normais de processamento presentes na tabela 4.3, este material não cristaliza, noutras condições poderá obter alguma cristalinidade [49]. No entanto, essa possibilidade não foi estudada no presente trabalho.

Materiais de origem natural/biodegradável

Comparando a injeção de PLA/PBAT com PLA, verificou-se que a mistura é de mais fácil processamento já que o PBAT aumenta o índice de fluidez.

Quanto à injeção destes materiais com cortiça (compósitos P1, P2, E1 e E2) constatou-se que os materiais virgens são mais fáceis de processar do que os seus compósitos. Isto deve-se ao facto da incorporação de cortiça no material polimérico aumentar a viscosidade do polímero fundido e conseqüentemente diminuir o seu índice de fluidez.

Relativamente aos compósitos à base de PLA, P1 e P2, verificou-se que o último devido ao maior teor em cortiça (25% W/W) foi muito difícil de processar. O difícil processamento deste compósito poderá não só dever-se ao facto deste conter maior quantidade em cortiça, mas também ao facto de a cortiça ser em forma de pó e não grão como acontece no compósito P1, pois quanto menor o tamanho do grão maior a área superficial portanto mais relevantes são os problemas de adesão interfacial.

O compósito P1 foi injetado com e sem uma etapa prévia de desumidificação (4 h a 60 °C) para comparar as diferenças obtidas e a influência que a desumidificação tem na aparência do produto final. Constatou-se que as cápsulas P1 com uma etapa prévia de desumidificação apresentaram uma superfície mais brilhante do que as cápsulas de compósito P1 sem desumidificação que apresentavam uma superfície mais baça, o que poderá dever-se à presença de humidade no material.

Após a injeção dos vários materiais avaliou-se visualmente o seu aspeto final e selecionaram-se aqueles que se pretendia misturar com pigmentos. Os materiais que se misturaram com pigmento foram o PLA com grão de cortiça (P1) e PLA/PBAT virgem.

Para injetar os materiais com pigmento na mini injetora procedeu-se à sua mistura utilizando a misturadora *Brabender Plastograph EC*, a uma temperatura de 200 °C, velocidade de 50 dm³/min e um tempo de mistura de 10 minutos. A adição de pigmentos aos materiais não influenciou o seu processamento e as condições de processamento utilizadas foram as mesmas. As cápsulas obtidas com os pigmentos cumpriram com os objetivos pretendidos, dado que apresentaram boa dispersão dos pigmentos utilizados. No anexo E podem observar-se as cápsulas obtidas com os diferentes materiais.

Após a produção de pré-séries e apenas para os materiais de origem natural/biodegradável, foram preparados corpos de prova por moldação por injeção para a realização de ensaios de caracterização. A tabela 4.4 apresenta as condições de injeção utilizadas para cada material.

Tabela 4.4: Condições de injeção dos corpos de prova para realização de ensaios de caracterização e validação.

Materiais/compósitos	T_{inj} (°C)	T_{mol} (°C)	P_{inj} (bar)	t_{inj} (s)	Pós- pressão (bar)	tpós- pressão (s)
PLA	210	30	350	15	200	5
Compósito P1	205	30	350	20	200	5
PLA/PBAT	215	30	180	25	200	5
Compósito E1 e E2	170	50	300	25	200	5

4.3. Ensaios de caracterização das cápsulas naturais/biodegradáveis e respectivos compósitos

Em seguida, encontram-se os resultados obtidos nos ensaios de caracterização realizados com os materiais naturais/biodegradáveis e respectivos compósitos: PLA e PLA/PBAT, e os mesmos com 10% (W/W) de grão de cortiça (compósitos P1 e E1) e PLA/PBAT com 25% (W/W) de cortiça.

4.3.1. Absorção de água e de álcool

O teste de absorção à água demonstrou ser útil para comparar os vários materiais seleccionados, uma vez que o teor de água no material tem influência sobretudo nas suas propriedades mecânicas.

Os resultados do teste de absorção à água estão presentes na Figura 4.2.

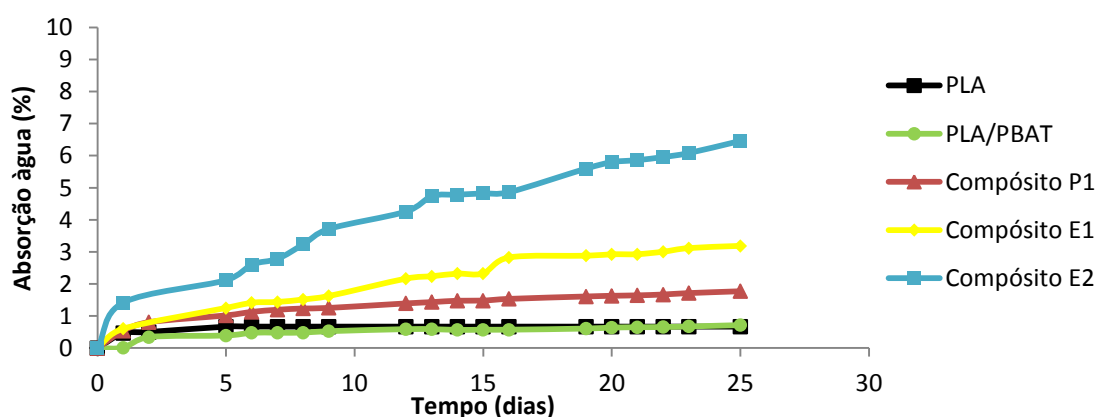


Figura 4.2: Resultados da absorção de água ($\chi_{\text{água}}$) para PLA, PLA/PBAT e seus compósitos.

Relativamente, aos materiais virgens, PLA e PLA/PBAT, verifica-se que a mistura absorve maior percentagem de água comparada ao PLA. A percentagem de absorção de água pelo PLA aumentou nos primeiros 5 dias até uma percentagem menor que 1%. Após esse período a percentagem de absorção de água pelo PLA estabilizou, manteve-se constante.

A mistura PLA/PBAT, dentro do período determinado, não atingiu o equilíbrio, aumentando sempre a sua percentagem de absorção de água. Contudo, ambos apresentaram percentagem de absorção de água bastante baixa, inferiores a 1%.

No que diz respeito à absorção de água pelos compósitos (CPCs), isto é PLA e PLA/PBAT com adição de cortiça, verifica-se que estes absorvem água numa maior percentagem. O facto destes compósitos absorverem água em maior percentagem tem a ver com o facto de a cortiça conter alguns componentes com grupos funcionais muito polares que podem interatuar com a água [68].

Comparando os compósitos de PLA/PBAT e PLA com 10% (W/W) de grão de cortiça (E1 e P1, respectivamente) verifica-se que o compósito E1 absorve maior quantidade de água do que o compósito PLA com cortiça (P1), o que se deve ao facto da mistura conter PBAT, pois misturas que contenham PBAT absorvem maior percentagem de água e levam mais tempo a atingir o equilíbrio, devido ao facto de o PBAT possui menor cristalinidade [64].

Para analisar a influência da percentagem de cortiça adicionada nos compósitos quanto ao nível da absorção, compararam-se os compósitos de PLA/PBAT com 10% (W/W) e 25% (W/W) de grão de cortiça (E1 e E2, respectivamente).

Nesta análise verificou-se que comparando a mistura PLA/PBAT com 10% (W/W) de cortiça e 25% (W/W) de cortiça, uma maior percentagem adicionada de cortiça reflete-se num aumento de percentagem de absorção do compósito com PLA/PBAT com 25% (W/W) de cortiça.

Uma vez que este tipo de cápsula se destina a embalagens de bebidas de elevado teor alcoólico, foi importante quantificar e analisar o efeito da absorção de álcool pelos materiais poliméricos e respectivos compósitos. Na Figura 4.3 encontram-se os resultados obtidos para absorção ao álcool.

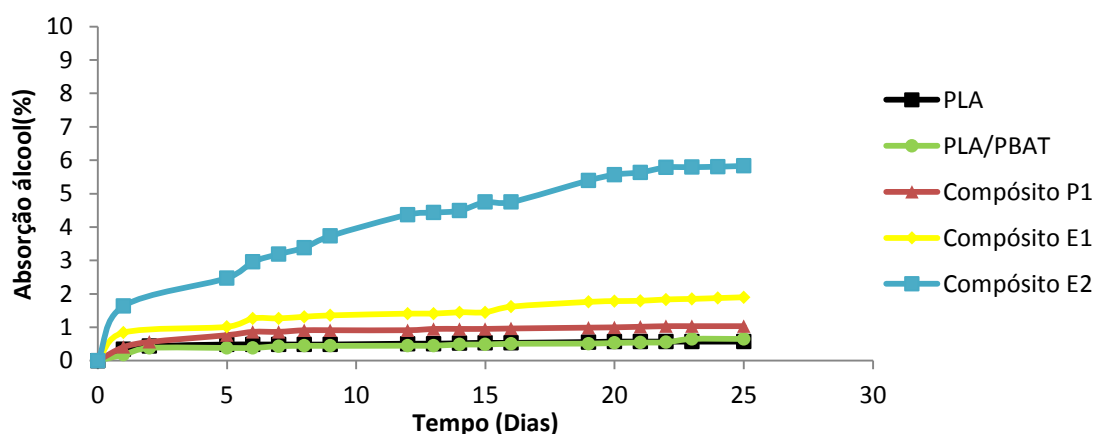


Figura 4.3: Resultados da absorção de álcool (χ_{alcoo}) para PLA e PLA/PBAT e seus compósitos.

Como se pode observar na Figura 4.3 os resultados obtidos nos testes de absorção ao álcool foram semelhantes aos obtidos nos testes de absorção à água, embora atingindo-se valores de absorção menores.

O PLA virgem e o respectivo compósito P1 atingiram o equilíbrio aos 0,57% e 1,03%, respectivamente. No que diz respeito à mistura PLA/PBAT, esta mostrou maior percentagem de absorção do que o PLA e os seus compósitos apresentaram maior percentagem de absorção de álcool do que o compósito P1. A maior percentagem de álcool pelos compósitos poderá ter a ver com a remoção dos componentes extractáveis da cortiça, o que também conduz a que o equilíbrio por parte destes leve mais tempo a atingir. O compósito E2 absorve maior teor de álcool relativamente ao compósito E1, o que poderá estar relacionado com a distribuição das partículas na matriz polimérica.

4.3.2. Análise Dinâmica-Mecânica

A análise dinâmica-mecânica consiste na aplicação de uma tensão ou deformação sinusoidal sobre um material e medição da deformação sofrida por este, variando a frequência e/ou a temperatura.

Na presente dissertação, a DMA foi utilizada para medição e comparação das temperaturas de transição vítrea (T_g) dos materiais naturais/biodegradáveis virgens, PLA e mistura PLA/PBAT, e comparação desses com o apresentado pelos materiais a que se adicionou cortiça. Para tal, num dos materiais virgens, PLA/PBAT, adicionou-se duas percentagens diferentes de cortiça para observar a influência da quantidade desta. É importante salientar que além da análise da T_g , observou-se também o módulo elástico (E'). Nas Figuras 4.4 e 4.5 apresentam-se os resultados obtidos da análise DMA para o PLA, mistura PLA/PBAT e respectivos compósitos.

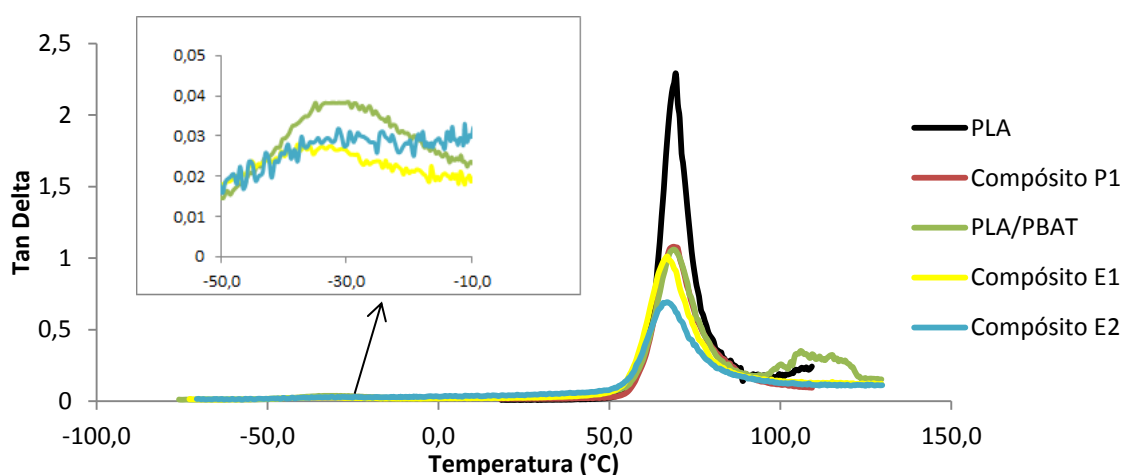


Figura 4.4: Tan δ do PLA e da mistura (PLA/PBAT) e respectivos compósitos.

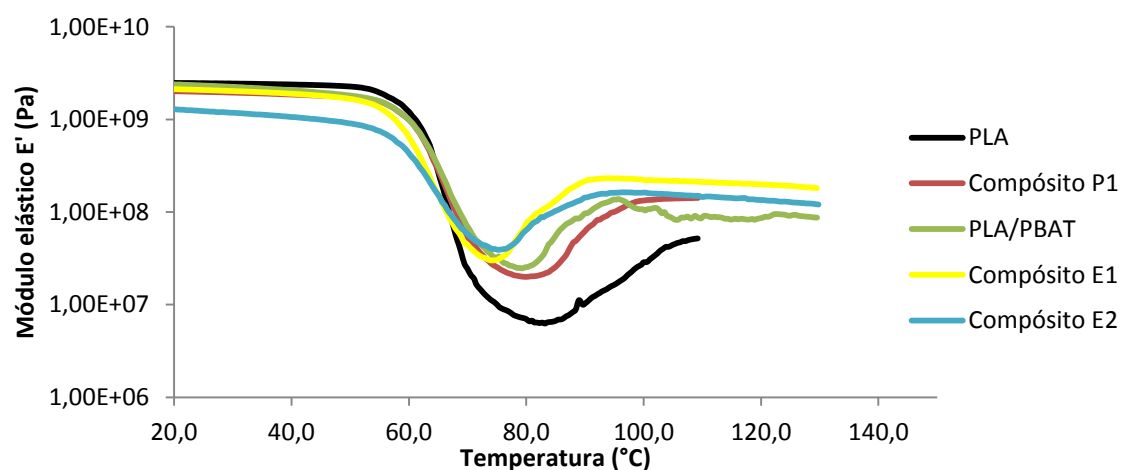


Figura 4.5: Módulo elástico E' do PLA e PLA/PBAT e dos seus compósitos.

Após a análise dos resultados obtidos pela análise DMA determinou-se a T_g para os vários materiais, através do máximo obtido para a tangente de delta ($\tan\delta$), factor de amortecimento.

Através da análise da Figura 4.4, retiraram-se os valores das temperaturas de transição vítreas para todos os materiais, que se encontram na tabela 4.5:

Tabela 4.5: Resultados tirados da análise de DMA.

Materiais	Tg(°C)	
	PLA	PBAT
PLA	69,5	
Compósito P1	68,8	
PLA/PBAT	68,7	-29,6
Compósito E1	67	-37,8
Compósito E2	66,5	

Os valores obtidos para as Tg diferiram pouco entre si. Contudo, verificou-se que o valor obtido para o PLA foi mais elevado do que o valor obtido para a mistura PLA/PBAT. O decréscimo no valor da Tg do PLA na mistura PLA/PBAT deve-se ao facto deste material conter PBAT, pois a adição de PBAT ao PLA diminui a sua Tg [64].

Ainda nesta figura é possível a observação dos picos correspondentes à Tg do PBAT, nos resultados de DMA obtidos para a mistura PLA/PBAT e compósito E1 (embora a determinação da Tg neste compósito já seja um pouco dificultada). Por esse motivo foi necessário realizar uma ampliação pois a área dos picos correspondentes a estas Tg são muito pequenos em relação aos picos correspondentes para a Tg do PLA nestes mesmos materiais. Estes resultados indicam que a mistura PLA/PBAT contém maior percentagem de PLA na sua composição.

Relativamente aos materiais com 10% (W/W) de adição de cortiça verificou-se que estes apresentavam uma Tg ligeiramente mais baixa que os seus materiais virgens, pelo que pequenas percentagens de cortiça não afectam de forma apreciável a mobilidade das cadeias poliméricas da matriz. Contudo, comparando os dois compósitos de PLA/PBAT, ou seja, E1 e E2, verifica-se que o que contém maior percentagem de cortiça apresenta uma Tg menor.

Na análise dos resultados para o módulo elástico, que é uma medida da energia armazenada e recuperada numa deformação cíclica, verificou-se também (para uma mesma faixa de temperaturas seleccionada) que o PLA era o material que apresentava maior valor de módulo elástico, seguindo-se a mistura PLA/PBAT.

O maior valor de módulo elástico para o PLA justifica-se com o facto de o PLA/PBAT ser uma mistura, pois a adição de PBAT ao PLA diminui o seu módulo elástico, fazendo com que este material se torne menos rígido e frágil resultando num material mais flexível e dúctil, devido à maior flexibilidade do PBAT.

Quanto aos materiais com adição de cortiça estes apresentaram módulo elástico menor do que os materiais virgens correspondentes, o que indica que a incorporação de cortiça influencia as propriedades mecânicas dos materiais.

4.4. Testes de validação para a aprovação das cápsulas naturais/biodegradáveis

Os testes de validação foram necessários para aprovação das cápsulas naturais/biodegradáveis com cortiça. Com base nos resultados obtidos nos ensaios de injeção e técnicas de caracterização realizadas anteriormente selecionaram-se as cápsulas pretendidas para validação. Estas foram as cápsulas constituídas por compósito P1 e compósito E1. Além de serem estas as cápsulas pretendidas para validação, realizou-se também a validação das cápsulas constituídas pelo compósito P2, onde apenas se realizaram ensaios de injeção.

A validação para aprovação de cápsulas requer a realização de testes de: migração, resistência mecânica, térmica, química (teste de resistência ao álcool) e à colagem que são discutidos a seguir.

4.4.1. Testes de migração

A cápsula é usada como vedante secundário (a rolha é o vedante primário) mas estando em contacto direto com a rolha de cortiça poderá ocorrer um contacto fortuito ou indireto com o produto alimentar. Os ensaios de migração têm como objetivo determinar a quantidade de substâncias que migram da cápsula para o alimento em determinadas condições que permitem simular as condições de utilização mais desfavoráveis do material plástico [10]. Podem ser realizados ensaios de migração global

ou específica. Neste caso, foi realizado um ensaio de migração global, que quantifica a totalidade dos contaminantes que migram da cápsula para o alimento.

Na figura 4.6 podemos observar os resultados obtidos nos ensaios de migração global para os compósitos em estudo e assim comparar com o limite de migração global.

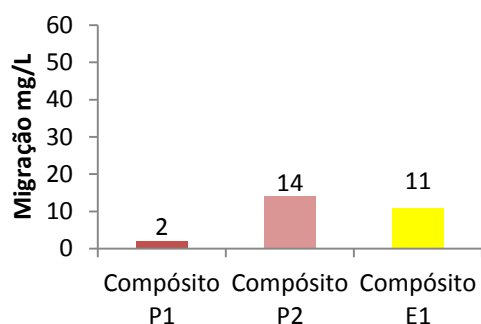


Figura 4.6: Resultados de migração dos compósitos P1,P2 e E1.

Os resultados para as cápsulas de PLA com cortiça, compósitos P1 e P2, foram de 2,0 mg/L e 14,0 mg/L, respectivamente. Já as cápsulas de PLA/PBAT com cortiça (compósito E1) apresentaram um valor de migração global de 11 mg/L.

Perante estes resultados verifica-se que as cápsulas preparadas com todos os compósitos apresentam valores muito inferiores ao limite de migração global (60mg/L), contudo os valores diferem significativamente uns dos outros. Para melhor análise dos valores de migração global obtidos teria que se analisar o erro absoluto associado.

As cápsulas preparadas com os compósitos P1 e P2 diferiram muito nos seus resultados de migração, o que pode ser devido ao facto da composição de cada uma das produções diferirem muito entre si, pois as cápsulas de compósito P1 possuem apenas 10% (W/W) de grão de cortiça, enquanto as cápsulas de compósito P2 possuem 25% (W/W) de pó de cortiça.

Relativamente às cápsulas preparadas com o compósito E1, apresentaram resultado mais elevado do que as cápsulas de compósito P1. Assim, os resultados obtidos mostram melhores resultados para o compósito P1 que é o que se afasta mais do limite de migração global.

4.4.2. Análise sensorial

A análise sensorial constitui um dos principais procedimentos da qualidade de produtos de cortiça. Esta análise consiste em examinar as propriedades organolépticas de um produto através dos sentidos, neste caso, o olfacto. A análise sensorial contribui para o desenvolvimento, otimização e garantia de qualidade da rolha de cortiça como vedante.

Apesar de a cápsula não estar em contacto direto com a bebida, o estudo da influência sensorial deste elemento na bebida é relevante, sendo que deverá ser o mais inócuo possível. Na Figura 4.7 apresentam-se os resultados relativos à análise sensorial em água destilada e em etanol (12%V/V).

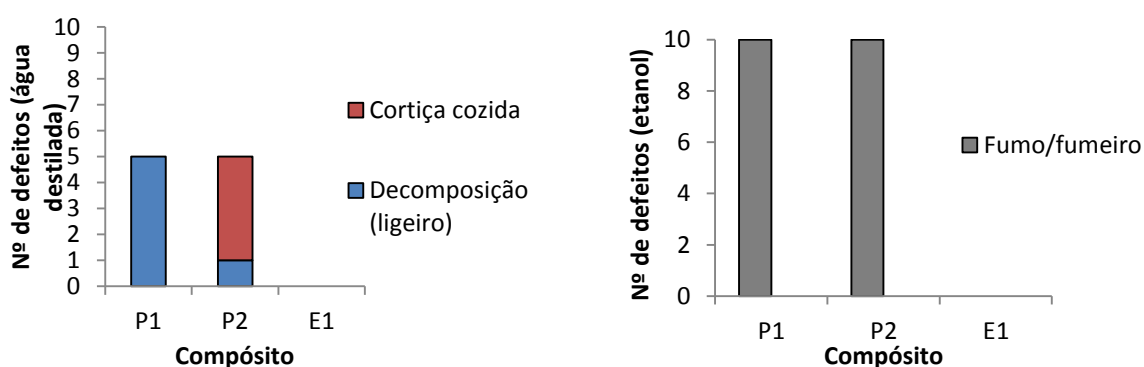


Figura 4.7: Resultados da Análise Sensorial em água destilada e em etanol aos compósitos P1, P2 e E1.

Análise sensorial em água destilada: Depois da análise das amostras dos compósitos P1, P2 e E1 em água destilada e comparação com o seu branco verificou-se que: nas cápsulas relativas ao compósito P1 foram detetadas 5 amostras com defeito com um aroma de decomposição ligeiro; nas amostras relativas ao compósito P2 detetaram-se 5 amostras com defeito, das quais 4 amostras apresentavam um aroma a cortiça cozida e uma das amostras apresentou um aroma a decomposição; nas amostras de compósito E1 não foram detetados quaisquer defeitos. Os resultados obtidos para os compósitos de PLA e cortiça, nomeadamente P1 e P2, têm a ver com o facto de a cortiça ter sido submetida a altas temperaturas durante o processamento.

Análise Sensorial em EtOH 12% (V/V): Nos resultados da análise sensorial em etanol verificou-se que nos compósitos de PLA e cortiça, P1 e P2, todas as amostras apresentaram um aroma a fumo/fumeiro, o que poderá ter a ver com a possibilidade de a cortiça ter queimado durante a injeção das amostras e nas amostras relativas ao compósito de PLA/PBAT e cortiça, E1, não foram detetadas anomalias.

4.4.3. Teste de resistência mecânica

As propriedades mecânicas dos materiais são uma característica importante a avaliar. Estas são testadas por meio de testes mecânicos realizados diretamente nos provetes ou diretamente no produto.

Na análise da resistência mecânica das cápsulas constituídas pelos compósitos a analisar, teve-se como termo de comparação as cápsulas de poliestireno cristal e alto impacto, que são as cápsulas principalmente produzidas pela RARO. Para todos os compósitos testou-se a resistência mecânica em cápsulas de parede grossa e fina, como se pode verificar nas Figuras 4.8 e 4.9.

Cápsulas de parede grossa:

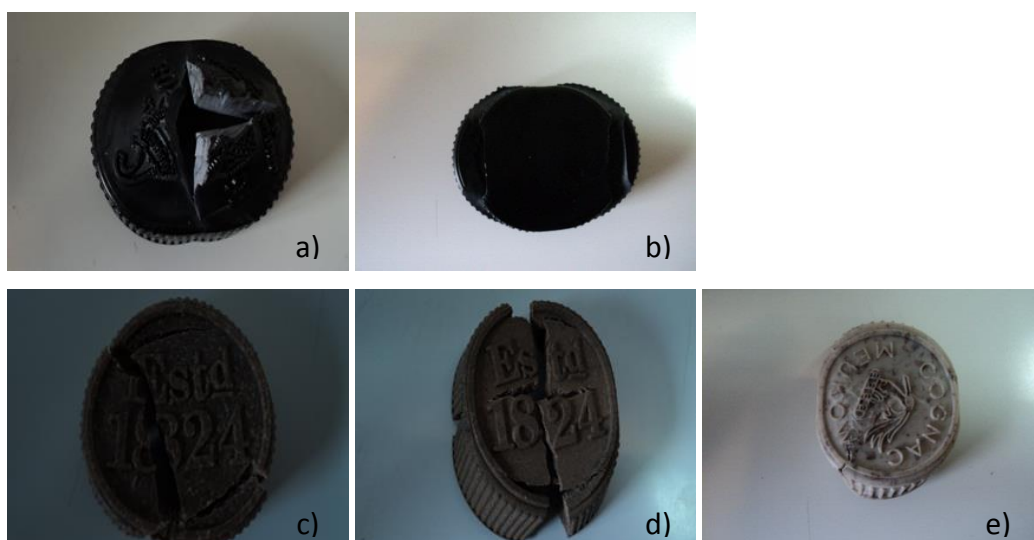


Figura 4.8: Cápsulas de parede grossa sujeitas ao torção: a) cápsula de poliestireno alto impacto; b) cápsula poliestireno cristal; c) cápsula P1; d) cápsula P2; e) cápsula E1.

Cápsulas de parede fina:

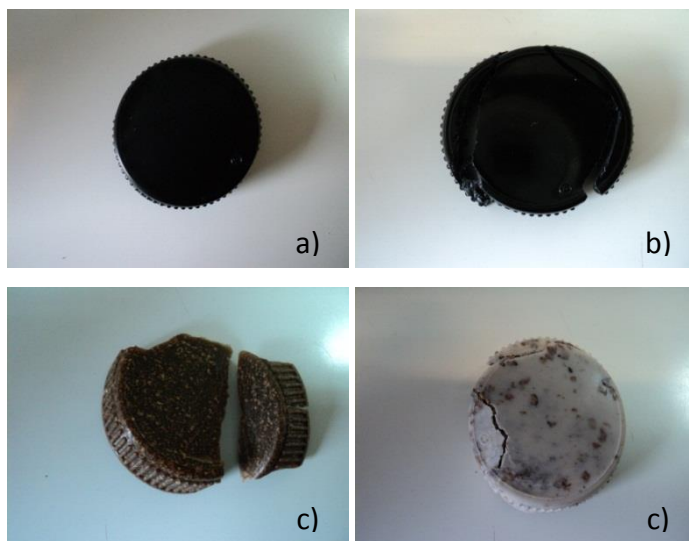


Figura 4.9: Cápsulas de parede fina sujeitas ao torno: a) cápsula de poliestireno alto impacto; b) cápsula de poliestireno cristal; c) cápsula P1; d) cápsula E1.

Durante o teste de resistência mecânica às cápsulas verificou-se que tal como seria de esperar as cápsulas finas são mais frágeis quando sujeitas ao torno, exactamente por conterem menos material. As cápsulas de PLA com cortiça, compósitos P1 e P2, têm um comportamento semelhante às cápsulas de poliestireno cristal, mostrando-se mais rígidas e frágeis em comparação às cápsulas de PLA/PBAT com cortiça (compósito E1), que apresenta um comportamento semelhante às cápsulas de poliestireno de alto impacto apresentando-se como mais dúcteis.

Apesar das amostras terem sido processadas sob condições muito distintas os resultados obtidos neste teste estão de acordo com os resultados obtidos por DMA.

4.4.4. Teste de resistência térmica

Os ensaios de resistência térmica são necessários para analisar o comportamento das cápsulas quando submetidas a diferentes temperaturas e choques térmicos.

Apesar das bebidas alcoólicas terem de ser armazenadas em condições apropriadas, este ensaio permite simular condições extremas de temperaturas às quais as

embalagens podem ser sujeitas durante o transporte (num contentor em condições climatéricas desfavoráveis) ou quando armazenadas no congelador.

Após as cápsulas serem sujeitas aos ensaios de resistência térmica analisaram-se as modificações ocorridas nas cápsulas relativamente à cor, textura, cheiro e resistência mecânica comparando com as cápsulas não sujeitas a teste. A Figura 4.10 mostra as cápsulas correspondentes a cada compósito antes e depois do teste de resistência térmica:



Figura 4.10: Cápsulas de compósito a) P1, b) P2 e c) E1 antes e depois do teste de resistência térmica.

As cápsulas relativas ao compósito P1 apresentaram cor mais clara e baça e textura mais áspera. Ao nível de cheiro não foram detetadas alterações. Quando submetidas ao teste de resistência mecânica apresentaram um comportamento idêntico às cápsulas originais.

As cápsulas referentes ao compósito P2 não apresentaram mudanças ao nível da cor, cheiro e resistência mecânica. Quanto à textura, esta apresentou-se mais áspera.

As cápsulas de compósito E1 não sofreram alterações em nenhuma das características avaliadas.

A razão para as diferenças de resistência térmica obtidas não foram estudadas podendo dever-se à diferente adesão entre as partículas de cortiça e as matrizes poliméricas e aos respectivos valores de T_g.

4.4.5. Teste de resistência ao álcool

O teste de resistência ao álcool é realizado com o objetivo de observar alterações físicas que possam ocorrer caso as cápsulas sejam colocadas em contacto direto com a bebida alcoólica.

Após a realização do teste de resistência ao álcool, foram analisadas as mesmas características analisadas no teste anterior.

Na Figura 4.11 apresentam-se os resultados obtidos para todos os compósitos, onde é possível verificar as diferenças obtidas entre as cápsulas antes e depois:



Figura 4.11: Cápsulas de compósito a)P1, b)P2 e c)E1 antes e depois do teste de resistência ao álcool.

As cápsulas relativas ao compósito P1 quando sujeitas ao teste de álcool, mostraram alterações significativas ao nível da cor e textura. Quanto à resistência mecânica e cheiro, estas cápsulas mantiveram o seu comportamento original.

No que diz respeito aos resultados obtidos para as cápsulas relativas ao compósito P2, estas também apresentaram mudanças significativas na cor e textura em comparação com as originais. A resistência mecânica e o cheiro mantiveram-se iguais.

As cápsulas de compósito E1 apresentaram cor ligeiramente mais clara após o teste ao álcool. Ao nível das outras características analisadas (textura, cheiro e resistência mecânica) não foram detetadas quaisquer modificações.

A alteração da cor das cápsulas poderá ter a ver com a extração de componentes da cortiça.

4.4.6. Testes de colagem

Os testes de colagem consistem na colagem da cápsula ao corpo da rolha, utilizando diferentes tipos de cola, e a posterior avaliação da sua eficiência na união destes dois elementos. O tipo de ruptura ocorrida é classificada como: Coesiva da cola (quebra a meio da cola); coesiva do substrato (quebra na rolha); superficial (ficam fragmentos de cortiça na cápsula) e adesiva (não ficam vestígios da rolha na cápsula).

Após a realização das colagens com as amostras relativas aos três compósitos (P1, P2 e E1) com a utilização de rolhas do tipo natural, colmatada e neutrocork e três diferentes tipos de cola utilizadas na RARO verificou-se que todas apresentaram-se como bem coladas, sendo que a ruptura obtida em todas as amostras foi do tipo coesiva do substrato. Sendo assim as cápsulas relativas aos três compósitos aderiram bem aos três tipos de rolha utilizando qualquer dos três tipos de cola.

4.5. Personalização das cápsulas

Nesta fase, as cápsulas personalizadas foram as cápsulas relativas aos compósitos P1, P2 e E1. Contudo como as cápsulas de PLA/PBAT sem adição de cortiça (cápsulas de PLA/PBAT normais) apresentavam um visual de interesse optou-se também por experimentar estampar estas cápsulas para ver o efeito. Os resultados obtidos para o processo de *Hotstamping* e Tampografia encontram-se nas próximas figuras 4.12 e 4.13.



Figura 4.12: Cápsulas estampadas por *Hotstamping*: a) compósito P1; b) compósito P1 com pigmento; c) PLA/PBAT; d) PLA/PBAT com pigmento; e) compósito E1.



Figura 4.13: Cápsulas estampadas por Tampografia: a) compósito P1; b) compósito P1 com pigmento; c) PLA/PBAT; d) PLA/PBAT com pigmento; e) compósito E1.

Como se pode verificar pelas figuras 4.12 e 4.13, tanto utilizando o processo de *Hotstamping* (estampagem a fita), como o processo de Tampografia (estampagem a tinta) obtiveram-se bons resultados para todas as cápsulas.

Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

No presente trabalho inicialmente foi realizado um levantamento de materiais termoplásticos passíveis de serem processados por moldação por injeção com dois objetivos: materiais para a produção de cápsulas com elevado valor decorativo e desenvolvimento de materiais para a produção de cápsulas com menor impacto ambiental.

Relativamente à utilização de novos materiais com elevado valor decorativo, foram estudados os compósitos de poliamida com cargas metálicas, o PETG e o PMMA. Nos compósitos de poliamida pretendeu-se estudar a viabilidade económica da sua aplicação e a possibilidade de metalização, para posterior imitação de cápsulas de metal ou ABS metalizadas.

Os materiais, PETG e PMMA, foram estudados para substituir cápsulas de vidro. Nestes materiais realizaram-se ensaios de injeção para avaliar os materiais quanto ao processamento e o seu aspecto final.

A utilização destes materiais de maior valor decorativo permitiu concluir que: os compósitos de poliamida com cargas metálicas são viáveis economicamente e são apropriados para metalização; o PETG e o PMMA são de fácil processamento e reúnem as características necessárias para a imitação de cápsulas de vidro, contudo o PMMA apresentou-se como um material mais transparente em relação ao PETG.

Relativamente ao estudo de novos materiais com menor impacto ambiental, selecionaram-se materiais naturais e ou biodegradáveis, como o PLA e a mistura PLA/PBAT. A combinação destes dois materiais com resíduos provenientes da indústria corticeira deu origem a novos compósitos de cortiça-polímero. Estes compósitos, PLA com cortiça e PLA/PBAT com cortiça, foram o foco principal desta dissertação, pelo que além de terem sido testados em relação ao processo de moldação por injeção foram também caracterizados através de ensaios de caracterização e testes de validação interna.

As formulações de compósitos realizadas para cada material foram: 90% (W/W) PLA com 10% (W/W) de grão de cortiça; 75% (W/W) PLA com 25% (W/W) de pó de cortiça; 90% (W/W) (PLA/PBAT) com 10% (W/W) de grão de cortiça e 75% (W/W) (PLA/PBAT) com 25% (W/W) de grão de cortiça.

Nos ensaios de caracterização, testes de absorção de água e álcool e DMA, analisaram-se os materiais virgens, PLA e PLA/PBAT, o compósito de PLA com 10% (W/W) de grão de cortiça e ambos compósitos de PLA/PBAT.

Dos resultados obtidos através dos ensaios de moldação por injeção e caracterização destes materiais pode-se concluir que: os materiais e compósitos são de fácil processamento, excepto o compósito de PLA com pó de cortiça que foi difícil de processar, nomeadamente quando se utilizou um teor de cortiça superior a 10% (W/W) e em forma de pó; a mistura de PLA/PBAT e seus compósitos são mais dúcteis e tenazes e o PLA e seus compósitos são mais rígidos, frágeis e quebradiços, o que significa que a adição de PBAT ao PLA confere ductilidade; os compósitos absorvem maior percentagem de água e álcool do que os materiais virgens.

O aspecto visual e a facilidade de processamento ditou que o compósito PLA com 10% (W/W) de incorporação de cortiça fosse eleito para a produção de cápsulas de origem natural e a mistura de PLA/PBAT sem cortiça fosse eleita para a produção de cápsulas biodegradáveis.

No caso dos compósitos PLA e PLA/PBAT com cortiça foram realizados todos os ensaios de validação interna da Amorim & Irmãos para a aplicação em vista, onde se incluem, entre outros, os testes de compatibilidade alimentar, testes de colagem, ensaios de resistência ao álcool e a choques térmicos. Em resultado deste estudo foram ainda produzidas pré-séries para iniciar o processo de lançamento do novo produto no mercado.

Como sugestões de trabalhos futuros seguem-se: a caracterização e validação interna dos compósitos de poliamida, PETG, PMMA e PLA/PBAT sem cortiça, dado que este último pode cobrir aplicações de poliestireno e é biodegradável.

Referências Bibliográficas

1. AMORIM & IRMÃOS, S. A., *Manual de Acolhimento*. 2012.
2. *Kit Técnico para rolhas de cortiça*. Apcor: Portugal, 2004.
3. *Rolhas de Cortiça - Cork Information Bureau 2010*. Apcor: Portugal, 2010.
4. AMORIM INVESTIMENTOS E PARTICIPAÇÕES, S. G. P. S., S.A., Corticeira Amorim desenvolve rolha exclusiva com design inovador. *Amorim News* 2010, p 4.
5. AMORIM INVESTIMENTOS E PARTICIPAÇÕES, S. G. P. S., S.A., Coleção de rolhas premium Top Series apresentada em Paris. *Amorim News* 2011, p 19.
6. AMORIM Top Series by Amorim. Disponível em: <http://topseriesamorim.com> (Consultado em Janeiro).
7. *Packaging Materials - 2. Polystyrene for Food Packaging Applications* ILSI Europe: Belgium, 2002.
8. SILVA, M. E. C. M. D., A cortiça - Suas Características e Propriedades. In *Apontamentos de Tecnologia dos Produtos Agro-Florestais*, UTAD: Portugal, 2010.
9. GIL, L., Cork Composites: A Review. *Materials* 2009. 2 (3), 776-789.
10. BUREAU, G.,MULTON, J. L., *Food Packaging Technology - Volume 1*. VCH Publishers: New York, 1995.
11. POÇAS, M. D. F. F.,MOREIRA, R. Segurança Alimentar e Embalagem. 2003.
12. MATHLOUTHI, M., *Food Packaging and Preservation*. Blackie Academic and Professional: Glasgow, 1994.
13. BUREAU, G.,MULTON, J. L., *Food Packaging Technology - Volume 2*. VCH Publishers, Inc: New York, 1996.
14. COLES, R.,MCDOWELL, D.,KIRWAN, M. J., *Food Packaging Technology*. John Wiley & Sons: USA, 2009.
15. HARPER, C. A., *Modern Plastics Handbook* Mc Graw-Hill: New-York, 2000.
16. CHANDA, M.,ROY, S. K., *Plastics Technology Handbook*. 4 ed.; CRC Press: New-York, 2006.
17. PAINTER, P. C.,COLEMAN, M. M., *Essentials of Polymer Science and Engineering*. DEStech Publications, Inc: U.S.A, 2009.
18. EHRENSTEIN, G. W., *Polymeric Materials, Structure- Properties- Applications*. Hanser: Germany, 2001.
19. SMITH, W. F.,HASHEMI, J., *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 5.ª ed.; McGraw Hill Brasil: Brasil, 2010.
20. RAM, A., *Fundamentals of Polymer Engineering*. Plenum Press: New York, 1993.
21. BIRON, M.,MARICHAL, O., *Thermoplastics and Thermoplastic Composites*. William Andrew, Incorporated: 2012.
22. POÇAS, M. D. F.,FREITAS, A. C. Embalagem & Ambiente. 2003.

23. JOHANNABER, F., *Injection molding machines*. 4th ed.; Hanser Gardner Publications: U.S.A., 2008.
24. OSSWALD, T. A., TURNG, L. S., GRAMANN, P. J., *Injection Molding Handbook*. Hanser: 2008.
25. ROSATO, D. V., ROSATO, D. V., *Injection Molding Handbook*. 2th edition ed.; Chapman & Hall: New York, 1995.
26. BARROS, I. M. F. D. C. S. Modelação do Comportamento Térmico de Moldes de injeção. Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade do Minho, 1997.
27. BRITO, G. F., AGRAWAL, P., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A., Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletronica de Materiais e Processos* 2011. 6.2, 127-139.
28. PITT, F. D., BOING, D., BARROS, A. A. C., Desenvolvimento Histórico, Científico e Tecnológico de Polímeros Sintéticos e de Fontes Renováveis. *Revista da Unifebe nº9* 2011.
29. SIRACUSA, V., ROCCULI, P., ROMANI, S., ROSA, M. D., Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology* 2008. 19 (12), 634-643.
30. NAVRÁTILOVÁ, N., NÁPLAVA, A. Study of biodegradable plastics produced by injection molding.
31. DE SOUZA ANTUNES, A. M., *Setores da Indústria Química Orgânica*. E-PAPERS: Brasil, 2007.
32. BELGACEM, M. N., GANDINI, A., *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier: Oxford, 2008.
33. AVÉROUS, L., Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch : A Review. *Journal of Macromolecular Science* 2004. Vol. C44, 231-274.
34. CHIELLINI, E., SOLARO, R., *Biodegradable Polymers and Plastics*. Kluwer academic/ Plenum Publishers: New York, 2003.
35. CHIEBAO, F., *Manual Materiais de Construção*. Apcor: Portugal, 2011.
36. SOARES, B., REIS, L., SOUSA, L., Cork composites and their role in sustainable development. *Procedia Engineering* 2011. 10 (0), 3214-3219.
37. MESTRE, A., CAMPELO, M. D. G., SILVA, M., VELHINHO, R., Dossier Info Cortiça_Design Cork For Future, Innovation and Sustainability Susdesign: Portugal, 2006.
38. FERNANDES, E. M., CORRELO, V. M., CHAGAS, J. A. M., MANO, J. F., REIS, R. L., Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance. *Composites Science and Technology* 2010. 70 (16), 2310-2318.
39. CASTRO, O., SILVA, J. M., DEVEZAS, T., SILVA, A., GIL, L., Cork agglomerates as an ideal core material in lightweight structures. *Materials and Design* 2010. 31 (1), 425-432.
40. FERNANDES, E. M., CORRELO, V. M., CHAGAS, J. A. M., MANO, J. F., REIS, R. L., Properties of new cork-polymer composites: Advantages and drawbacks as compared with commercially available fibreboard materials. *Composite Structures* 2011. 93 (12), 3120-3129.





41. FERNANDES, E. M., SILVA, V. M. C. D., CHAGAS, J. A. M. D., REIS, R. L. G. D. Cork-polymer composite (CPC) materials and processes to obtain the same. wo/2009/072914, 2009.
42. ABDALLAH, F. B., CHEIKH, R. B., BAKLOUTI, M., DENCHEV, Z., CUNHA, A. M., Effect of surface treatment in cork reinforced composites. *Journal of Polymer Research* 2010. 17, 519-528.
43. FERNANDES, E. M., AROSO, I., PIRES, R. A., CORRELO, V. M., PITKÄNEN, P., KOSKIMIES, S., MANO, J. F., L. REIS, R., Improvement of the Mechanical Properties of Cork Composites using Suberin as Coupling Agent through a Reactive Extrusion Process. In *Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers*, Society of Plastics Engineers (SPE): USA, 2011.
44. TROUGHTON, M. J., *Handbook of Plastics Joining: A Practical Guide*. 2th ed.; William Andrew Inc.: New York, 2008.
45. *High Performance Plastics 2005*. Rapra Technology Ltd: UK, 2005.
46. ZAIKOV, G. E., KOZŁOWSKI, R. H., *Chemical And Physical Properties Of Polymers*. Nova Science Pub Incorporated: New York, 2005.
47. AROSTEGUI, A., SARRIONANDIA, M., AURREKOETXEA, J., URRUTIBEASCOA, I., Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 2006. 91 (11), 2768-2774.
48. MASSEY, L. K., Chapter 20 - Polyethylene Terephthalate Glycol-Modified - PETG. In *Film Properties of Plastics and Elastomers (Second Edition)*, William Andrew Publishing: Oxford, 2004; pp 73-74.
49. DUPAIX, R. B., BOYCE, M. C., Constitutive modeling of the finite strain behavior of amorphous polymers in and above the glass transition. *Mechanics of Materials* 2007. 39 (1), 39-52.
50. MARTIN, O., AVÉROUS, L., Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* 2001. 42 (14), 6209-6219.
51. BYRNE, F., WARD, P., KENNEDY, J., IMAZ, N., HUGHES, D., DOWLING, D., The Effect of Masterbatch Addition on the Mechanical, Thermal, Optical and Surface Properties of Poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment* 2009. 17 (1), 28-33.
52. WU, C.-S., Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability. *Polymer Degradation and Stability* 2009. 94 (7), 1076-1084.
53. CHEN, C.-C., CHUEH, J.-Y., TSENG, H., HUANG, H.-M., LEE, S.-Y., Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. *Biomaterials* 2003. 24 (7), 1167-1173.
54. LIM, L. T., AURAS, R., RUBINO, M., Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* 2008. 33 (8), 820-852.

55. CARRASCO, F.,PAGÈS, P.,GÁMEZ-PÉREZ, J.,SANTANA, O. O.,MASPOCH, M. L., Processing of poly(lactic acid): Characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability* 2010. 95 (2), 116-125.
56. GUPTA, A. P.,KUMAR, V., New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* 2007. 43 (10), 4053-4074.
57. LIN, S.,GUO, W.,CHEN, C.,MA, J.,WANG, B., Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. *Materials and Design* 2012. 36 (0), 604-608.
58. FUKUSHIMA, K.,WU, M.-H.,BOCCHINI, S.,RASYIDA, A.,YANG, M.-C., PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications. *Materials Science and Engineering: C* 2012. 32 (6), 1331-1351.
59. WITT, U.,EINIG, T.,YAMAMOTO, M.,KLEEBERG, I.,DECKWER, W. D.,MÜLLER, R. J., Biodegradation of aliphatic–aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere* 2001. 44 (2), 289-299.
60. BASF, Inspired by nature ECOFLEX, ECOVIO. *Biodegradable Polymers* 2010.
61. RUDNIK, E., *Compostable Polymer Materials*. 1th ed.; Elsevier: Amsterdam, 2008.
62. YU, L.,DEAN, K.,LI, L., Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science* 2006. 31 (6), 576-602.
63. GU, S.-Y.,ZHANG, K.,REN, J.,ZHAN, H., Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Carbohydrate Polymers* 2008. 74 (1), 79-85.
64. REN, J.,FU, H.,REN, T.,YUAN, W., Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers* 2009. 77 (3), 576-582.
65. CORRELO, V. M.,PINHO, E. D.,PASHKULEVA, I.,BHATTACHARYA, M.,NEVES, N. M.,REIS, R. L., Water Absorption and Degradation characteristics of chitosan - Based Polyesters and Hydroxyapatite Composites. *Macromolecular Journals* 2007. 7, 354-363.
66. *Qualidade - Cork Information Bureau 2010*. Apcor: Portugal, 2010.
67. Regulamento (UE) N° 10/2011 da Comissão de 14 de Janeiro de 2011 relativo aos materiais e objectos de matéria plástica destinados a entrar em contacto com os alimentos. *Jornal Oficial da União Europeia* 2011.
68. SILVESTRE, A. J. D.,NETO, C. P.,GANDINI, A., Chapter 14 - Cork and Suberins: Major Sources, Properties and Applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Mohamed Naceur, B.; Alessandro, G., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2008; pp 305-320.

Anexos

Anexo A – Tipos de rolhas produzidas na A&I e Unidades Industriais

Tabela A.1: Tipos de rolhas produzidas pela Amorim & Irmãos e respectiva designação [1].

Tipo de rolha	Figura	Designação
Natural	 <p>Figura A.1: Rolha natural</p>	É recomendada para vinhos de reserva que necessitem de estagiar em garrafa. É um produto 100% natural, pois não sofre qualquer tipo de processo de conformação, nem de acabamento.
Colmatada	 <p>Figura A.2: Rolha colmatada</p>	É uma rolha natural que possui poros maiores, e por esta mesma razão é sujeita a acabamento por forma a melhorar a sua aparência.
Champagne ou Spark®	 <p>Figura A.3: Rolha Spark®</p>	Esta rolha é destinada ao engarrafamento de vinhos gaseificados de alta pressão. É resultado de intensa investigação científica e tecnológica, apresentando elevado desempenho ao nível físico, químico e enológico.
Twin Top®	 <p>Figura A.4: Rolha Twin Top®</p>	É uma rolha técnica ideal para vinhos frutados e aconselhada para vinhos não destinados a um longo período de estágio na garrafa. É constituída por um disco de cortiça natural em ambos os topos de aglomerado de cortiça.





<p>Aglomerada ou Neutrocork®</p>	 <p>Figura A.5: Rolha Aglomerada</p>	<p>Ideal para vinhos de consumo rápido, nos quais o factor preço aliado a um bom desempenho é determinante. Apresenta como característica principal a sua estabilidade estrutural.</p>
<p>Acquamark</p>	 <p>Figura A.6: Rolha Acquamark</p>	<p>Natural, reciclável, biodegradável e ecológica. É um vedante de excelência com um revestimento de base aquosa.</p>
<p>Capsulada</p>	 <p>Figura A.7: Rolha Capsulada</p>	<p>É uma rolha natural, colmatada ou aglomerada, à qual é adicionada uma cápsula no topo da rolha, destinada ao engarrafamento de vinhos fortificados e bebidas espirituosas</p>
<p>Advantec Nature®</p>	 <p>Figura A.8: Rolha Advantec Nature®</p>	<p>Rolha técnica inovadora submetida a todas as medidas preventivas e correctivas anti-TCA. Concebida para vinhos de grande rotação.</p>

Tabela A.2: Unidades Industriais que a empresa possui.

Unidade Industrial	Actividade
Al-Lamas	Produção de Rolhas Naturais, Colmatadas e Acquamark.
Amorim Distribuição	Marcação e tratamento de Rolhas Naturais, Colmatadas, Aglomeradas, Twin Top, Neutrocork, Acquamark e Advantec Nature.
Industrial Champcork	Produção, Marcação e Tratamento de Rolhas de Champagne e Aglomeradas.
RARO	Produção de Rolhas Capsuladas e Especialidades.
Vasconcelos & Lynck	Marcação, Tratamento e escolha de Rolhas Naturais e Colmatadas.
Portocork	Marcação, Tratamento, escolha e lavagem de Rolhas naturais.
De Sousa	Produção de Rolhas Neutrocork.
Equipar	Produção, Marcação e Tratamento de Rolhas Twin Top, aglomeradas e Advantec.

Anexo B – Fluxograma do processo produtivo das rolhas capsuladas

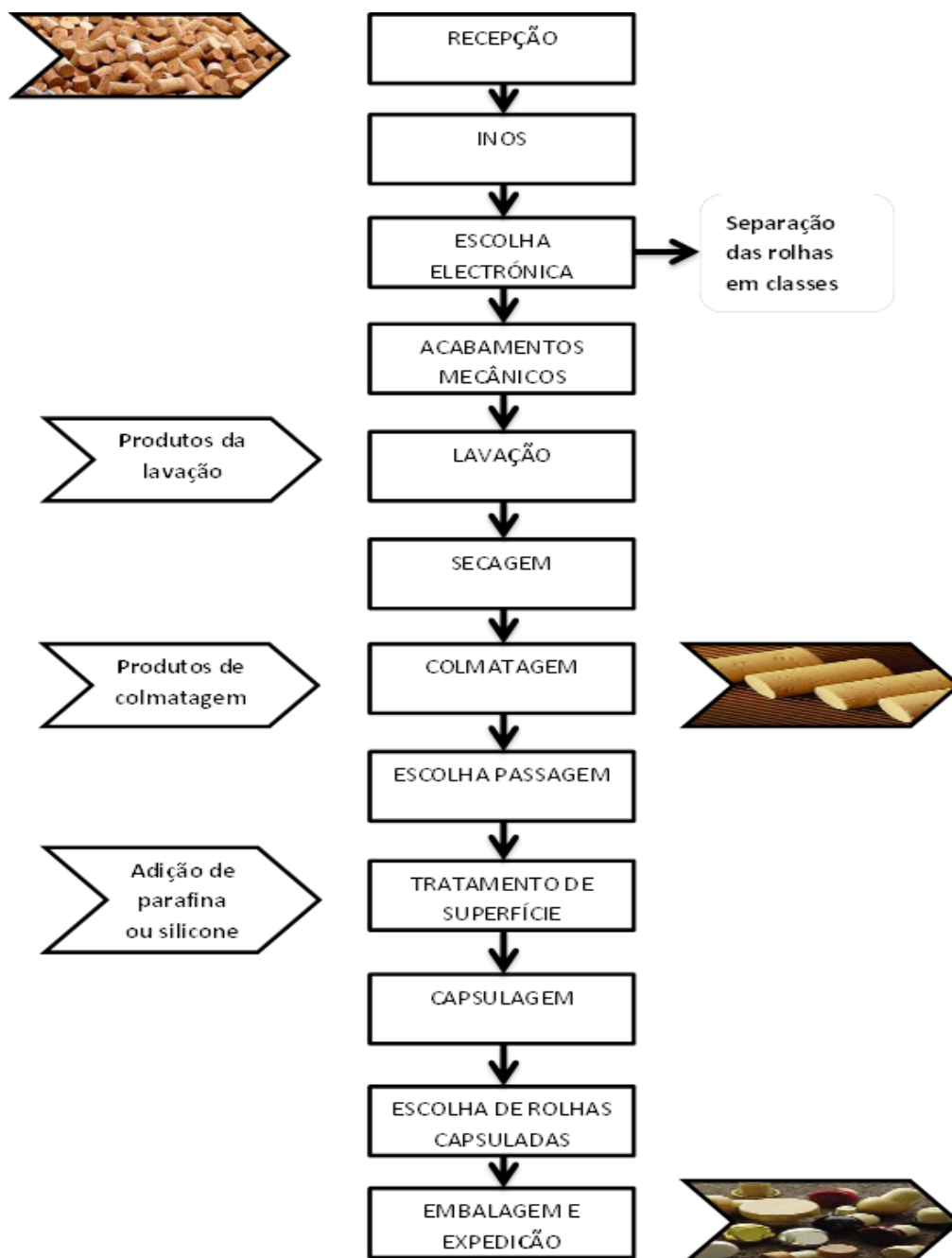


Figura A.1: Fluxograma correspondente ao processo produtivo das rolhas capsuladas.

Anexo C – Defeitos de moldação por injeção

Tabela C.1: Defeitos de moldação por injeção [23-25].

Parâmetro de injeção		Efeito
Temperatura de injeção	Alta	<ul style="list-style-type: none"> • Presença de manchas ou riscos; • Fragilidade, tendência a ruptura; • Aparecimento de rebarba na peça.
	Baixa	<ul style="list-style-type: none"> • Enchimento incompleto do molde. • Peça baça.
Temperatura do molde	Alta	<ul style="list-style-type: none"> • Aparecimento de rebarba na peça; • Rechupes.
	Baixa	<ul style="list-style-type: none"> • Enchimento incompleto do molde; • Presença de riscas brilhantes. • Peça baça.
Pressão de injeção	Alta	<ul style="list-style-type: none"> • Peça moldada difícil de expulsar; • Aparecimento de rebarba na peça.
	Baixa	<ul style="list-style-type: none"> • Enchimento incompleto do molde; • Presença de linhas de fluxo. • Contração alta. • Peça baça.
Velocidade de injeção	Alta	<ul style="list-style-type: none"> • Degradação; • Aparecimento de rebarba na peça.
	Baixa	<ul style="list-style-type: none"> • Inchamento da superfície da peça moldada • Peça baça; • Presença de linhas de fluxo.
Tempo de injeção	Alto	<ul style="list-style-type: none"> • Degradação.
	Baixo	<ul style="list-style-type: none"> • Contração alta; • Enchimento incompleto do molde.

Anexo D – Características dos materiais testados

Poliestireno cristal (GPPS)

Tabela D.1: Dados técnicos do GPPS.

Properties ^(1, 2)	Test Method			Value
	ISO	DIN	ASTM	
Physical				
Melt flow rate (200 °C/5 kg), g/10 min.	1133/8	53735	D-1238/G	10.5
Specific density (@ 23 °C), kg/m ³	1183		D-792	1050
Bulk density, kg/m ³	60			600
Mechanical				
Yield tensile strength ⁽³⁾ , 5 mm/min., MPa	527		D-638	43
Ultimate tensile elongation ⁽³⁾ , 5 mm/min., %	527		D-638	1–3
Flexural modulus ⁽³⁾ (3-points bending), MPa	178		D-790/1	3500
Flexural strength ⁽³⁾ (3-points bending), MPa	178		D-790/1	80
Thermal				
Vicat softening point (120 °C/h, 1 kg), °C	306A		D-1525/B	93
(50 °C/h, 5 kg), °C	306B	53460/B50		86
DTUL, annealed (120 °C/h, 1.82 MPa), °C	75A		648	82
(120 °C/h, 0.46 MPa), °C	75B		648	86
Generic Properties				
Thermal coefficient of linear expansion, 1/K		53752		8E-05
Thermal conductivity, W/mK		52612		0.17
Rockwell hardness, R-scale	2039/2		D-785-B	105.0
Ball indentation hardness, MPa	2039	53456		150.0
Dielectric constant (1 MHz)			D-150	2.5
Dissipation factor (1 MHz)			D-150	6E-05
Dielectric strength, kV/mm		53481		135

(1) Typical properties, not to be construed as specification limits.

(2) Compression moulded specimens.

(3) Injection moulded specimens.

Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Tabela D.2: Dados técnicos do HIPS.

Physical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Density	1.05 g/cm ³	1.05 g/cm ³	ISO 1183
Apparent Density	0.60 g/cm ³	0.60 g/cm ³	ISO 60
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (200°C/5.0 kg)	5.0 g/10 min	5.0 g/10 min	ISO 1133
Mechanical	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Tensile Modulus	254000 psi	1750 MPa	ISO 527-2/1
Tensile Stress			ISO 527-2/5
Yield	2830 psi	19.5 MPa	
Break	3190 psi	22.0 MPa	
Nominal Tensile Strain at Break	65 %	65 %	ISO 527-2/5
Flexural Modulus	283000 psi	1950 MPa	ISO 178
Flexural Strength	5510 psi	38.0 MPa	ISO 178
Impact	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Notched Izod Impact Strength	6.4 ft-lb/in ²	14 kJ/m ²	ISO 180
Thermal	Nominal Value (English)	Nominal Value (SI)	Test Method
Vicat Softening Temperature	212 °F	100 °C	ISO 306/A120

PLA

Tabela D.3: Dados técnicos do PLA.

Typical Material & Application Properties		
Physical Properties	Ingeo 3251D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2.16kg)	80	D1238
MFR, g/10 min (190°C, 2.16kg)	35	D1238
Relative Viscosity	2.5	
Crystalline Melt Temperature (°C)	155-170	D3418
Glass Transition Temperature (°C)	55-60	D3418
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	9,000 (62)	D638
Tensile Elongation, %	3.5	D638
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Flexural Strength (MPa)	15,700 (108)	D790
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.3 (16)	D256
Heat Distortion Temperature (°C)	55	E2092

Processing Temperature Profile		
Melt Temp.	370-410°F	188-210°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Temp.	330-350°F	166-177°C
Compression Section	360-380°F	182-193°C
Metering Section	370-400°F	188-205°C
Nozzle	370-400°F	188-205°C
Mold	75°F	25°C
Screw Speed	100-200 rpm	
Back Pressure	50-100 psi	
Mold Shrinkage	.004 in/in. +/- .001	

Mistura PLA/PBAT

Tabela D.4: Dados técnicos da mistura PLA/PBAT.

Property	Unit	Test Method	
Mass density	g/cm ³	ISO 1183	1.45 – 1.49
Melt flow rate MFR 190 °C, 5 kg	g/10 min.	ISO 1133	-
Melt volume rate MVR 190 °C, 2.16kg	ml/10 min.	ISO 1133	6.5 – 9.5
Melting points	°C	DSC	110 – 120
	°C	DSC	140 – 155
Vicat VST A/50	°C	ISO 306	69

Property	Unit	Test Method	
Tensile modulus	MPa	ISO 527	3800
Tensile strength	MPa	ISO 527	41
Ultimate strength	MPa	ISO 527	35
Ultimate Elongation	%	ISO 527	5
Charpy ISO 179-1/1eU	kJ/m ²	ISO 179-1/1eU	66

PETG

Tabela D.5: Dados técnicos do PETG.

Property ^a	Test ^b Method	Typical Value, Units ^c
General Properties		
Specific Gravity	D 792	1.20 g/cm ³
Mold Shrinkage	D 955	0.003 mm/mm
Mechanical Properties		
Tensile Stress @ Yield	D 638	50 MPa (7210 psi)
Tensile Stress @ Break	D 638	35 MPa (6240 psi)
Elongation @ Yield	D 638	4.5%
Elongation @ Break	D 638	193%
Flexural Modulus	D 790	1800 MPa (2.60 x 10 ⁵ psi)
Flexural Strength	D 790	67 MPa (6717 psi)
Rockwell Hardness, R Scale	D 785	105
Izod Impact Strength, Notched		
@ 23°C (73°F)	D 256	70 J/m (1.3 ft·lbf/in.)
@ -40°C	D 256	38 J/m (.70 ft·lbf/in.)
Impact Strength, Unnotched		
@ 23°C (73°F)	D 4812	NB
@ -40°C	D 4812	NB
Impact Resistance (Puncture), Energy @ Max. Load @ 23°C	D 3763	40 J (30 ft lbf/f)
Thermal Properties		
Deflection Temperature		
@ 0.455 MPa (66 psi)	D 648	71°C (160°F)
@ 1.82 MPa (264 psi)	D 648	63°C (145°F)
Optical Properties		
Total Transmittance	D 1003	90%
Haze	D 1003	<.6%
Typical Processing Conditions		
Drying Temperature		50°C (125°F)
Drying Time		2-4 hrs
Processing Melt Temperature		225-245°C (440-470°F)
Mold Temperature		16-50°C (60-120°F)

PMMA

Tabela D.6: Dados técnicos do PMMA.

	Parameter	Unit	Standard	
Mechanical Properties				
Tensile Modulus	1 mm/min	MPa	ISO 527	3300
Stress @ Break	5 mm/min	MPa	ISO 527	77
Strain @ Break	5 mm/min	%	ISO 527	5.5
Charpy Impact Strength	23°C	kJ/m ²	ISO 179/1eU	20
Thermal Properties				
Vicat Softening Temperature	B / 50	°C	ISO 306	108
Glass Transition Temperature		°C	IEC 10006	117
Temp. of Deflection under Load	0.45 MPa	°C	ISO 75	103
Temp. of Deflection under Load	1.8 MPa	°C	ISO 75	98
Coeff. of Linear Therm. Expansion	0 – 50°C	E-5 /°K	ISO 11359	8
Fire Rating			DIN 4102	B2
Flammability UL 94	1.6 mm	Class	IEC 707	HB
Rheological Properties				
Melt Volume Rate, MVR	230°C / 3.8kg	cm ³ /10min	ISO 1133	3
Optical Properties				
Luminous transmittance	d=3 mm	%	ISO 13468-2	92
Haze	D65		ASTM D1003	< 0.5
Refractive Index			ISO 489	1.49
Other Properties				
Density		g/cm ³	ISO 1183	1.19
Recommended Processing Conditions				
Predrying Temperature		°C		max. 98
Predrying Time in Desiccant-Type Drier		h		2 – 3
Melt Temperature		°C		220 – 260
Mold Temperature (Injection Molding)		°C		60 – 90

Anexo E – Exemplo de imagens das cápsulas produzidas com os novos materiais

E.1 – Cápsulas obtidas com PETG e PMMA

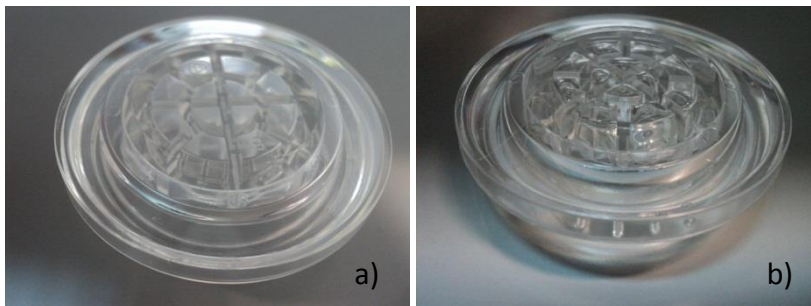


Figura E.1.1: Cápsulas: a)PETG e b) PMMA.

E.2 – Metalização de compósitos Poliamida



Figura E.2.1: Compósito Poliamida antes e depois da metalização.

E.3 - Cápsulas obtidas com PLA/cortiça:

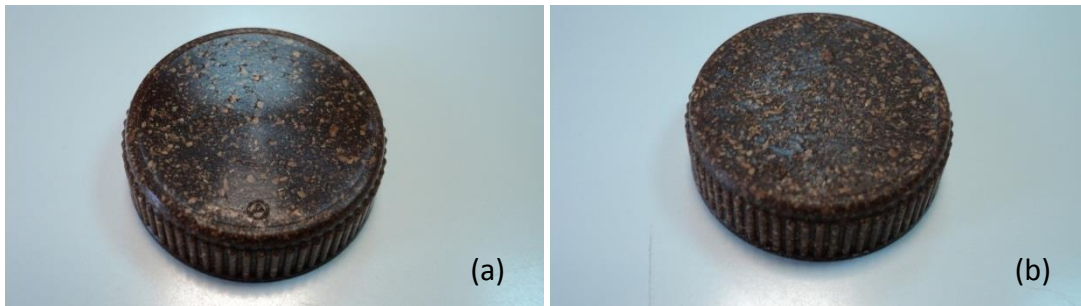


Figura E.3.1: Cápsulas de compósito P1: (a) com etapa prévia de desumidificação; (b) sem etapa prévia de desumidificação.

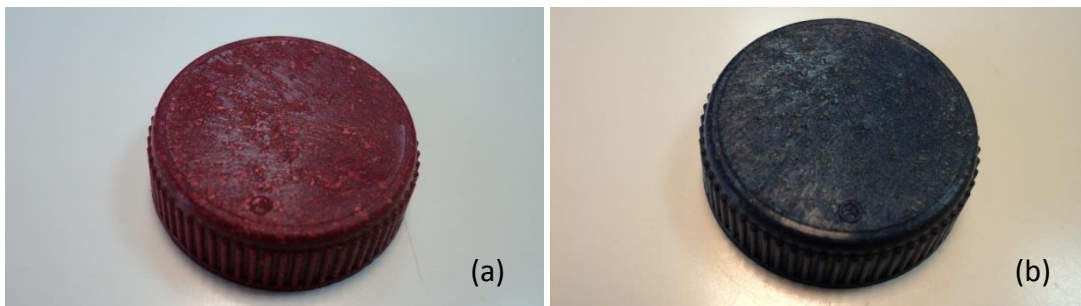


Figura E.3.2: Cápsulas compósitas P1 com pigmento (a) vermelho e (b) azul.

E.4 – Cápsulas obtidas com PLA/PBAT

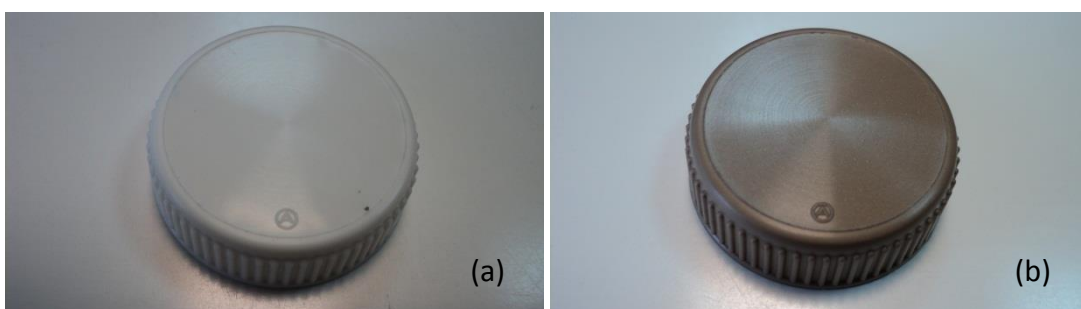


Figura E.4.1: Cápsulas de PLA/PBAT normais e com adição de pigmento dourado.

E.5 – Cápsulas obtidas com PLA/PBAT/cortiça

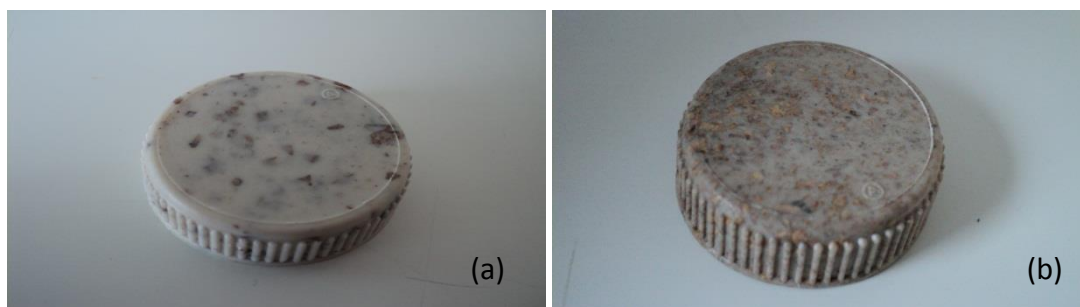


Figura E.5.1: Cápsulas de compósito PLA/PBAT/cortiça: (a)10% (W/W) e (b) 25% (W/W) de cortiça.