

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

RENATA DOS REIS KLERING

**ESTRATÉGIAS DE RECICLAGEM MECÂNICA DE CÁPSULAS DE CAFÉ
PÓS-CONSUMO PARA MAIOR DURABILIDADE**

Porto Alegre

2022

RENATA DOS REIS KLERING

**ESTRATÉGIAS DE RECICLAGEM MECÂNICA DE CÁPSULAS DE CAFÉ PÓS-
CONSUMO PARA MAIOR DURABILIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ruth Marlene Campomanes Santana

Porto Alegre

2022

RENATA DOS REIS KLERING

**ESTRATÉGIAS DE RECICLAGEM MECÂNICA DE CÁPSULAS DE CAFÉ PÓS-
CONSUMO PARA MAIOR DURABILIDADE**

Prof. Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana

Aprovado em: __/__/__

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti

Dr^a Adriane Gomes Simanke

Dr^a. Andrea Bercini Martins

*Dedico este trabalho à minha família e amigos que
sempre me apoiaram e acreditaram na minha
capacidade de realizar meus sonhos.*

AGRADECIMENTOS

Muito obrigada à Prof^ª. Dr^ª. Ruth Marlene Campomanes Santana, por ser minha orientadora ao longo destes anos de trabalho, sempre muito atenciosa e dedicada, fez com que eu acreditasse no meu potencial e pudesse dar o meu melhor para atingir este objetivo importante. Ela além de uma professora e profissional ímpar é um ser humano incrível com quem tive a sorte de dividir este tempo de convívio e aprendizado.

Ao meu esposo Lucas que sempre me incentivou a alcançar tudo que eu me proponho a buscar, por sua atenção, paciência, apoio diário e amor incondicional.

Aos colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), em especial a Ludmila e Mauro. Ao amigo e colega Luis Paulo, que nunca mediu esforços para me apoiar, não somente na parte prática e de pesquisa, mas também nos momentos em que precisei de alguém para uma boa conversa, sempre me incentivou e acreditou que eu chegaria ao fim, e isso me impulsionou diversas vezes, sou muito grata. Aos bolsistas de iniciação científica, Guilherme, Lorenzo e Gustavo, que colaboraram para o desenvolvimento desde trabalho, obrigada por toda ajuda e momentos de descontração.

As minhas amigas e colegas de trabalho Ananda e Thaís, além do apoio em análises e discussões me incentivaram do início ao fim.

A todos os professores que convivi e de quem fui aluna, em especial aos professores do LAPOL.

À UFRGS, por ser uma instituição pública, gratuita e de qualidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, o Departamento de Engenharia de Materiais e a Escola de Engenharia pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pelo suporte financeiro através da bolsa de estudo.

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver os problemas causados
pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”*

Albert Einstein

TRABALHOS PUBLICADOS

1. KLERING, R. R.; SANTANA, R. M. C. Influence of the Incorporation of stabilizers or virgin resin on the recycled polypropylene from coffee capsules: thermal properties. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, 16., 2021, Ouro Preto. **Anais CBPol**. São Carlos: ABPol, 2021. v. 1.
2. KLERING, R. R.; SANTANA, R. M. C. Caracterização Termoquímica de diferentes cápsulas Nescafé Dolce Gusto ® pós-consumo visando estratégia de reciclagem. *In: SEMINÁRIO DE INOVAÇÃO E TECNOLOGIA DO IFSUL*, 9., 2020, Sapucaia do Sul. **Anais INOVTEC**. 2020.

RESUMO

Um produto que representa bem o avanço tecnológico do plástico e o desafio no âmbito de reciclagem são as cápsulas de café, que chegaram ao Brasil em 2006 e hoje dominam 2,5% do mercado de café no país. A cápsula é uma embalagem multicamada rígida, com matriz de polipropileno, e devido à complexidade desta embalagem, grande parte deste resíduo tem sido descartado em aterros. O estudo pretende comparar a eficácia de misturas de material reciclado de cápsulas de café NESCAFÉ® Dolce Gusto® com material virgem em relação a realização de aditivação direta de estabilizantes no material reciclado puro. Cápsulas pós-consumo deste tipo de café, após lavagem e secagem, foram moídas em moinho de facas e misturadas com polipropileno virgem (PPv), em câmara de mistura tipo Haake. Foram feitas misturas de PPv com 50, 60 e 70% de material reciclado (PPr), e uma mistura de material reciclado com aditivos (antioxidantes e absorvedor de UV), PPr-a. A partir das análises de DSC e FTIR verificou-se que diferentes tipos de cápsulas desta mesma marca apresentam matriz polimérica de polipropileno e pequenas quantidades de EVOH e PET. Análises térmicas, físicas, reológicas e ensaios mecânicos foram realizados em todas as amostras de misturas assim como na resina de PPv utilizada e no PPr. Os mesmos testes foram realizados após submeter as amostras a envelhecimento acelerado (UV). Para as análises termogravimétrica (TGA) e Tempo de Oxidação Induzida (OIT), a amostra PPr-a apresentou melhores resultados de estabilidade térmica e oxidativa. Os resultados de propriedades reológicas e colorimétricas indicaram menor indício de degradação para a amostra aditivada. Já os resultados de ensaios mecânicos apontaram que a amostras de blendas apresentam resultados mais satisfatórios ao serem comparadas com a amostra aditivada. Os resultados dos ensaios de tração e impacto Izod demonstraram que há uma boa compatibilidade entre as misturas de material reciclado e polipropileno virgem, e em geral, dentre as blendas, a que apresentou a melhor performance foi a amostra PPr/PPv 70/30. Em termos gerais, a aditivação e a mistura com polipropileno virgem trazem diferentes benefícios para o material, podendo ser escolhida a estratégia de reciclagem de acordo com a aplicação desejada para este material. Se a requisição for propriedades mecânicas poderíamos indicar o uso de blendas, já se a aplicação for com exposição ao ambiente poderíamos dar preferência a aditivação com estabilizantes.

Palavras-chave: cápsulas de café; resíduo pós-consumo; reciclagem mecânica; degradação.

ABSTRACT

A product that well represents the technological advance of plastic and the challenge in the field of recycling are coffee capsules, which arrived in Brazil in 2006 and today dominate 2.5% of the coffee market in the country. The capsule is a rigid multilayer package, with a polypropylene matrix, and due to the complexity of this package, much of this waste has been disposed of in landfills. The study intends to compare the effectiveness of mixtures of recycled material from NESCAFÉ® Dolce Gusto® coffee capsules with virgin material in relation to performing direct additives of stabilizers in pure recycled material. Post-consumer capsules of this type of coffee, after washing and drying, were ground in a knife mill and mixed with virgin polypropylene (PPv) in a Haake-type mixing chamber. PPv blends were made with 50, 60 and 70% recycled material (PPr), and a mixture of recycled material with additives (antioxidants and UV absorber), PPr-a. From the analysis of DSC and FTIR it was found that different types of capsules of the same brand have a polymer matrix of polypropylene and small amounts of EVOH and PET. Thermal, physical, rheological and mechanical tests were performed on all samples of mixtures as well as on the PPv resin used and on the PPr. The same tests were performed after subjecting the samples to accelerated aging (UV). For thermogravimetric (TGA) and Time of Induced Oxidation (OIT) analysis, the PPr-a sample showed better results in terms of thermal and oxidative stability. The results of rheological and colorimetric properties indicated less degradation evidence for the additive sample. The results of mechanical tests showed that the blend samples present more satisfactory results when compared with the additive sample. The results of the Izod tensile and impact tests showed that there is a good compatibility between the mixtures of recycled material and virgin polypropylene, and in general, among the blends, the one that presented the best performance was the PPr/PPv 70/30 sample. In general terms, the additivation and mixing with virgin polypropylene bring different benefits to the material, and the recycling strategy can be chosen according to the desired application for this material. If the request is for mechanical properties, we could indicate the use of blends, if the application is exposed to the environment, we could give preference to additives with stabilizers.

Keywords: coffee capsules; post-consumer waste; mechanical recycling; degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Cápsula de café Nestlé Dolce Gusto em corte.....	20
Figura 2 – Mercado de café em cápsulas no Brasil	22
Figura 3 – Estrutura molecular do polipropileno.....	22
Figura 4 – Configurações do polipropileno.....	23
Figura 5 – Tabela de propriedades do polipropileno utilizadas para cápsulas de café H606 ..	24
Figura 6 – Ciclo do plástico	25
Figura 7 – Fluxograma das etapas desenvolvidas.....	35
Figura 8 – Cápsula de café aberta para retirada do material orgânico de dentro	37
Figura 9 – Cápsulas após moagem inicial e cápsulas após moagem final.	38
Figura 10 – Câmara de mistura da Haake, amostras que saem da câmara após a mistura e amostras moídas em mini moinho de bancada.....	38
Figura 11 – Corpos de prova de ensaios mecânicos de tração	39
Figura 12 – Corpos de prova de ensaios mecânicos de impacto	40
Figura 13 – Representação do espaço cromático CIELab de cores.....	42
Figura 14 – Curvas de DSC das diferentes amostras de cápsulas de café Dolce Gusto: (a) Café matinal, (b) Mocha branca, (c)Mocha Marrom e (d) Café Bongiorno	44
Figura 15 – Curvas de DSC das diferentes amostras de lacres de café Dolce Gusto: (a) Café matinal, (b) Mocha branca, (c)Mocha Marrom e (d) Café Bongiorno.	45
Figura 16 – Curva de DSC de um dos <i>liners</i> das cápsulas de café Dolce Gusto	46
Figura 17 – Espectro de FTIR-ATR sobreposição de todas as cápsulas	46
Figura 18 – Espectro de FTIR-ATR sobreposição amostra de cápsula café matinal com polipropileno puro	47
Figura 19 – Espectro de FTIR-ATR sobreposição amostra de cápsula café matinal com EVOH	47
Figura 20 – Sobreposição dos espectros de FTIR de todos os lacres com PP	48
Figura 21 – Sobreposição dos espectros de FTIR de todos os lacres com PET	49
Figura 22 – Sobreposição dos espectros dos lacres lado externo com PET.....	49
Figura 23 – Sobreposição dos espectros dos lacres lado interno com PP.....	50
Figura 24 – Sobreposição de curvas termogravimétricas das amostras analisadas	51
Figura 25 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras pós UV	54
Figura 26 – Ampliação na região de início de perda de massa das amostras pós UV.....	54
Figura 27 – Sobreposição das curvas de TGA das amostras PPr e PPr pós UV.	55

Figura 28 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras PPr-a e PPr-a após exposição ao envelhecimento UV.....	55
Figura 29 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras PPv e PPv pós UV ..	56
Figura 30 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras de misturas PPv + PPr antes e após exposição ao envelhecimento UV.....	57
Figura 31 – Curvas térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de todas as amostras	58
Figura 32 – Sobreposição das curvas térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras das blendas PPv/PPr com a amostra PPv	58
Figura 33 – Sobreposição das curvas térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras PPr, PPr-a, PPv	59
Figura 34 – Sobreposição das curvas de OIT de todas as amostras	60
Figura 35 – Curvas térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras após envelhecimento UV acelerado.....	61
Figura 36 – Curvas de tempo de oxidação induzida (OIT) das amostras após envelhecimento UV acelerado.....	61
Figura 37 – Sobreposição dos espectros de FTIR da amostra PPv e PPv pós UV.....	62
Figura 38 – Sobreposição aproximada da região da banda característica da ligação C=O nas amostras PPv(lilás) e PPv pós UV (vermelho).....	63
Figura 39 – Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras PPr, PPr pós UV, EVOH e PET	63
Figura 40 – Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras PPr/PPv 50/50 antes e após UV	63
Figura 41 – Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras PPr/PPv 60/40 antes e após UV	64
Figura 42 – Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras PPr/PPv 70/30 antes e após UV	64
Figura 43 – Resultados de índice de fudezcomparativo entre as amostras antes e após exposição ao envelhecimento UV acelerado.....	67
Figura 44 – Gráfico comparativo de tensão no escoamento das amostras antes e após envelhecimento acelerado por UV.	69
Figura 45 – Gráfico comparativo da deformação no escoamento das amostras antes e após envelhecimento acelerado por UV	69

Figura 46 – Gráfico comparativo de módulo das amostras antes e após envelhecimento acelerado por UV	70
Figura 47– Gráfico comparativo da resistência ao impacto das amostras antes e após envelhecimento acelerado por UV	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulações preparadas na Haake	39
Tabela 2 – Dados referentes a análise de termogravimetria das amostras analisadas	52
Tabela 3 – Dados referentes a análise de termogravimetria das amostras após UV	53
Tabela 4 – Dados das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do segundo aquecimento das amostras avaliadas	59
Tabela 5 – Dados das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do segundo aquecimento das amostras avaliadas após exposição ao envelhecimento UV acelerado	62
Tabela 6 – Propriedades colorimétricas das amostras avaliadas antes e pós UV	65

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos	17
1.1.1 Objetivo geral.....	17
1.1.2 Objetivos específicos.....	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Materiais poliméricos	19
2.1.1 Aplicação	19
2.1.2 Cápsulas de café expresso	20
2.1.3 Polipropileno.....	22
2.2 Reciclagem de Polímeros	24
2.3 Embalagem Multicamada	28
2.4 Degradação de polímeros	29
2.5 Aditivos	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Materiais	36
3.1.1 Cápsulas de café.....	36
3.1.2 Aditivos	36
3.2 Métodos	36
3.2.1 Preparação das amostras	36
3.2.2 Moagem das cápsulas	37
3.2.3 Preparo das formulações.....	38
3.2.4 Reprocessamento PP virgem	39
3.3 Ensaio mecânicos	40
3.4 Análise térmica	40
3.5 Análise colorimétrica e óptica	41
3.6 Índice de fluidez (IF)	42
3.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	42
3.8 Ensaio de envelhecimento acelerado	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Etapa 1: Caracterização dos componentes da cápsula de café	44
4.1.1 Conclusão da Etapa 1	50

4.2 Etapa 2: Caracterização das amostras de misturas de reciclado com polipropileno puro e reciclado com aditivos	51
4.2.1 Termogravimetria (TGA)	51
4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Tempo de Oxidação Induzida (OIT)...	57
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.2.4 Propriedades colorimétricas.....	65
4.2.5 Propriedades reológicas.....	66
4.2.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas.....	67
4.2.6.1 Tração.....	67
4.2.6.2 Impacto	70
4.2.7 Conclusão Parcial da Etapa 2.....	71
5 CONCLUSÃO.....	73
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
REFERÊNCIAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos adquiriram, ao longo dos anos, uma importância muito significativa para a sociedade. Dos plásticos de uso geral aos de alto desempenho, os polímeros estão presentes em todos os aspectos da atividade humana. O processo de substituição dos materiais tradicionais pelos polímeros foi acontecendo progressivamente com crescimento vertiginoso de consumo dos polímeros (RABELLO, 2021). Segundo Zanin e Mancini (2015) como consequência disso, quantidades cada vez maiores de plástico são produzidas e postas em circulação, tendência que predominou no início desta década e deve permanecer ao longo dos próximos anos. E produzir estes materiais muito úteis e de boa qualidade é tão fundamental quanto preocupar-se com o seu destino após o uso, e a importância deste tema já é reconhecido por toda a sociedade, e encerra um dos mais desafiadores problemas ambientais urbanos da atualidade (ZANIN; MANCINI, 2015).

O problema de degradação do meio ambiente tem sido pauta de muitas discussões nos últimos anos (PEREIRA *et al.*, 2015; ROCHA; ANTUNES; PARTIDÁRIO, 2019; ROETZEL; FULLER; RAJAGOPALAN, 2017), uma vez que o mesmo tem sofrido com a grande quantidade de resíduo descartado e com o uso sem limites de recursos não-renováveis. Os recursos ambientais não são infinitos e, desta forma, os materiais que são utilizados como matéria-prima na indústria precisam ter um menor impacto ambiental, alta possibilidade de reciclagem e reuso (CONKE, 2018; ROETZEL; FULLER; RAJAGOPALAN, 2017).

Um produto que exemplifica muito bem este avanço técnico e moderno da utilização do plástico hoje em dia são as cápsulas de café. No Brasil, foram consumidas cerca de 1070 mil toneladas de café em 2017, onde 0,9% representa o consumo de cápsulas de café, o que são aproximadamente 10 mil toneladas. Além disso, a pesquisa prevê o crescimento de mil toneladas por ano até 2021, porque os consumidores são atraídos pela queda do preço das máquinas, pela dose única e variedades de café (EUROMONITOR, 2017). Com estes números crescentes vemos ainda mais a necessidade de serem implementadas soluções de reciclagem para este tipo de material.

Segundo a Nestlé®, em relação às cápsulas de café, o ideal é reciclá-las separadas de outros materiais plásticos. Existem algumas iniciativas que partiram da própria companhia para incentivar o descarte correto e a reciclagem deste material, porém a abrangência é pequena, limitando-se apenas a algumas regiões do país (REDAÇÃO CICLO VIVO, 2020). Uma empresa do tipo “*start-up*”, tem parceria com a Nescafé Dolce Gusto, lá as cápsulas feitas de

polipropileno são recicladas para se tornarem um novo produto para a empresa, como por exemplo suportes para as cápsulas de café. Eles possuem um monopólio da tecnologia para reciclar esse tipo de resíduo no país, mas ocorrem dificuldades na logística reversa (VIALLI, 2017).

O Polipropileno (PP) é utilizado em diversas aplicações, pois possui propriedades versáteis, baixa densidade e boa processabilidade. São produzidos diferentes tipos de PP e suas propriedades dependem de sua composição e estrutura de cadeia (LIBERMAN *et al.*, 2013). O PP é um polímero semicristalino, podendo ser produzido de diferentes formas de acordo com a aplicação desejada. Geralmente sua produção é realizada através da polimerização do gás propeno, e ele corresponde a um dos plásticos mais importantes do mundo contemporâneo (CORRÊA, 2007). O PP homopolímero, resistente a altas temperaturas, possui boa resistência a solventes, podendo ser usado na fabricação de peças como dobradiças, autopeças, embalagens para alimentos, fibras e mono filamentos. Já o copolímero é um material transparente, mais flexível e resistente (exceto resistência química) quando comparado ao homopolímero, normalmente é utilizado em embalagens domésticas, frascos, e embalagens em geral (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST), 2020).

Além disso o PP é um material que possibilita diversos processos de transformação, como extrusão, sopro e injeção, podendo ser combinados entre si. Porém, devido à presença do carbono terciário na cadeia polimérica é passível à oxidação. Quando comparada ao PE, este processo ocorre mais rápido e facilmente nos polipropilenos, reduzindo o peso molecular do material, acarretando uma perda gradual das propriedades mecânicas do polímero (CORRÊA, 2007). Devido a isso diversos aditivos costumam ser adicionados às resinas poliméricas durante sua fabricação e processos de transformação. Entre eles estão os estabilizantes que através de vários mecanismos de atuação, impedem ou minimizam o processo de degradação dos polímeros (RABELLO, 2000).

Os polímeros possuem pelo menos um antioxidante em sua composição, entretanto são utilizadas misturas de antioxidantes primários e secundários devido ao efeito sinérgico obtidos através dessa combinação. Os antioxidantes primários possuem função principal de atuar no início do processo de oxidação, bloqueando as reações em cadeia, já os antioxidantes secundários atuam em etapas intermediárias das reações de degradação (COLTRO; MACHADO, 2011). Sendo o PP uma poliolefina, os níveis de concentração de antioxidantes normalmente utilizados variam de 0,05% a 0,4% dependendo do substrato, condições de processamento e requisitos de estabilidade térmica a longo prazo (CIBA, 1998a, 1998b).

Além dos antioxidantes, existem aditivos estabilizantes utilizados para proteger o polímero contra os efeitos da radiação ultravioleta, são os conhecidos como fotoestabilizantes, podendo também ser utilizado mais de um tipo de maneira combinada (RABELLO, 2000).

As cápsulas de café pós-consumo são um recurso de grande valor agregado, pois podem ser transformadas em uma nova matéria-prima, também chamada de matéria-prima secundária. Diversos trabalhos sugerem que uma das formas mais ambientalmente correta de reaproveitamento dos plásticos é a reciclagem mecânica (OLIVEIRA, M., 2012). Um aspecto fundamental neste tipo de reciclagem é a qualidade final da resina processada. Embora seja possível reciclar misturas de plásticos, é preferencial que haja somente um tipo de plástico para a obtenção de melhores propriedades (SERRANTI; BONIFAZI, 2019).

Visando o reaproveitamento do resíduo através de reciclagem mecânica, o trabalho parte da caracterização das cápsulas de café, seguido da realização de misturas de resina virgem com material reciclado proveniente das cápsulas, e uma contendo material reciclado das cápsulas e aditivos estabilizantes. Foram avaliadas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas das formulações e também do material reciclado puro e do polipropileno virgem. O estudo pretende comparar a eficácia de misturas de material reciclado com material virgem em relação a realização de aditivação direta de estabilizantes no material reciclado puro. Os mesmos testes foram realizados após submeter as amostras a envelhecimento UV acelerado. Além de aproveitar os resíduos respeitando os pilares da sustentabilidade: social, econômico e ambiental, o estudo busca possibilitar o uso de uma fonte secundária de matéria prima que atenda requisitos de propriedades térmicas e mecânicas para sugerir uma possível aplicação para este material.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Comparar a eficácia de misturas de material reciclado de cápsulas de café NESCAFÉ® Dolce Gusto® com material virgem em relação a realização de aditivação direta de estabilizantes no material reciclado puro.

1.1.2 Objetivos específicos

- Identificar os materiais poliméricos das cápsulas através de caracterização por FTIR, DSC e TGA;

- Avaliar as propriedades térmicas (DSC, TGA e OIT), mecânicas (tração e impacto), e reológicas (índice de fluidez) dos materiais (reciclado e resina virgem), bem como das misturas;
- Determinar a composição ótima de blendas de material reciclado e polipropileno virgem;
- Avaliar a influência da incorporação de antioxidantes primários e secundários e fotoestabilizantes no material reciclado puro;
- Analisar o efeito nas propriedades das amostras após serem submetidas a envelhecimento acelerado UV.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado uma revisão da literatura sobre os principais tópicos que envolvem este trabalho.

2.1 Materiais poliméricos

Os polímeros são fundamentais para a sociedade moderna graças à sua versatilidade e capacidade de inovação, podendo oferecer soluções personalizadas para uma ampla variedade de necessidades em inúmeros produtos, aplicações e setores. Em 2017, a produção global destes foi de 350 milhões de toneladas (Plastics Europe e EPRO, 2018). Ellen MacArthur Foundation (2016) acredita ainda que esse valor seja triplicado em 2050, principalmente por ser utilizado em praticamente todos os setores da sociedade, têxtil, automobilístico, médico, farmacêutico, construção civil e outros, pelo baixo custo e facilidade de fabricação.

2.1.1 Aplicação

Pode-se destacar algumas aplicações que estão ligadas a aspectos importantes como evitar desperdícios de alimentos antes do consumo, aumentar o tempo de vida do produto envasado, reduzir o desperdício de água e emissão de gases de efeito estufa. Segundo a ABIPLAST (2019), o desperdício de alimentos é responsável por 1/3 das emissões de gases de efeito estufa (GEE's) no mundo, e as embalagens plásticas, que assim como outras, funcionam como barreiras ao meio externo, protegendo o alimento, aumentando sua vida de prateleira, garantindo a sua qualidade e segurança ao longo da cadeia produtiva e também junto ao consumidor.

O plástico está presente também em bolsas de sangue e soro, cateteres e embalagens para resíduos hospitalares, que ajudam na cura e prevenção de doenças, além de outros diversos setores tecnológicos, automobilísticos e eletroeletrônicos. Além disso a linha de produtos muito utilizados, com baixo custo e que contribui para a praticidade, higiene e segurança, são os materiais descartáveis, como é o caso das cápsulas de café.

2.1.2 Cápsulas de café expresso

O sistema de café expresso em cápsulas teve sua primeira aparição em 1976 quando o grupo Nestlé, patenteou o sistema (CÂMARA *et al.*, 2017; OLIVEIRA, R. *et al.*, 2013). A descoberta uniu o conceito da cafeteira doméstica e de expresso profissional com a tecnologia e a engenharia, culminando no desenvolvimento de cápsulas preenchidas com café. O conceito do café em cápsulas só obteve destaque em 1988, sendo a Nespresso, do grupo Nestlé, a única fabricante do ramo (CÂMARA *et al.*, 2017). Segundo Rosa (2018) foi a partir dos anos 2000 que algumas patentes da fabricante perderam a validade, resultando na inserção de outras famosas torrefadoras no setor do café expresso em cápsulas.

As capsulas de café expresso representam bem o avanço técnico e moderno da utilização do plástico nos dias de hoje. De acordo com Cozzolino *et al.* (2015), as cápsulas podem apresentar uma estrutura em que o fundo e a parte superior da cápsula são constituídos de polipropileno (PP) ou, em outros casos, o topo da cápsula seria uma tampa de duas camadas, constituídas por alumínio e polietileno.

No entanto, atualmente são mais de 70 empresas atuantes no segmento de cápsula, apenas no mercado brasileiro (BUREAU DE INTELIGÊNCIA COMPETITIVA DO CAFÉ, 2015). Assim a composição da cápsula pode ser alterada, incluindo diferentes elementos e materiais. Um dos sistemas de cápsulas de café mais bem-sucedidos, é de responsabilidade da Nestlé e contém uma cápsula que é constituída por uma tampa, um invólucro, uma folha de extração e uma placa de extração, como podemos ver na Figura 1 (GARCIN *et al.*, 2015).

Figura 1 – Cápsula de café Nestlé Dolce Gusto em corte



Fonte: Nescafé Dolce Gusto (2017).

A tampa pode ser de alumínio, liga de alumínio ou um laminado, compreendendo pelo menos uma camada formada de alumínio ou liga de alumínio. Alternativamente, pode ser utilizado outro material adequadamente dúctil. A tampa ainda pode compreender um verniz de

selagem a quente ou um adesivo de selagem a quente para melhorar a vedação da tampa ao invólucro (HALLIDAY; SHABUDIN; OLIVER, 2016).

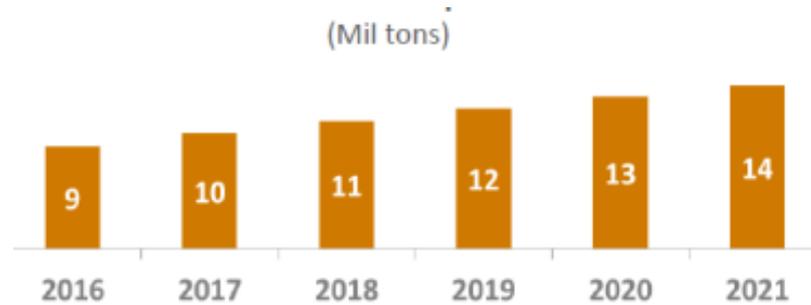
O invólucro é delimitado por um corpo substancialmente tronco-cônico, com uma parede lateral cônica, um fundo, uma abertura e uma aba, que se estende para fora a partir da borda interna da parede lateral. Os materiais que podem constituir a parede do corpo tronco-cônico são grupos que consistem em homopolímeros, copolímeros e suas misturas. Além disso, a uma ou mais camadas de polímero podem ser incorporados camadas de ligação ou uma ou mais camadas de barreira para inibir a transmissão de umidade e oxigênio, no qual o poli(etileno-álcool vinílico) (EVOH) é um dos materiais de camada de barreira mais adequado (GARCIN *et al.*, 2015; HALLIDAY; SHABUDIN; OLIVER, 2016).

A folha de extração, outro elemento da cápsula, é usualmente feita de alumínio, que se rasga ou se estica sob pressão, ao ser pressionado sobre a placa de extração. Deste modo, a placa de extração contém pequenas pirâmides em relevo e uma rede de pequenos canais de fluxo (GARCIN *et al.*, 2015)

Segundo Cozzolino *et al.* (2015) camadas de EVOH são utilizadas de forma intercalada entre as camadas de PP da cápsula para melhorar a propriedade de barreira ao oxigênio. A Nescafé Dolce Gusto líder no mercado em café em monodose em 20 países, a título de exemplo, fabrica cápsulas termoformadas em polipropileno com uma camada de barreira EVOH para fornecer proteção contra o oxigênio e prolongar a vida útil (BOLTON, 2015).

Devido ao interesse geral dos indivíduos da sociedade atual em otimizarem seu tempo, as cápsulas de café vêm aumentando seu público a cada ano, por trazerem grande praticidade na maneira de preparar um café. No Brasil, foram consumidas cerca de 1070 mil toneladas de café em 2017, onde 0,9% representam o consumo na forma de cápsulas, representando aproximadamente 10 mil toneladas. Além disso, pesquisas estão prevendo um crescimento de cerca de mil toneladas por ano até 2021, devido à queda nos preços das máquinas, preferência dos consumidores pela dose única e pela oferta de grande variedade de tipos café disponíveis no mercado. Segundo o gráfico da Figura 2, o mercado de café em cápsulas no Brasil vem crescendo 1 mil tons ao ano entre 2016 e 2019, com projeção de ter o mesmo crescimento até 2021 (EUROMONITOR, 2017).

Figura 2 – Mercado de café em cápsulas no Brasil



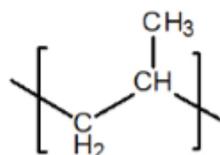
Fonte: Euromonitor (2017).

Segundo Vialli (2017), a empresa Nestlé® relata sobre algumas dificuldades encontradas no processo de reciclagem das cápsulas, uma delas é o fato de que o ideal é que seja feita a reciclagem deste material separado de outros materiais plásticos. Existem algumas iniciativas que partiram da própria companhia para incentivar o descarte correto e a reciclagem deste material, porém a abrangência ainda é pequena (REDAÇÃO CICLO VIVO, 2020). Uma empresa do tipo *start-up* tem parceria com a Nescafé Dolce Gusto, lá as cápsulas feitas de polipropileno, são recicladas para se tornarem um novo produto para a empresa, como por exemplo suportes para armazenagem das cápsulas entre outros pequenos objetos.

2.1.3 Polipropileno

O polipropileno (PP), utilizado como matriz polimérica nas cápsulas de café, é um termoplástico semicristalino, produzido a partir da polimerização do propeno na presença de catalisadores estéreo específicos. É considerado um produto inerte, totalmente reciclável e sua tecnologia de produção tem baixo impacto ambiental. Estas são características atraentes em comparação com materiais alternativos, além de apresentar múltiplas aplicações, razão pela qual é considerado um dos produtos termoplásticos mais desenvolvidos atualmente (THOMPSON, 2009). Na Figura 3, é possível observar a configuração de sua cadeia polimérica.

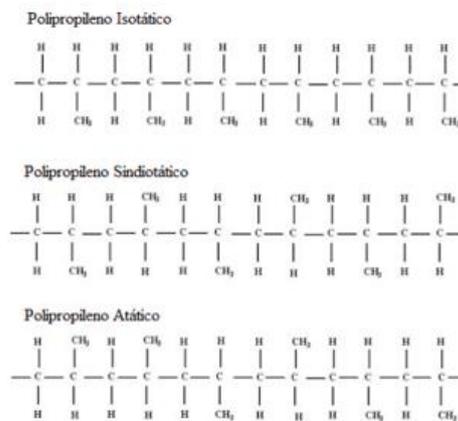
Figura 3 – Estrutura molecular do polipropileno



A estrutura molecular do polipropileno pode apresentar três configurações: isotática, sindiotática ou atática. Sendo a isotática semicristalina, com 50-80 % de cristalinidade, que possui um arranjo com os grupos laterais do mesmo lado da cadeia polimérica. Na estrutura sindiotática os grupos laterais são organizados alternados ao longo da cadeia principal, isso reduz sua cristalinidade. Por fim a estrutura atática é amorfa, com baixa massa molecular e um arranjo com os grupos laterais ordenados aleatoriamente ao longo da cadeia (CANEVAROLO JÚNIOR, 2002; LIMA, 2015). A taticidade proporciona melhores propriedades físicas, mecânicas e térmicas ao material no estado sólido, além disso, por ser semicristalino possui ponto de fusão e cristalização, permitindo vasta aplicação comercial, uma diversidade de processamentos, e a reciclagem após descarte (LUZ; GONÇALVES; DEL'ARCO, 2007).

De acordo com Fermino (2011), o PP quando fabricado industrialmente é considerado um polímero linear constituído por uma sequência de hidrocarbonetos saturados. A cada dois átomos de carbono desta cadeia principal, um grupo metil (CH_3) é apresentado na forma de ramificação. Isto torna possível distinguir as três formas isoméricas de polipropileno, conforme Figura 4.

Figura 4 – Configurações do polipropileno



Fonte: Canevarolo (2010).

Os processos industriais mais utilizados são voltados para a fabricação de PP isotático. Pois este apresenta maior interesse comercial, devido ao baixo custo de produção e pelo fato de favorecer o desenvolvimento de regiões cristalinas, que conforme as condições de processamento permite obter uma cristalinidade entre 40 e 70% (SMITH; HASHEMI, 2010).

Uma das resinas de polipropileno utilizadas para cápsulas de café expresso é um PP homopolímero, ou seja, possui somente o monômero propeno em sua estrutura. Possui baixo índice de fluidez, aditivação para uso geral, boa processabilidade e excelente produtividade, ótimo balanço rigidez/impacto, elevada resistência ao fundido, boas propriedades óticas e baixa transferência de sabor e odor (BRASKEM, 2019). Algumas das propriedades desse material constam na Figura 5.

Figura 5 – Tabela de propriedades do polipropileno H606, um dos grades utilizados para cápsulas de café (Braskem).

Especificações	Unidade	Valores
Antioxidante Primário Tetrafenólico	ppm	500 ± 39
Antioxidante Secundário Fosfito	ppm	1000 ± 83
Estearato de Cálcio (CaSt)	ppm	500
Solúveis em Xileno (SX)	%	4,1
Índice de fluidez (IF)	g/10min	2,1 ± 0,2
Módulo Elástico	Mpa	1184 ± 47
Impacto Izod	J/m	36 ± 1,4
Temperatura de Cristalização (T _c)	°C	118
Temperatura de fusão (T _{m2})	°C	164
Percentual de Cristalização (X _c)	%	53 ± 6,9

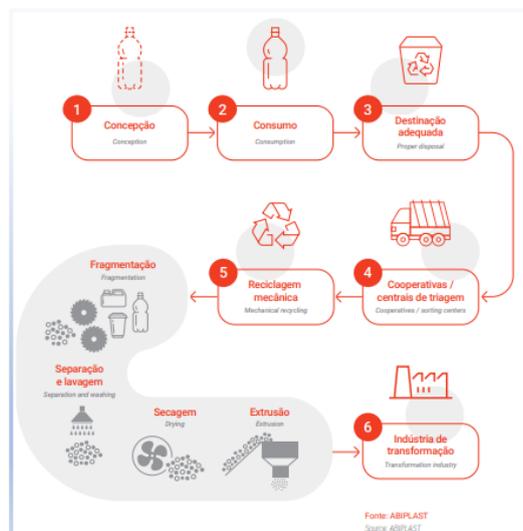
Fonte: Adaptado de Braskem (2019).

2.2 Reciclagem de Polímeros

Segundo a literatura, 8300 milhões de toneladas métricas (Mt) de plásticos foram produzidos no mundo até agora. Aproximadamente 6300Mt de resíduos plásticos foram produzidos entre 1950 e 2015, em que 9% foi reciclado, 12% foi incinerado e 79% foi colocado em aterros ou descartados no meio ambiente. Estudos preveem que 12.000 Mt de plástico se tornem resíduos em aterros sanitários até 2050 (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Segundo Plastics Europe (2019) de 2006 a 2016 registrou-se um aumento de 79% no volume de resíduos plásticos coletados para serem reciclados e uma diminuição de 43% dos aterros na Europa. O plástico pós-consumo é visto como um recurso valioso, podendo ser transformado em uma nova matéria-prima ou até mesmo em energia (PLASTICS EUROPE, 2019).

No ano de 2015 o Brasil apresentou uma retração no índice de reciclagem (de 26,7% para 22,2%) provavelmente em decorrência do recesso da economia no país. Entretanto, em 2016 atingiu-se 25,8%, com a indústria produzindo 550 mil toneladas de plástico reciclado pós-consumo. O Brasil tem demonstrado um significativo avanço, apesar de ainda não ser suficiente, principalmente quando observado as diferentes dimensões territoriais em comparação a alguns países da Europa (ABIPLAST, 2018). Apesar destas melhorias, os dados ainda assim representam um baixo volume de reciclagem de plásticos, visto que seu tempo de degradação na natureza é longo, estes resíduos precisam de estratégias e programas efetivos e específicos para intensificar e a reutilização e reciclagem (HAMAD; KASEEM; DERI, 2013; SANCHEZ *et al.*, 2017). A Figura 6 apresenta o ciclo do plástico.

Figura 6 – Ciclo do plástico



Fonte: ABIPLAST (2018).

A indústria do plástico passa por constantes transformações, tanto em seu processo produtivo, quanto em suas aplicações. Diante de novas necessidades do mercado, toda a sua concepção tem sido frequentemente questionada e repensada de maneira a trazer melhorias ao setor. Entretanto, é necessário avaliar os desafios que envolvem essa questão de forma criteriosa, a fim de encontrar soluções concretas e viáveis para a sociedade e para o meio ambiente. Mudanças devem envolver toda a cadeia estendida do plástico - transformadores, recicladores, indústria de bens de consumo, cooperativas, varejo, petroquímicas e gestores de resíduo, abrangendo consumidores e poder público, gerando debates de caráter técnico. Dessa maneira, em um trabalho colaborativo, é possível encontrar novas soluções atendendo todas as necessidades industriais e ambientais (ABIPLAST, 2018).

O PP além de ser amplamente aceito para a reciclagem, também traz um alto valor do mercado final para os recicladores e é crescente a demanda pós-consumo, o que cria um incentivo para a sua captura durante o processo de reciclagem. A Associação de Recicladores de Plástico (APR), identificou através de pesquisa realizada com 21 empresas a demanda de mais de 280 milhões de libras de resina pós-consumo de PP anualmente (ASSOCIATION OF PLASTIC RECYCLERS, 2019). O PP é considerado um commodity, e no Brasil é o polímero mais consumido devido, principalmente, às suas propriedades mecânicas e térmicas que facilitam o processamento e posterior reciclagem (ABIPLAST, [2019]; MOHANTY; MISRA; DRZAL, 2005).

O PP tem uma grande importância em aplicações comerciais, com produtos obtidos por processos de transformação (por exemplo, extrusão e moldagem por injeção). Nestes processos, os polímeros são expostos a alto cisalhamento e calor levando a degradação termo-mecânica induzida por processo mutuo como o que os resíduos de plástico pós-consumo experimentariam durante o reciclagem primária (termo-mecânica) ou também conhecida como ciclo descendente. Em um trabalho recente de Jubinville *et al.* (2021), os autores construíram um revisão abrangente que cobriu a coleta de resíduos de PP, reciclagem e, seu uso posterior, e em geral, quando o PP sofre degradação termo-mecânica, o principal mecanismo de condução é molecular por fragmentação (por exemplo, cisão da cadeia) produzindo moléculas de tamanhos menores (JUBINVILLE *et al.*, 2021).

A reciclagem do PP tem grande potencial, pois a maioria de seus produtos é produzida sem cargas. Mas sua degradação durante o processamento e aplicação afeta suas propriedades. A degradação do PP é causada por calor, luz, oxigênio, umidade, etc., e estes afetam suas propriedades químicas, ópticas, físicas e mecânicas, portanto, reduzem sua vida, e por isso a reciclagem de produtos poliméricos é limitada para certos materiais apenas (NASIR; YASIN; ISLAM, 2011).

A reciclagem de resíduos sólidos de plásticos se divide em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (SINGH *et al.*, 2017; SPINACÉ; DEPAOLI, 2005). A primária e a secundária estão relacionadas à reciclagem mecânica, na primária há a utilização de resíduos pós-industrial e na secundária resíduos pós-consumo. A reciclagem terciária está relacionada com a reciclagem química, onde os resíduos são despolimerizados voltando a ser monômeros ou hidrocarbonetos. E na quaternária envolve a reciclagem energética, que é um processo de recuperação de energia através da incineração (SINGH *et al.*, 2017; SPINACÉ; DEPAOLI, 2005).

No Brasil há cerca de 1072 empresas recicladoras de plásticos, sendo a reciclagem mecânica a mais utilizada, devido a fatores econômicos e ao alto volume de resíduos plásticos (ABIPLAST, [2019]). Esse tipo de reciclagem é um processo que inclui várias etapas dependendo da realidade do local; os resíduos são moídos, separados, lavados e reprocessados, dependendo da forma, densidade, cor e composição química (RAGAERT; DELVA; VAN GEEM, 2017). Através desse processo, os resíduos podem ser reciclados e diretamente reutilizados na fabricação de novos produtos (HAMAD; KASEEM; DERI, 2013).

Avanços no processamento de alimentos e também nos materiais utilizados em embalagens, desempenham um importante papel na função de manter estes alimentos seguros para consumo e com uma vida útil estendida. Além disso, as tecnologias de embalagens também levaram a diferentes comportamentos de consumo (por exemplo, refeições prontas). Em 2017, a embalagem representou mais de 30% da produção global de plásticos. Na Europa (UE27, Noruega, Reino Unido, Islândia e Suíça), embalagens plásticas flexíveis, comumente utilizadas no setor de alimentos, representou mais de 40% do mercado de embalagens devido ao aumento do consumo de alimentos embalados e produtos de confeitaria (GEIJER, 2019). Invenções como as películas de plástico multicamada (MLP) combinam os méritos de diferentes materiais funcionais em uma única forma laminada, realizando assim uma miríade de funções de embalagem, como suporte mecânico, barreira gasosa, barreira de luz, capacidade de selagem e impressão (para comunicação e marca identidade).

Há um desafio em torno da reciclagem deste tipo de embalagem visto que nela se encontram diferentes materiais e não somente um tipo como normalmente é encontrado em resíduos coletados separadamente para serem reciclados. A reciclagem mecânica é o tipo de reciclagem mais utilizada em soluções de reciclagem para resíduos de embalagens multicamada, pois é comparativamente econômico e atualmente a forma mais comum de reciclagem (AL-SALEM; LETTIERI; BAEYENS, 2009; GOLDBERG; HAIG; MCKINLAY *et al.*, 2019; RAGAERT; DELVA; VAN GEEM, 2017). É tipicamente caracterizada por cominuir artigos plásticos em pedaços menores usando trituração e cisalhamento, seguido de fusão e mistura para produzir uma mistura de polímeros (WAGNER; SCHLUMMER, 2020; ZHAO; LV; NI, 2018).

2.3 Embalagem Multicamada

Como já comentado anteriormente, o PP é uma resina versátil, podendo ser utilizada em uma vasta gama de produtos em diversos segmentos do mercado. Entretanto, todo polímero deve passar por uma ou mais fases de processamento para chegar ao seu produto e tornar possível uma aplicação específica. De modo geral, é possível classificar os principais tipos de processamento de termoplásticos em: termoformagem, moldagem por compressão, calandragem, extrusão, sopro e injeção (PETRY, 2011).

As embalagens multicamada envolvem a utilização de PP como camada externa para proteger a camada interna, que no caso das cápsulas apresentam normalmente o EVOH, que age contra a exposição contínua a degradação e ao ataque por água. O PP é a resina mais comumente utilizadas em aplicações de filmes para embalagem, devido ao baixo custo, excelentes propriedades de barreira à umidade e fácil processabilidade (CRIPPA, 2006). Portanto, a combinação de PP com EVOH em uma estrutura de multicamadas se torna um candidato interessante para aplicações alimentares, por se obter um material de baixo custo com propriedades de barreira elevadas.

O EVOH é um copolímero de etileno e álcool vinílico, é produzido através de uma reação de pós-polimerização de um copolímero de poli (etileno-co-acetato de vinila) original, no qual o grupo acetóxi é convertido em um álcool secundário (LAGARÓN *et al.*, 2001). Este material apresenta faixa de temperatura de fusão (T_f) e temperatura de transição vítrea (T_g), que a depender da composição do copolímero pode variar, de 160°C a 191°C e 48°C a 72°C (LIMA, 2015; QUENTAL; HANAMOTO; FELISBERTI, 2005).

Além disso, o EVOH apresenta excelente propriedades de barreira a gás, razão para cada vez mais serem utilizados na indústria de embalagens como camada de barreira para proteger os alimentos da entrada de oxigênio e da perda de aroma e sabor, influenciando também no aumento da vida útil da embalagem. (LAGARÓN *et al.*, 2001).

A cada reprocessamento ou pela própria história de utilização, novos grupos sensíveis são gerados, que tornarão o material mais susceptível aos efeitos degradativos. Por essa razão é absolutamente essencial se fazer uma re-estabilização nos materiais reciclados para torná-los minimamente viáveis tecnologicamente (RABELLO, 2021).

2.4 Degradação de polímeros

O termo degradação significa reações químicas, geralmente indesejáveis, provocadas pelo meio externo e que alteram as propriedades dos polímeros. A degradação pode ser provocada por diferentes meios, como temperatura, radiação ultravioleta, radiação gama, entre outras. Quando ocorre com participação do oxigênio, tem-se as degradações oxidativas: termo-oxidativa, foto-oxidativa, radio-oxidativa, entre outras. Ao contrário da degradação por hidrólise, que é restrita a alguns tipos de materiais, todos os polímeros sofrem os efeitos da degradação oxidativa. (RABELLO, 2021)

Um dos principais problemas encontrados pela reciclagem mecânica de polímeros é a obtenção de um material reciclado que não apresenta bom desempenho mecânico, e isto se deve à dois fatores, sendo o principal deles a ocorrência de processos degradativos durante o reprocessamento (LA MANTIA, 2015).

Materiais poliméricos sempre estão sujeitos a degradação ou alteração de suas propriedades ao longo do tempo, devido a suas características próprias, tornando a vida útil deste tipo de material limitada. Ao longo do tempo, é possível observar perdas em propriedades, principalmente mecânicas, mas que podem refletir em outros aspectos, como flexibilidade, resistência elétrica, aspecto visual, dureza e outras qualidades em geral do material (BERTIN *et al.*, 2010; DE PAOLI, 2008). Segundo La Mantia (2015), conhecer os processos degradativos é algo muito relevante devido aos efeitos que estes podem causar na estrutura química da macromolécula, tais como variação e distribuição de massa molecular, formação de ramificações ou reticulação, formação de compostos oxigenados, insaturações, alterações em aspectos superficiais como perda de brilho, amarelamento entre outros.

Durante o processamento pode haver degradação térmica, mecânica e oxidativa, enquanto durante a exposição ambiental ocorrem fotooxidação, hidrólise e ozonólise. Em todos os casos formam-se, nas quebras de cadeia, macro radicais muito reativos, que dão origem a várias reações químicas que podem levar a formação de ramificações, reticulações, redução da massa molar ou mesmo a despolimerização (BATALIOTTI, 2016).

A degradação térmica é o resultado da falta de resistência a temperatura ou estabilidade térmica. Ela está relacionada a facilidade de ruptura das ligações químicas moleculares, sob o efeito do fornecimento de calor e sem a presença de oxigênio, na qual a energia fornecida pelo calor é maior do que a energia das ligações intramoleculares (DE PAOLI, 2008). Portanto, a

estabilidade térmica é considerada uma característica do polímero e depende da natureza dos grupos químicos presentes, pois estes são responsáveis por definir a energia de dissociação das ligações (RABELLO, 2021).

A degradação térmica raramente acontece durante a utilização dos produtos poliméricos, mas assume uma grande importância durante o processamento do polímero. Isto se deve às características de processos, seja no processamento ou transformação, as quais ocorrem com altas temperaturas o que possibilita o início da degradação. Geralmente não se observa perda significativa de propriedades físicas, considerando que o processo tenha um controle adequado do calor fornecido e do tempo de residência do polímero nesta condição (AGARRALLUA, 2015; RABELO, 2000).

O polímero apresenta irregularidades estruturais oriunda de oscilações na polimerização, onde ligações podem estar mais enfraquecidas do que no restante da cadeia polimérica, aumentando a taxa de degradação. As ramificações influenciam diretamente no empacotamento das cadeias, e por consequência na cristalinidade do polímero. A degradação térmica pode ser favorecida por um maior número de ramificações, pois estericamente o material polimérico estará mais fraco em relação as forças intermoleculares, e principalmente, intramoleculares (AGARRALLUA, 2015).

Podemos considerar que alguns subprodutos ou impurezas, como hidroperóxidos ou peróxidos, presentes no material polimérico são mais reativos do que a cadeia polimérica. Assim dão início ao processo de degradação, onde os “radicais livres” apresentam papel determinante (ALLEN, 1983; LOPES, 2011).

Independente da forma ou tipo de classificação da degradação, a primeira etapa, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Esse rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo (DEL CARPIO, 2010).

Na maioria dos casos essas espécies reativas são os radicais livres. A iniciação, ou seja, a geração dessas espécies pode ser oriunda do calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico. Todas essas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (DEL CARPIO, 2010).

A degradação oxidativa é um tipo de degradação que acontece a partir da ação do oxigênio atmosférico ou de outros oxidantes iniciados por processos térmicos, ocorrendo durante o uso, normalmente em temperaturas elevadas ou, mais frequentemente, durante o processamento (RABECK, 1995; RABELLO, 2000).

Classifica-se as degradações termoxidativa e fotoxidativa como os mais importantes tipos de degradação oxidativa dos polímeros, sendo nomeadas de acordo com o seu mecanismo de degradação. Ocorrendo como uma reação em cadeia, partindo da quebra das ligações da cadeia principal, gerando alterações tanto nas propriedades físicas quanto nas propriedades químicas dos polímeros (RABECK, 1995; RABELLO, 2000).

De acordo com Rabello (2000), a degradação depende da presença de grupos e ligações facilmente oxidáveis na macromolécula. Alguns polímeros, como o polimetilmetacrilato (PMMA), são mais resistentes à oxidação, enquanto polímeros insaturados (como as borrachas) são facilmente oxidáveis em virtude das ligações duplas presentes.

Os principais responsáveis pela iniciação da degradação oxidativa são a radiação ultravioleta e grandes quantidades de calor. Com esses é inevitável a ocorrência de alterações das características dos polímeros, e o envelhecimento é uma consequência que ainda leva à piores propriedades mecânicas. Outros aspectos, são o surgimento de odor, amarelecimento do material, menor transparência e perda de brilho, podendo chegar a sua completa degradação (FERNANDES *et al.*, 2012; RABECK, 1995).

O agente da oxidação na degradação polimérica termoxidativa geralmente é o oxigênio, sendo ela iniciada por processos que envolvem aumento de temperatura. Já na degradação fotoxidativa, é iniciado pela radiação ultravioleta, sendo que esta radiação pode ser absorvida por determinados grupos que estão presentes no polímero, aumentando assim a excitação eletrônica, o que pode causar a cisão molecular (RABELLO, 2000).

A combinação da degradação térmica, oxidativa e mecânica, pode acarretar no processo de degradação termomecânica. As reações que causam modificações dos polímeros e também atuam como iniciadores das reações de degradação estão relacionadas às condições que ocorrem durante o processamento, como altas temperaturas e cisalhamento dos materiais poliméricos (BATALIOTTI, 2016).

Outra significativa fonte de degradação dos materiais poliméricos é a radiação ultravioleta (UV). A radiação UV caracteriza-se por comprimentos de onda na faixa de 100 a 400 nm, correspondendo em torno a 5% da radiação solar. No entanto, parte desta radiação é absorvida pela camada de ozônio, e o comprimento mínimo de onda que atinge a superfície terrestre é de 290 nm. Alguns polímeros são compostos por ligações passíveis de excitação eletrônica nestes comprimentos de onda, podendo ocorrer cisões moleculares, e, a partir disso, a geração de radicais livres. A partir daí, processos degradativos podem ocorrer de forma semelhante à degradação termoxidativa. Apesar de tanto o polietileno quanto o polipropileno

apresentarem sensibilidade espectral apenas para comprimentos de onda menores que 250 nm, estes são compostos altamente suscetíveis à fotodegradação, especialmente o PP. Estudos atribuem essa característica à presença de substâncias como hidroperóxidos e carbonilas geradas durante o processamento ou síntese do material, as quais atuam como iniciadores de fotodegradação, ou cromóforos. Para materiais que serão utilizados em ambientes externos, a fotodegradação apresenta significativa importância.

2.5 Aditivos

O uso de aditivos para o ajuste das propriedades dos polímeros é considerado como a alternativa mais rápida, fácil, versátil e econômica quando comparado com a síntese de novos polímeros ou mesmo com a copolimerização. Pode-se considerar que praticamente nenhum produto polimérico seja comercializado sem a presença de aditivos. Os aditivos são adicionados com três objetivos principais: proteger o material, seja durante o processamento ou ao longo de sua vida útil, melhorar o processamento e/ou modificar as suas propriedades. A escolha do tipo e da concentração do aditivo a ser adicionado deve ser feita de forma bastante criteriosa e com estudos experimentais de desenvolvimento de formulações (RABELLO, 2021)

Podendo os processos de degradação nos polímeros acontecerem em maior ou menor intensidade, independentemente do tipo e do uso do polímero, é possível observar a alteração das propriedades dos materiais termoplásticos a partir de algumas modificações estruturais como cisão da cadeia polimérica, alteração na estrutura química e degradação ou eliminação dos aditivos presentes, sendo consequências dos diversos tipos de ataques físicos e/ou químicos a que o material está sujeito durante o processamento ou sua utilização. Por estes motivos, se torna extremamente necessário realizar a aditivação dos materiais poliméricos para retardar estes processos de degradação e manter ou atingir características necessárias às aplicações diversas (DE PAOLI, 2008; RABELLO, 2021).

Os aditivos mais utilizados são os estabilizantes. São aditivos considerados obrigatórios, que atuam na proteção das moléculas, evitando ou retardando os efeitos degradativos. Os principais são os antioxidantes primários e secundários, que, respectivamente reagem com os radicais livre e desativam os hidroperóxidos. Estabilizantes como os desativadores de metais, os foto-estabilizantes e os estabilizantes térmicos também são muito importantes. A maioria dos polímeros são comercializados pelas petroquímicas já contendo antioxidantes primários e secundários, que visam dar estabilidade durante a armazenagem da matéria-prima e durante o processamento. Caso o produto seja utilizado por longos períodos em temperaturas elevadas ou

em ambientes externos, dosagem adicional de antioxidantes e adição de foto-estabilizantes pode ser necessária (RABELLO, 2021).

Os aditivos antioxidantes primários possuem a tendência de reagir com quaisquer radicais, para assim evitar a oxidação. Podem também ser chamados de bloqueadores de cadeia e atuam na interrupção do ciclo de propagação da degradação, através de reação com os radicais (ROO•), que introduzem reações de terminação (RABELLO, 2021).

Os principais tipos de antioxidantes primários são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com radicais peroxílicos e alcoxílicos do que os hidrogênios da cadeia polimérica, portanto é sacrificado seu hidrogênio poupando o hidrogênio do polímero. Os fenóis são usados preferencialmente devido à menor tendência de descoloração, embora percam efetividade em temperaturas mais elevadas. As aminas, de custo mais baixo, são usadas particularmente nos pneus e borrachas pela maior eficiência nesses materiais (RABELLO, 2000). O antioxidante primário mais utilizado atualmente, devido à sua eficiência e custo relativamente baixo, é o Irganox 1010.

No caso dos antioxidantes secundários, a atuação se dá pela destruição dos hidroperóxidos, que se constituem nos principais iniciadores da degradação. Um exemplo dessa classe de antioxidante temos os fosfitos e sulfitos. Nos antioxidantes secundários base fosfito ocorre a reação durante o processamento com hidroperóxidos formados pela auto-oxidação de polímeros, portanto sua principal função é proteger os materiais da degradação por oxidação impedindo a degradação induzida pelo processo e estendendo o desempenho de antioxidantes primários (CIBA, 1998a, 1998b; RABELLO, 2000).

A aplicação do aditivo antioxidante fosfito reduz consideravelmente a degradação polimérica, na medida em que busca a prioridade de degradação, passando da sua forma ativa denominada fosfito, para a forma degradada e inativa, denominada fosfato. Em processamentos nos quais é possível realizar o controle adequado, observa-se que a oxidação chega no máximo a 18%, é de extrema importância considerar a quantidade de antioxidante ativo no polímero para que o processo de proteção ocorra da maneira adequada. Quando ocorre o descontrole no processo como aumento de temperatura o percentual de oxidação de fosfito em fosfato eleva consideravelmente (DE PAOLI, 2008).

Um exemplo de antioxidante secundário muito utilizado é o Irgafos 168 [Tri (2,4-di-terc. -butilfenil) fosfito], considerado superior aos outros aditivos a base de fosfitos em relação a proteção efetiva dos polímeros, devido à baixa volatilidade, resistência a hidrólise e alta resistência ao calor (CIBA, 1998a, 1998b).

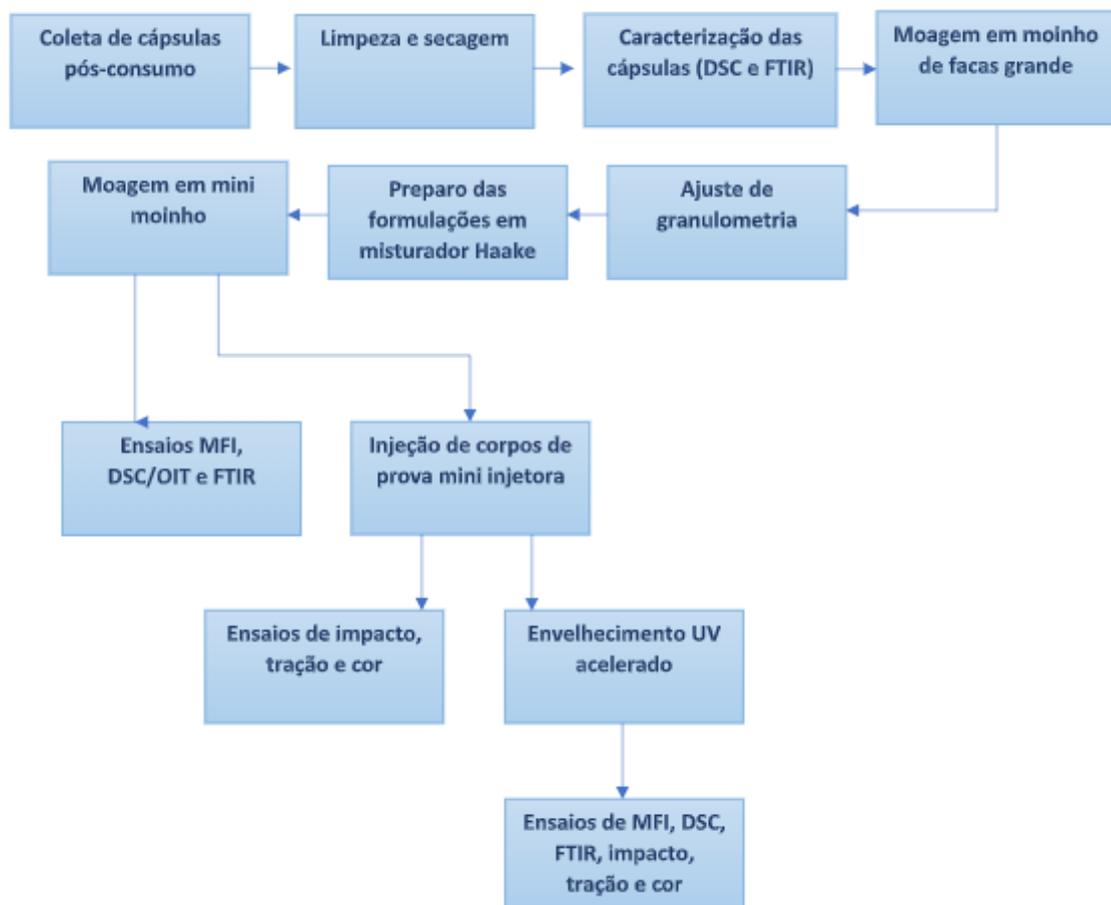
Segundo Buaszczyk (2013), o antioxidante primário apresenta a função principal de proporcionar estabilidade ao longo da vida útil do produto, sendo que esta apresenta temperaturas muito menores do que as encontradas no processamento. Entretanto o antioxidante secundário tem como função promover a estabilidade térmica durante o processamento do material.

Os aditivos absorvedores de UV se caracterizam por compostos com alta absorção de radiação na faixa UV, evitando que o polímero ou impurezas o façam. As moléculas do absorvedor passam para um estado excitado, e após liberando a energia absorvida como energia vibracional. Estas moléculas não são consumidas durante a sua aplicação. Conforme mencionado anteriormente, cada polímero é sensível a uma faixa de radiação específica, e, por isso, existem absorvedores de UV próprios para cada material, ou ainda, é possível a utilização de misturas de absorvedores para ampliar as possibilidades de aplicação do material. Os principais compostos aplicados como absorvedores de UV são hidroxifenilbenzotriazóis e hidroxibenzofenonas. Filmes ou embalagens menos espessas necessitam de maiores quantidades de absorvedores de UV, visto que sua área de exposição à radiação é maior (RABELLO, 2000; SARANTÓPOULOS *et al.*, 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa dissertação está dividida em etapas conforme fluxograma (Figura 7). Na primeira etapa foram realizadas arrecadação, limpeza e secagem das cápsulas de café da marca Nestlé Dolce Gusto. Após esta etapa iniciaram-se os processamentos do material reciclado: moagem em moinho de facas, peneiração para ajuste de granulometria, e preparo das formulações (misturas com polipropileno virgem e aditivação com estabilizantes) em misturador do tipo Haake. As formulações preparadas foram moídas novamente em um moinho de bancada. Em uma parte dessas amostras foram realizados os ensaios de DSC/OIT, FTIR e MFI, enquanto outra parte foi destinada para a injeção dos corpos de prova. Os corpos de prova também foram divididos em dois grupos, no primeiro grupo foram realizados ensaios de impacto, tração e colorimetria, e o segundo grupo foi submetido a envelhecimento UV acelerado. Após 1200h de envelhecimento foram realizados neste grupo os mesmos ensaios das demais amostras: DSC/OIT, FTIR, MFI, impacto, tração e colorimetria.

Figura 7 – Fluxograma das etapas desenvolvidas.



3.1 Materiais

Abaixo encontram-se descritos os materiais que foram utilizados na parte experimental do trabalho.

3.1.1 Cápsulas de café

Para a realização do presente trabalho, cápsulas de café pós consumo da marca Nestlé Dolce Gusto foram arrecadadas através de divulgação em redes sociais, no município de Esteio (RS). No total foram arrecadadas cerca de 1,5 kg de cápsulas.

3.1.2 Aditivos

Foi utilizado um aditivo antioxidante primário fenólico, Irganox® 1010 (AO1), antioxidante secundário fosfito, Irgafos® 168 (AO2), e absorvedor de radiação UV fenólico, Tinuvin 326 (Anti-UV), todos fornecidos pela BASF.

3.1.3 Polipropileno Virgem

Foi utilizado o grade H606 de homopolímero doado pela empresa Braskem.

3.2 Métodos

Abaixo encontram-se descritos de forma detalhada as metodologias utilizadas no desenvolvimento da parte experimental do trabalho.

3.2.1 Preparação das amostras

A etapa de preparação das amostras foi dividida em limpeza/lavagem das cápsulas, secagem e moagem. Na etapa de limpeza foi feita a abertura da cápsula com faca ou estilete e remoção de forma manual do resíduo de borra de café ou leite que ficam no interior da embalagem pós-consumo (Figura 8). Após a remoção deste resíduo as cápsulas inteiras (cápsula e tampa) passaram por uma pré-lavagem apenas com água corrente para remover o restante do

resíduo sólido que possa ter ficado, essa lavagem foi feita em um tanque/pia em um dos laboratórios do LAPOL, durante esse processo foram feitos movimentos manuais para ir mudando as cápsulas de lugar dentro do tanque/pia. A segunda parte da limpeza as cápsulas foram deixadas de molho por 24h em solução contendo água e detergente neutro para a remoção de resíduos de gordura provenientes das capsulas que continham bebidas com leite, após essa etapa foram novamente enxaguadas em água corrente. A secagem foi feita em estufa a 60 °C por 24 h no laboratório de reologia do LAPOL.

Figura 8 – Cápsula de café aberta para retirada do material orgânico de dentro



3.2.2 Moagem das cápsulas

O primeiro processo de moagem foi realizado em um moinho de facas de grande porte, com capacidade para toda quantidade de capsulas arrecadadas em uma só batelada de moagem. Esse moinho reduziu aproximadamente um quarto do tamanho da cápsula para que fosse possível moer no moinho de facas de tamanho normal, já que neste segundo moinho as facas eram mais eficientes, porém as cápsulas não caberiam inteiras. No segundo moinho de facas as cápsulas já pré-móidas foram móidas aos poucos, dividindo em bateladas, a rotação utilizada foi de 700 rpm. Neste moinho a cápsula foi móida em um tamanho muito menor conforme mostra na figura 9. Essa moagem foi necessária para que pudéssemos realizar os demais processos como o de injeção e o de mistura na Haake para preparo das formulações. As cápsulas móidas ainda foram peneiradas em peneira de abertura 2mm. Na Figura 9 é mostrado imagens das capsula pré-moidas e moagem final.

Figura 9 – Cápsulas após moagem inicial (esquerda) e cápsulas após moagem final (direita).



3.2.3 Preparo das formulações

As formulações de material reciclado com polipropileno virgem e com adição de aditivos estabilizantes (antioxidantes primário, secundário e absorvedor de UV) foram obtidas através de uma câmara de mistura Thermo Scientific Haake Rheomix OS com velocidade constante de 60 rpm e temperatura de 165 °C. O tempo de processamento total foi 9 minutos para cada formulação. A Tabela 1 apresenta as formulações de cada uma das amostras e a quantidade de aditivos da formulação PPR-a. A aditivação foi feita manualmente, misturando os pós na resina antes de acrescentar na Haake, as quantidades foram escolhidas conforme bibliografia (RABELLO, 2000) indica como mais comumente utilizada. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL). Após a realização das misturas na câmara Haake as amostras foram novamente moídas no moinho de bancada. Na Figura 10 é possível observar a câmara do misturador Haake aberta após realização da mistura, a amostra como sai da câmara, e após moagem no mini moinho de bancada.

Figura 10 – Câmara de mistura da Haake (esquerda), amostras que saem da câmara após a mistura (central) e amostras cominuídas em mini moinho de bancada (direita).



Tabela 1 – Formulações preparadas na Haake

Amostra	PPr Cápsulas (%)	PPv (%)	AO1 (%)	AO2 (%)	Anti-UV (%)
PPv	-	100	-	-	-
PPr	100	-	-	-	-
PPr-a	100	-	0,5	0,8	1
PPr/PPv (50/50)	50	50	-	-	-
PPr/PPv (60/40)	60	40	-	-	-
PPr/PPv (70/30)	70	30	-	-	-

Após mistura, as amostras foram trituradas em micro moinho de facas de bancada da marca SOLAB modelo SL-30, utilizando uma peneira de 1 mm. O material foi então seco em estufa a 60 °C por 24h e moldado por injeção em mini injetora Thermo Scientific Haake MiniJet II a 190 °C e 400 bar para confecção de corpos-de-prova. O molde foi aquecido a 40 °C. A Figura 11 mostra os corpos de prova que foram moldados para o ensaio de tração.

Figura 11 – Corpos de prova de ensaios mecânicos de tração



3.2.4 Reprocessamento do PP virgem

O PP utilizado nas misturas foi utilizado em forma de pellets, sem moagem.

3.3 Ensaio mecânicos

Todos os ensaios referentes à caracterização mecânica das amostras ocorreram no Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) na UFRGS e foram executados à temperatura ambiente. Os resultados obtidos correspondem à média dos valores, os corpos de prova para realização dos ensaios mecânicos foram moldados com o auxílio de uma mini injetora.

As propriedades de resistência à tração foram determinadas usando uma máquina de testes universal Instron (EMIC-23-5D) com uma célula de carga de 100 kN. A taxa de deformação foi de 20mm/min. As amostras foram preparadas de acordo com a norma ISO 527, tipo 5ª (Figura 11) Cinco medidas foram feitas para cada amostra e o resultado obtido corresponde à média dos valores.

Já as propriedades relacionadas com a resistência ao impacto foram realizadas de acordo com a norma ASTM D4812, usando o equipamento IMPACTOR II da marca CEAST e o martelo de 2,75 J. As amostras possuíam entalhe de 2,5mm e as dimensões foram 63,5 mm × 12,5 mm × 3,3 mm. Sete medidas foram feitas para cada amostra e o resultado obtido corresponde à média dos valores. A Figura 12 mostra os corpos de prova utilizados para o ensaio de impacto.

Figura 12 – Corpos de prova de ensaios mecânicos de impacto



3.4 Análise térmica

A variação da entalpia e da temperatura de fusão das amostras foram analisadas através da Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e tempo de oxidação induzida (OIT), onde utilizou-se um equipamento da marca TA Instrument, modelo Q20. Para o ensaio de DSC as

amostras (5 mg) foram submetidas a um aquecimento partindo da temperatura ambiente até 120 °C por 5 min, e então um segundo aquecimento foi realizado de 25 até 200 °C. Os dados analisados foram retirados do segundo aquecimento. A taxa de aquecimento utilizado em todas as corridas foi de 10 °C/min e circulação pelo forno de fluxo de 50 mL.min⁻¹ de nitrogênio. O grau de cristalinidade foi calculado utilizando a Equação 1.

$$X_c (\% \text{ Cristalinidade}) = \frac{\Delta H_f}{w \times \Delta H_f^\circ} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

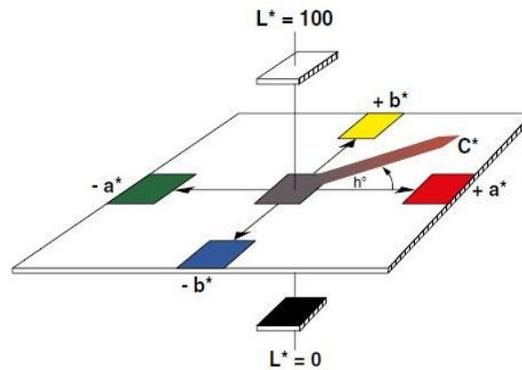
O grau de cristalinidade (X_c) é dado pela razão da entalpia de fusão do PP na amostra (ΔH_f) pela entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino (ΔH_f°) e W é a fração em peso da matriz de polipropileno, de acordo com equação descrita por Panaitescu *et al.* (2015). O cálculo foi feito, adotando-se o valor de 165 J/g como a entalpia de fusão do PP 100% cristalino (MARK, 1999).

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando uma balança termogravimétrica modelo Q50, da marca TA Instruments, usando atmosfera de nitrogênio (90 mL/min). Amostras de 15 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 25 °C até 800 °C, usando uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, conforme a norma ASTM E1131.

3.5 Análise colorimétrica e óptica

A análise de cor e brilho foi realizada com o uso de um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide, da marca BYK, modelo Sphere Gloss, disponível no Lapol. Foi adotado o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. As medidas foram realizadas em triplicata, em regiões escolhidas ao acaso da face exposta. Obtiveram-se os valores de a, b e L. Esses valores compõem as variáveis do espaço cromático CIELab (Figura 13) auxiliam na quantificação das mudanças de coloração sofridas pelas amostras após a degradação. O valor “a” mostra a variação da coloração verde (-a) para o vermelho (+a); o valor “b” está relacionado com as mudanças da coloração de azul (-b) para o amarelo (+b) e o valor “L” representa a luminosidade, sendo que seus valores numéricos variam de preto (0) para branco (100). E o valor de G refere-se ao brilho.

Figura 13 – Representação do espaço cromático CIELab de cores



Fonte: Martins (2020, f. 60).

As alterações de cor total das amostras foram calculadas a partir de diferenças na luminosidade e nas coordenadas cromáticas (ΔE) pela Equação 2:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde ΔL^* é a diferença entre o L^*_{amostra} e L^*_{controle} ; Δa^* é a diferença entre o a^*_{amostra} e a^*_{controle} ; Δb^* é a diferença entre o b^*_{amostra} e b^*_{controle} ;

3.6 Índice de fluidez (IF)

Os ensaios de índice de fluidez do polímero puro e das formulações foram realizados no equipamento CEAST Modular MeltFlow Modelo 7026.000, conforme o método A da norma ASTM D1238. As condições utilizadas foram 230 °C/2,16 kg, com tempo de residência de 4 minutos. Este ensaio foi realizado com as peças injetadas.

3.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento de marca Thermo Nicolet, modelo Nicolet iS50 FTIR, modo 32 scans, 4 cm⁻¹ de resolução e modo transmitância. A calibração do FTIR foi baseada na ASTM E-1421.

3.8 Ensaio de envelhecimento acelerado

O ensaio de exposição à radiação UV foi realizado no equipamento do LACOR/UFRGS. O ensaio consistiu em ciclos intercalados de 8h de calor e 4h de umidade, em uma temperatura de 50°C, o tempo total do ensaio foi de 1000h, simulando aproximadamente 1 ano de intemperismo natural. Foi utilizada uma lâmpada de 300W, da marca KE JIAN, modelo KJ-2030A UV TEST MACHINE.

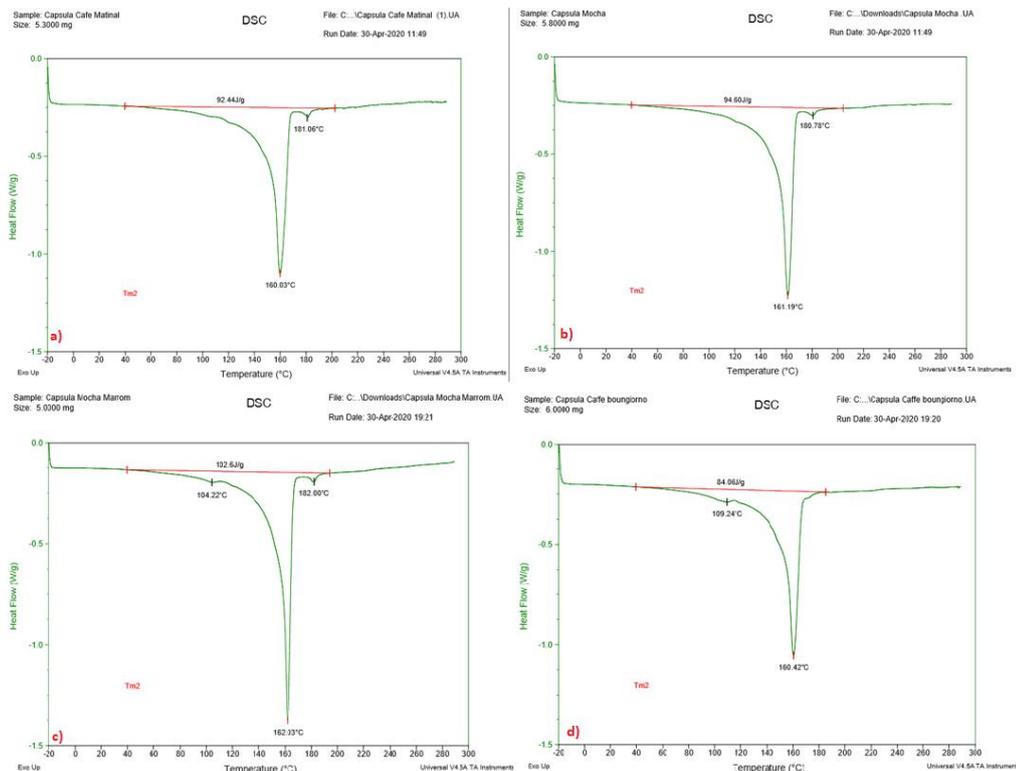
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Para uma melhor compreensão foi dividido em 2 etapas. Na primeira etapa foram identificadas as composições da cápsula, tampa e filtro. Na segunda etapa foi realizada a comparação das amostras: mistura de resíduo (PPr), o PPr com aditivo (PPr-a) e a amostra de PP virgem (PPV), antes e após envelhecimento acelerado. Também nesta etapa foram comparadas blendas de PPr/PPV nas proporções mássicas 70/30; 50/50 e 60/40, antes e após envelhecimento acelerado.

4.1 Etapa 1: Caracterização dos componentes da cápsula de café

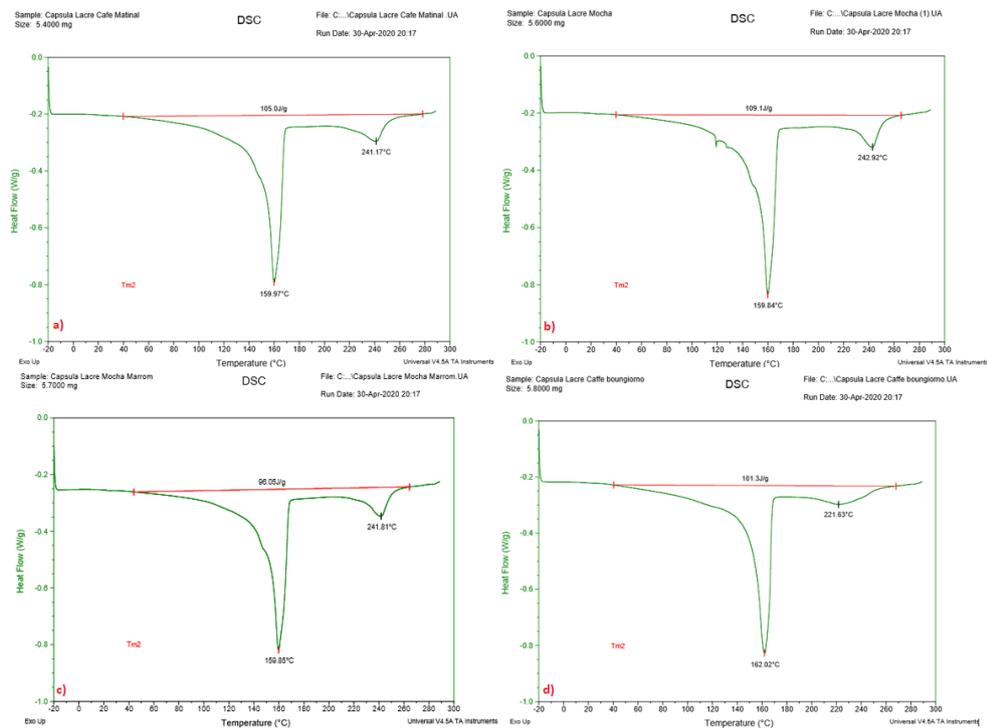
Na Figura 14 são mostradas as curvas térmicas de DSC das capsulas Café matinal, Mocha branca, Mocha marrom, *Boungiorno* e *Caffe au lait* (foram escolhidos diferentes tipos de bebidas para simular diferentes cápsulas desta marca encontradas no mercado) onde é possível verificar em todas figuras a presença de dois eventos térmicos de primeira ordem correspondentes a fusão do polipropileno (PP) próximo a 160°C (PARRES *et al.*, 2008) e do Copolímero de Etileno e Álcool Vinílico (EVOH) próximo a 180°C.

Figura 14 – Curvas de DSC das diferentes amostras de cápsulas de café Dolce Gusto: (a) Café matinal, (b) Mocha branca, (c) Mocha Marrom e (d) Café Boungiorno



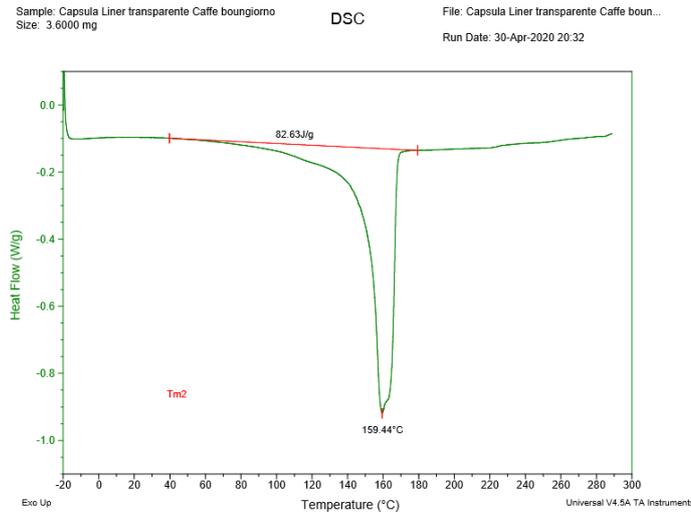
Na Figura 15 são mostradas as curvas térmicas de DSC dos lacres (tampas) de diversas cápsulas: Café matinal, Mocha branca, Mocha marrom, *Boungiorno* e *Caffè au lait*, onde é possível verificar em todas figuras a presença de dois eventos térmicos de primeira ordem correspondentes a fusão do (PP) próximos a 160°C e um outro evento próximo a 240°C, associado a uma entalpia de 105 J/g, podendo se tratar de Poliamida ou PET (por possuírem temperaturas de eventos térmicos próximas), sendo necessário confirmar via FTIR.

Figura 15 – Curvas de DSC das diferentes amostras de lacres de café Dolce Gusto: (a) Café matinal, (b) Mocha branca, (c) Mocha Marrom e (d) Café Bongiorno.



Também foi analisado o *liner* transparente presente nas amostras de todos os tipos de café, e todas elas apresentaram um evento endotérmico, correspondente a fusão do polipropileno (PP) próximo a 160°C como podemos observar na Figura 16.

Figura 16 – Curva de DSC de um dos *liners* das cápsulas de café Dolce Gusto



Na Figura 17 temos os espectros de FTIR-ATR das cápsulas de Café: matinal, Mocha branca, Mocha marrom, *Boungiorno* e *Caffè au lait*, nos quais é possível identificar bandas características de polipropileno, conforme sobreposição da Figura 18, assim como as bandas em 3330 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} características de EVOH, conforme sobreposição de espectros da Figura 19, confirmando que o pico de fusão em 181 °C evidenciado na análise de DSC trata-se do mesmo. Foi observada ainda uma deformação após 700 cm^{-1} que pode ser atribuída a presença de TiO_2 , utilizado como pigmento branco e uma banda em 1740 característica de ligação $\text{C}=\text{O}$.

Figura 17 – Espectro de FTIR-ATR sobreposição de todas as cápsulas

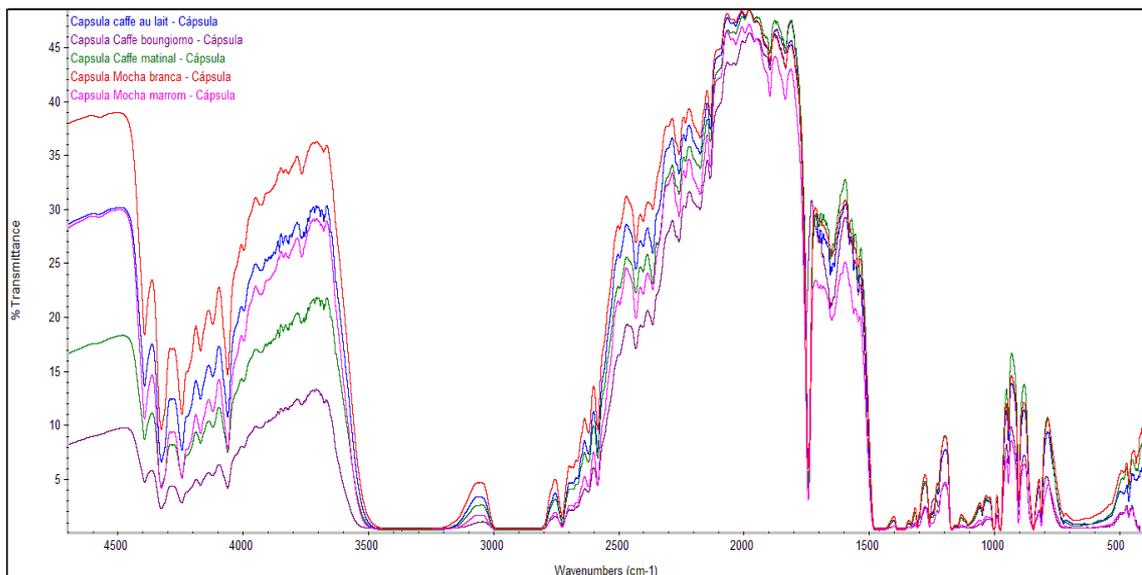
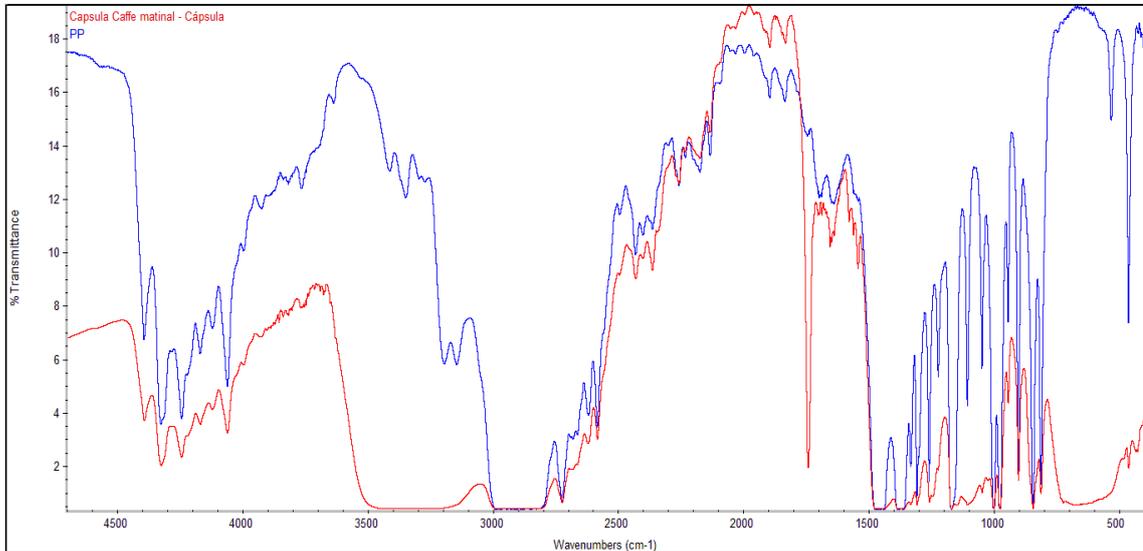
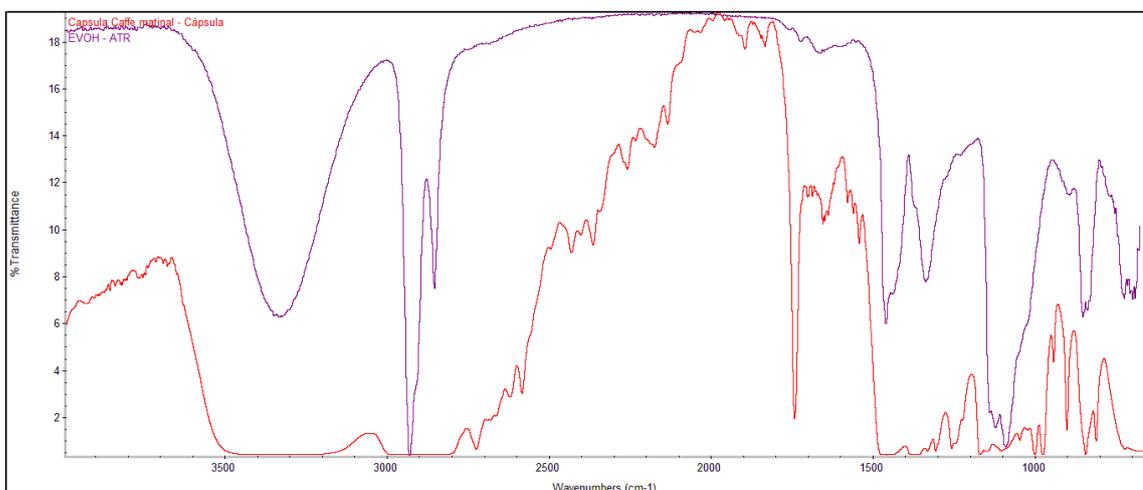


Figura 18 – Espectro de FTIR-ATR sobreposição amostra de cápsula café matinal com polipropileno puro



Em todos os espectros das diferentes cápsulas foram observadas as absorções em 1163 cm^{-1} característica de CH, CH_3 e C—C, em 1374 cm^{-1} característica de CH_3 , e em 1455 cm^{-1} característica de CH_2 , atribuídas, segundo Khan *et al.* (2019), ao polipropileno. Além disso, foram observadas, as absorções destacadas por Jung *et al.* (2018) em 841 , 973 e 997 cm^{-1} também características do polipropileno.

Figura 19 – Espectro de FTIR-ATR sobreposição amostra de cápsula café matinal com EVOH



Em todas as amostras vale destacar que a possível presença de TiO_2 dificultou a identificação das bandas de eteno (720 e 730 cm^{-1}) para avaliar a presença de polietileno.

Também foram obtidos os espectros dos lacres (tampas), que apresentaram bandas características de polipropileno, conforme sobreposição da Figura 20. Na Figura 21 encontram-se o espectro do PET para efeito de comparação de grupos funcionais característico, conforme sobreposição 21, confirmando que os picos de fusão em entre 220 °C e 240 °C evidenciado na análise de DSC trata-se do mesmo. Foi observada ainda uma deformação após 700 cm⁻¹ atribuída a presença de TiO₂, utilizado como pigmento branco (STUART, 2004). Os lados dos lacres, externo e interno, foram analisados pelo acessório ATR PONTUAL. Os lados externos apresentaram bandas característica de PET (Figura 22), e os lados internos banda característica de polipropileno (Figura 23).

Figura 20 – Sobreposição dos espectros de FTIR de todos os lacres com PP

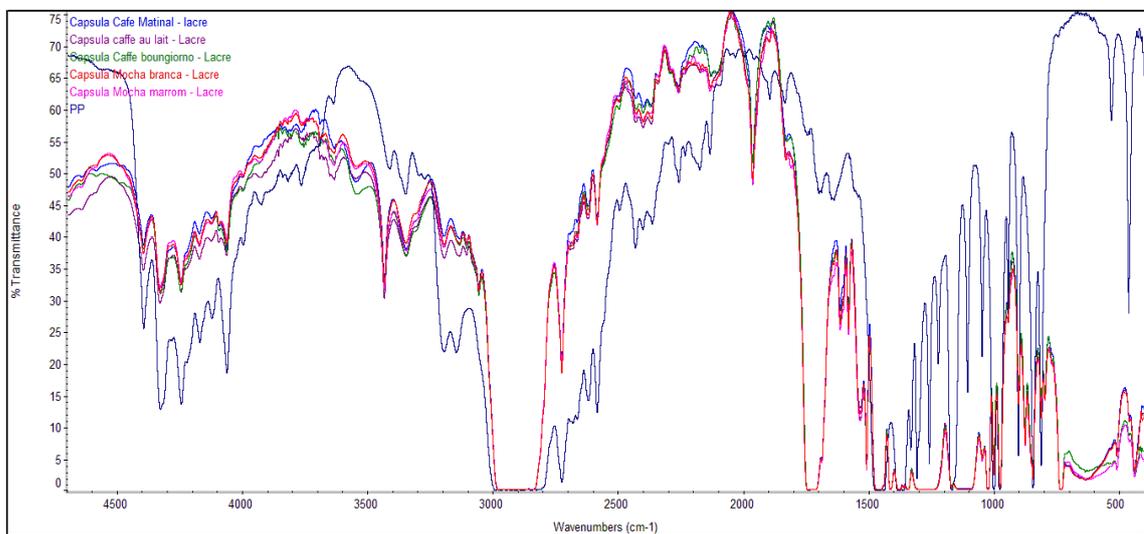


Figura 21 – Sobreposição dos espectros de FTIR de todos os lacres com PET

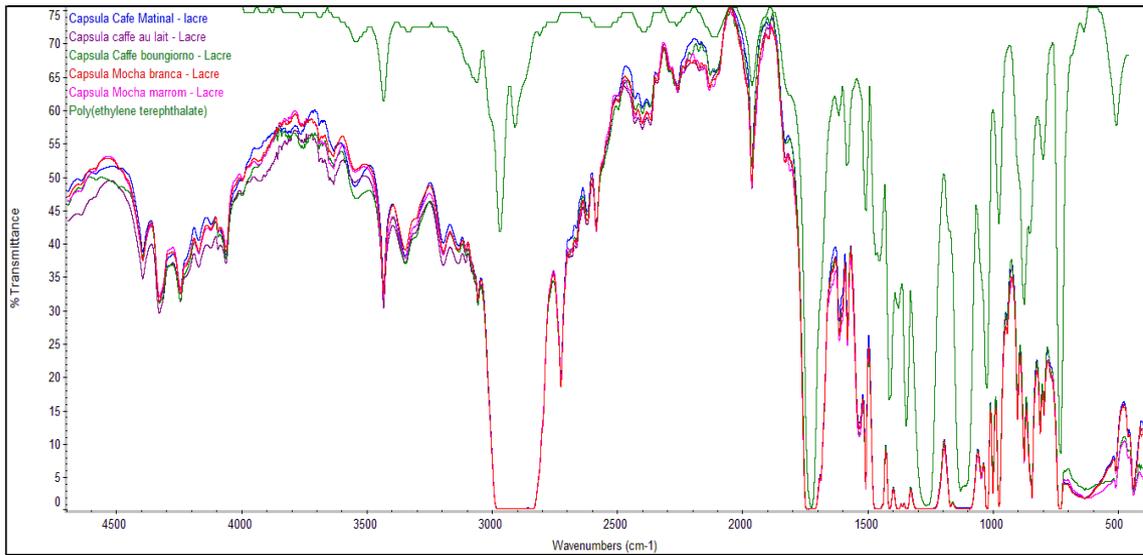


Figura 22 – Sobreposição dos espectros dos lacres lado externo com PET

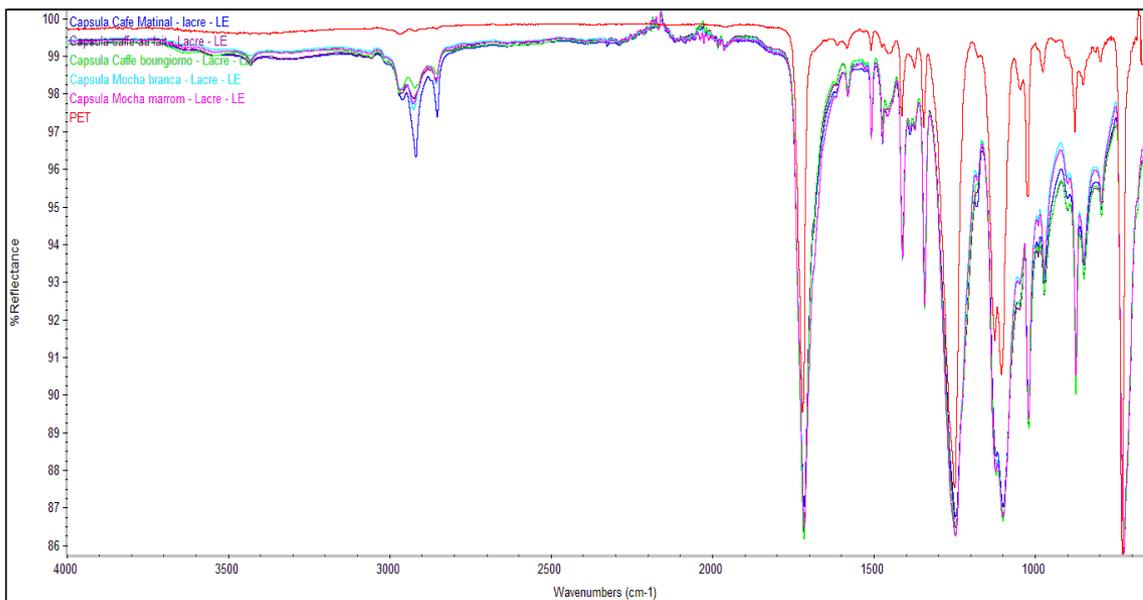
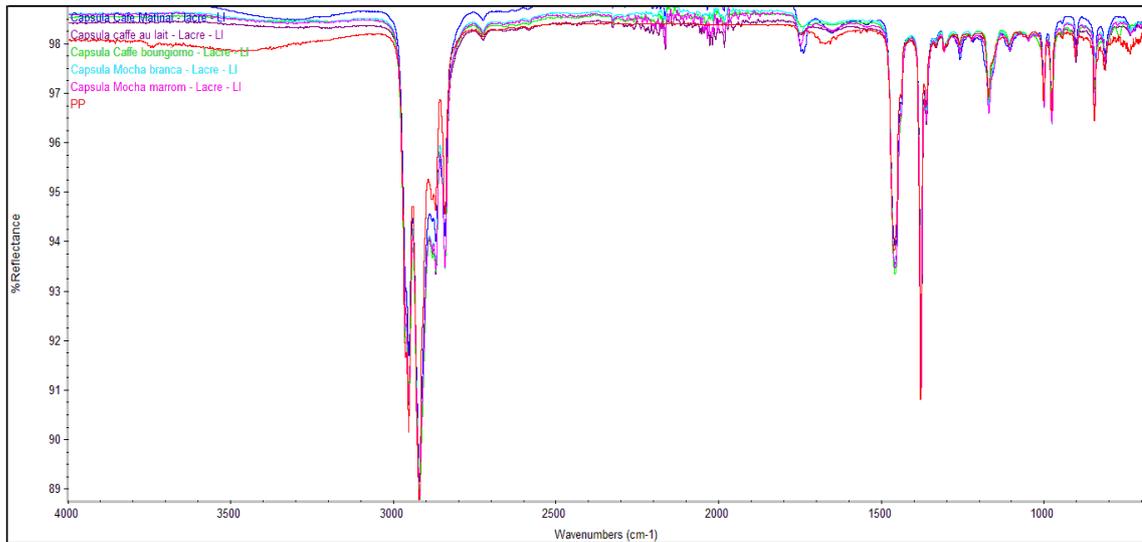


Figura 23 – Sobreposição dos espectros dos lacres lado interno com PP



Também foram analisados os *liners* transparentes que ficam na parte interna da cápsula e o espectro obtido apresentou bandas características de polipropileno e uma banda em 1748 cm^{-1} , atribuída a ligação C=O, que conforme destacado por Grillo, Cáceres e Canevarolo (2011), estão relacionadas com a oxidação das cadeias do polipropileno.

4.1.1 Conclusão da Etapa 1

Na etapa 1 foi realizada a caracterização dos componentes presentes nas diferentes cápsulas de café da marca Nestlé Dolce Gusto, a fim de verificar se possuíam composições similares, o que facilitaria na escolha da melhor estratégia de reciclagem deste material após a sua utilização. Para esta etapa foram realizadas as análises de DSC e FTIR em todos os componentes de cada cápsula: lacre, filme interno (*liner*) e a própria cápsula. Os diferentes tipos de cápsula apresentaram as mesmas composições em seus componentes, sendo que nos lacres foram identificados os materiais PP e PET, nos *liners* foi identificado apenas o PP, e na cápsula foram identificados os materiais PP e EVOH. Em todas as amostras de cápsulas foi detectada a presença de TiO_2 , que dificultou a identificação das bandas de eteno na análise de FTIR.

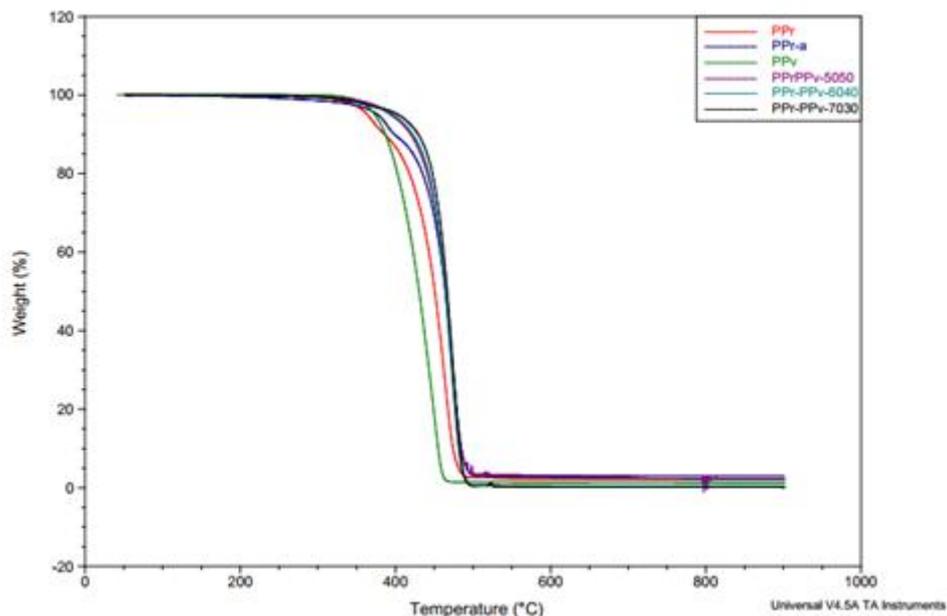
4.2 Etapa 2: Caracterização das amostras de misturas de reciclado com polipropileno puro e reciclado com aditivos

Identificadas as composições das cápsulas, lacre e *liner*, nesta segunda etapa foram misturados todos estes componentes e denominado como PPr, e foram formuladas composições com diferentes percentuais de PPr e PPv como mostrado na parte experimental. Além disso uma das amostras trata-se do PPr aditivado com estabilizantes térmicos e anti-UV. Todas estas amostras, incluindo a matriz de polipropileno, foram caracterizadas de acordo as propriedades térmicas, reológicas, físicas e mecânicas antes e após envelhecimento acelerado.

4.2.1 Termogravimetria (TGA)

Com o intuito de avaliar eventuais mudanças na estabilidade térmica das formulações as amostras foram avaliadas através da análise termogravimétrica TGA, dentro do intervalo de temperatura de 25 a 800°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, como apresentado no item Materiais e Métodos deste trabalho. Na Figura 24 podemos observar a sobreposição das curvas termogravimétricas de todas as amostras analisadas.

Figura 24 – Sobreposição de curvas termogravimétricas das amostras analisadas



As amostras contendo PPr apresentaram dois eventos de decomposição, sendo o primeiro com menor perda de massa (5-10%) que pode ser correspondente a decomposição do EVOH liberando álcool, e um segundo evento mais intenso correspondente a decomposição do

PP (COLONETTI *et al.*, 2017) e do polietileno da decomposição do EVOH. Já a amostra PPv apresentou somente um evento de decomposição, correspondente ao PP. As amostras PPr/PPv (50/50), PPr/PPv (60/40) e PPr/PPv (70/30) apresentaram maior estabilidade térmica, seguida da amostra PPr-a, como visualizado no deslocamento da curva para temperaturas superiores. É importante observarmos ainda que a amostra PPr apresenta maior estabilidade térmica que o PPv, nestas condições, isso pode ser devido a presença de outros materiais na composição da embalagem multicamada, como por exemplo o Alumínio e o polietileno da decomposição do EVOH.

Na Tabela 2 são apresentados os dados referentes ao ensaio de termogravimetria (TGA), que demonstram um comparativo em relação a estabilidade térmica das amostras avaliadas, as temperaturas correspondentes aos eventos de perda de massa, e o teor de cinzas, que pode ser carga, pigmento ou outras impurezas presentes. Em 5% as amostras PPr/PPv (70/30), PPr/PPv (60/40) e PPr/PPv (50/50) apresentaram maior estabilidade térmica seguidas pela amostra PPr-a, PPv e por último PPr. Em 20% também apresentaram maior estabilidade térmica consecutivamente as amostras PPr/PPv (70/30), PPr/PPv (60/40) e PPr/PPv (50/50) e PPr-a, porém aqui a amostra PPr apresentou maior estabilidade em relação a amostra PPv, provavelmente influenciada do polietileno da decomposição da decomposição do EVOH. Em relação a decomposição térmica, ou seja, estabilidade térmica em relação ao PP (Tp2) os valores são muito próximos para que sejam considerados como uma diferença entre as amostras.

Tabela 2 – Dados referentes a análise de termogravimetria das amostras analisadas

Amostra	T_{5%} (°C)	T_{20%} (°C)	%m₁	%m₂	% cinzas	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)
PPv	373	402	-	98,67	1,33	-	449
PPr	363	417	10,21	87,59	2,20	367	464
PPr-a	377	434	10,53	86,89	2,58	389	473
PPr/PPv (50/50)	393	440	5,63	91,22	3,15	382	472
PPr/PPv (60/40)	396	443	3,011	96,50	0,49	354	471
PPr/PPv (70/30)	402	447	3,463	96,33	0,21	359	473

A partir dos resultados pode ser observado que apesar da diferença não ser grande, há um indicativo de variação na estabilidade térmica das amostras, desta maneira, pode-se concluir que o processo de degradação é menor nas amostras de blendas que contém maior quantidade de material reciclado, isso pode estar relacionado com a presença de outros materiais na

composição do reciclado, como já observado anteriormente. A degradação foi maior na amostra de PP virgem e na amostra de PP reciclado não aditivado. No caso da amostra de reciclado puro não aditivado já era esperado uma menor resistência, quando comparada a amostra aditivada, devido à influência dos aditivos estabilizantes, conforme De Paoli (2008), os aditivos poderão atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação.

Na Tabela 3 são apresentados os dados referentes ao ensaio de termogravimetria (TGA) após a exposição UV, com os quais é possível estabelecer um comparativo em relação a estabilidade térmica das amostras sem envelhecimento acelerado UV avaliadas anteriormente. Observa-se que em 5% a amostra PPr/PPv (50/50) apresentou maior estabilidade térmica seguida pelas amostras PPr-a e PPr/PPv (70/30), as demais amostras apresentaram valores muito semelhantes. Em 20% apresentaram maior estabilidade térmica consecutivamente as amostras PPr-a seguida pela PPr/PPv (50/50), porém neste percentual de perda de massa as demais amostras apresentaram perdas bem distintas na ordem que segue: PPr, PPr/PPv (70/30), PPr/PPv (60/40) e PPv. Em relação a decomposição térmica, ou seja, estabilidade térmica em relação ao PP (Tp2) os valores são muito próximos para que sejam considerados como uma diferença entre as amostras.

Tabela 3 – Dados referentes a análise de termogravimetria das amostras após UV

Amostra	T_{5%} (°C)	T_{20%} (°C)	% m₁	% m₂	% cinzas	T_{p1} (°C)	T_{p2} (°C)
PPv	365	396	-	99,99	0,01	-	463
PPr	364	418	8,904	88,82	2,27	373	482
PPr-a	371	428	10,75	86,52	2,74	377	480
PPr/PPv (50/50)	381	423	5,15	93,34	1,52	382	482
PPr/PPv (60/40)	365	404	4,98	93,95	1,07	362	475
PPr/PPv (70/30)	370	413	4,65	94,53	0,83	358	474

Na sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras pós UV (Figura 25 e 26) podemos ver que a perda de massa se inicia antes nas amostras PPr-a e PPr, pois como já mencionado anteriormente essas amostras possuem dois eventos de degradação, e essa perda de massa que inicia antes é referente ao álcool gerado da decomposição ao EVOH da composição da cápsula. A amostra que apresenta maior estabilidade térmica é a PPr-a, seguida da amostra PPr/PPv (50/50), o que não havia sido observado nesta ordem nas amostras que não

sofreram exposição ao envelhecimento UV acelerado, isto pode estar relacionado a algum problema de amostragem, podendo ter sido utilizado uma porção não exposta do corpo de prova. Desta maneira podemos confirmar uma melhor resistência à degradação por parte da amostra aditivada ao compararmos com as misturas PPr + PPv em diferentes percentuais, provavelmente devido ao uso de aditivo anti-UV nesta amostra.

Figura 25 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras pós UV

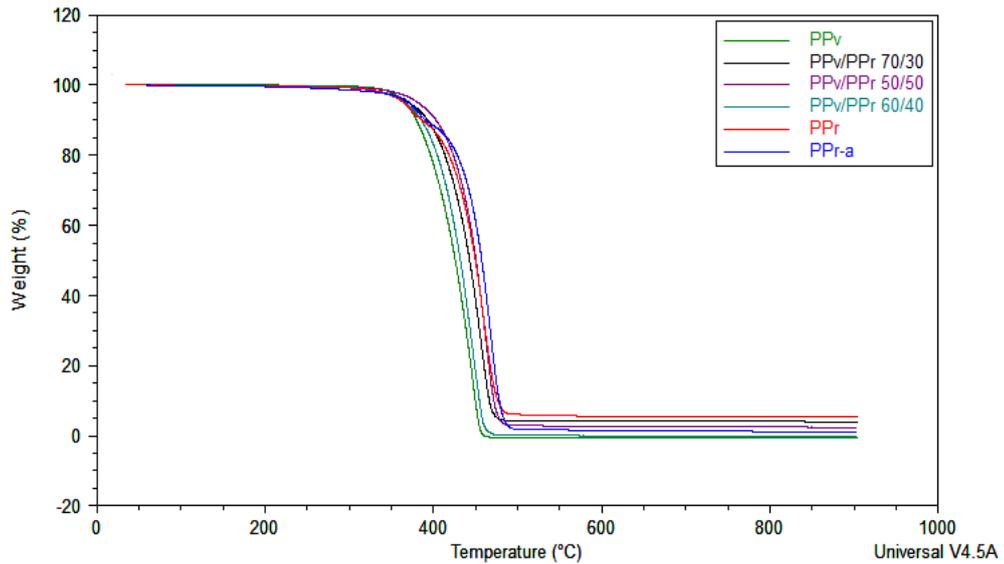
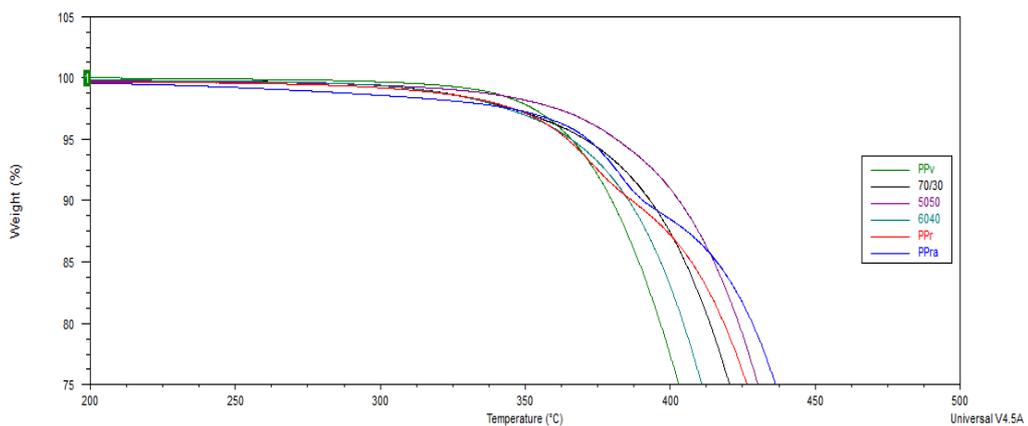


Figura 26 – Ampliação na região de início de perda de massa das amostras pós UV

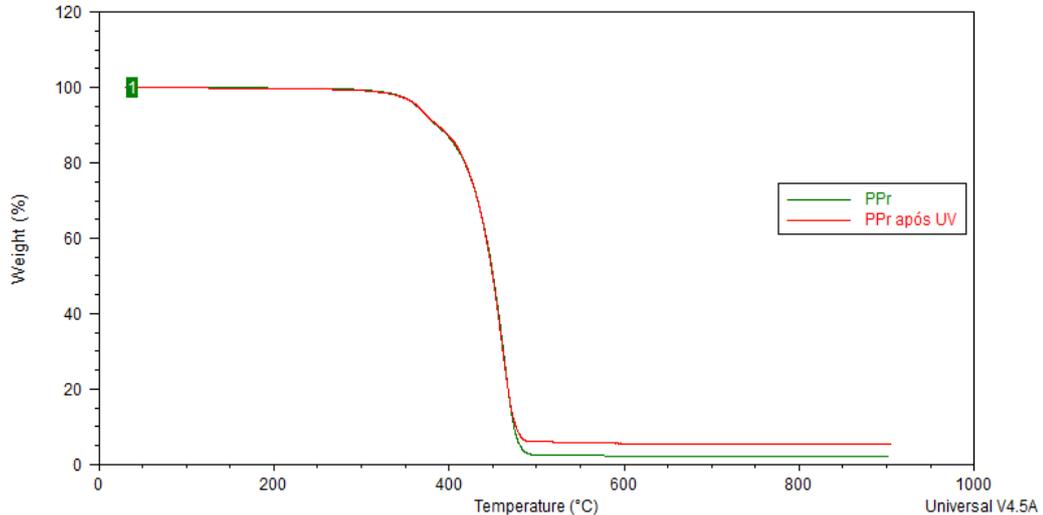


Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 27 podemos observar a sobreposição isolada das amostras PPr antes e após envelhecimento acelerado por UV, nesta amostra as curvas ficam praticamente sobrepostas e

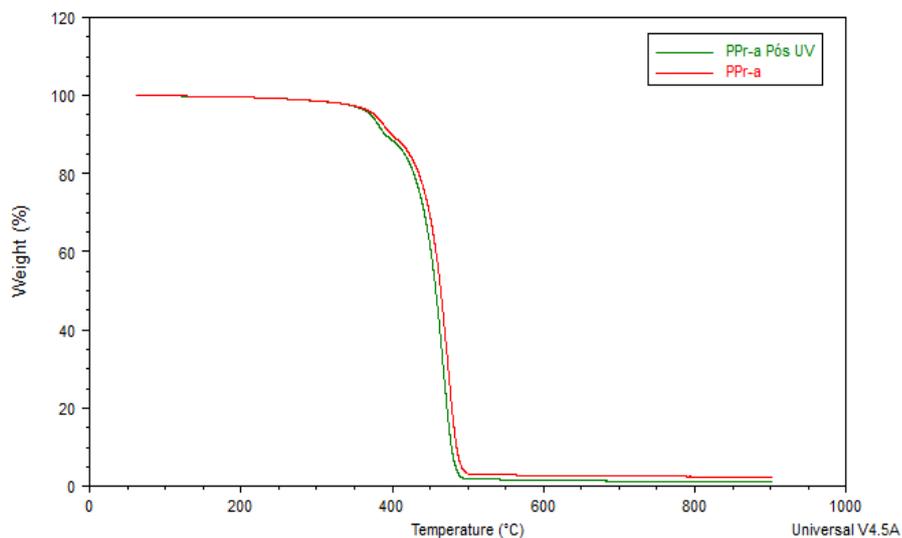
indicam que não houve influência significativa que possam ser observadas após o envelhecimento.

Figura 27 – Sobreposição das curvas de TGA das amostras PPr e PPr pós UV.



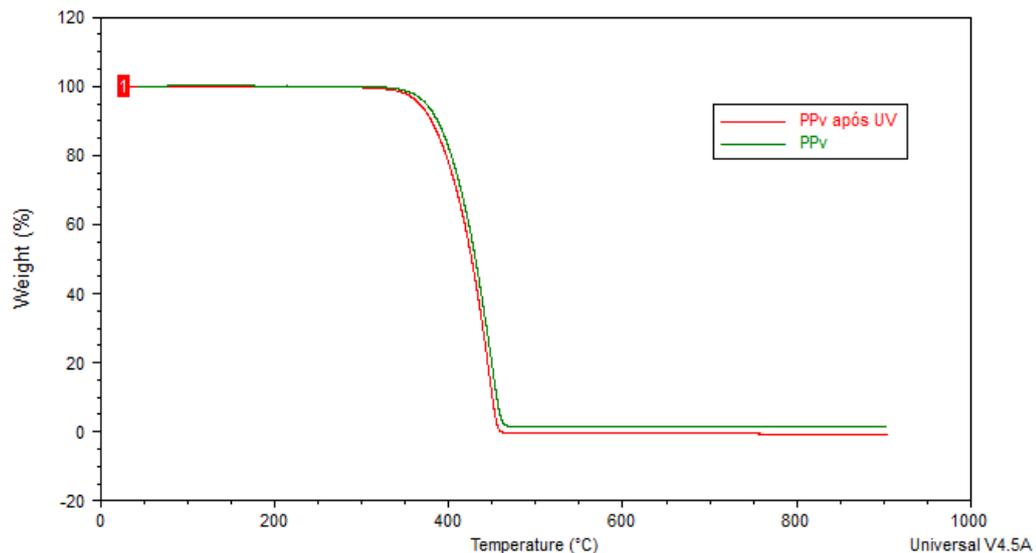
A amostra PPr-a, que contém aditivação, manteve o perfil de curva termogravimétrica antes e após exposição ao envelhecimento UV acelerado (Figura 28), porém houve um pequeno deslocamento a esquerda da temperatura da amostra após UV que pode ser considerado não significativo, indicando que a amostra aditivada não apresentou maior estabilidade térmica que a amostra PPr neste caso, é possível que haja uma influência maior da aditivação se avaliarmos na temperatura de processamento.

Figura 28 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras PPr-a e PPr-a pós UV



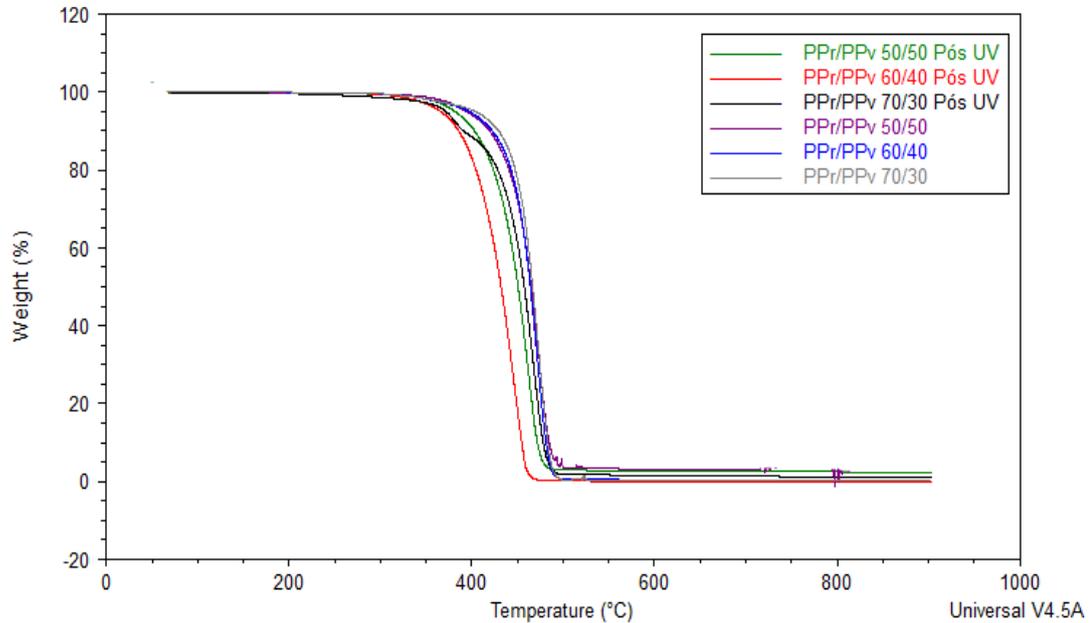
A Figura 29 mostra as amostras PPv antes e após envelhecimento acelerado (UV), onde é possível observar um pequeno deslocamento, porém não significativo visto que a diferença é pequena. Ao compararmos a sobreposição apresentada na Figura 27 e a da Figura 29 podemos perceber que a amostra PPr demonstra uma estabilidade térmica maior do que a amostra PPv.

Figura 29 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras PPv e PPv pós UV



Na sobreposição das amostras de blendas contendo os diferentes percentuais de PPv + PPr antes e após exposição ao envelhecimento acelerado, não fica evidente uma maior estabilidade térmica nas amostras que não foram submetidas ao UV, pois as diferenças encontradas foram pequenas (Figura 30). Dentre as amostras sem exposição ao UV a mais estável foi a PPr/PPv 70/30, isso pode estar relacionado a uma boa estabilidade térmica proveniente do material reciclado, pois nesta amostra temos 70% de PPr na composição. Peña Montoya *et al.* (2015) observou em seu estudo que não ocorreram mudanças significativas em corpos de prova de polipropileno reciclado mesmo após exposição a ambientes agressivos (incluindo exposição UV), mantendo curvas de TGA muito similares ao polipropileno virgem.

Figura 30 – Sobreposição das curvas termogravimétricas das amostras de misturas PPv + PPr antes e após exposição ao envelhecimento UV



4.2.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Tempo de Oxidação Induzida (OIT)

Na Figura 31 são mostradas as curvas térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) das amostras PPv, PPr, PPr-a e PPr/PPv (50/50), PPr/PPv (60/40), PPr/PPv (70/30). É possível verificar a presença de dois eventos endotérmicos nas amostras que contém PPr, correspondentes a fusão do PP próximo a 160°C (pico mais intenso) e o segundo pico bem menos intenso entre 182 e 184°C correspondente ao EVOH. Já a amostra de PP virgem apresentou só um pico maior (164°C) em relação as outras duas amostras. As amostras de misturas PPr/PPv (50/50), PPr/PPv (60/40), PPr/PPv 970/30) apresentaram temperatura de fusão próxima ao PPv de 163°C, podemos observar na sobreposição da Figura 32. Além disso podemos perceber que em relação a temperatura de fusão a amostra de reciclado aditivado não apresenta diferença significativa em relação a amostra de reciclado puro, isto pode ser melhor observado na sobreposição mostrada na Figura 33.

Figura 31 – Curvas térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de todas as amostras

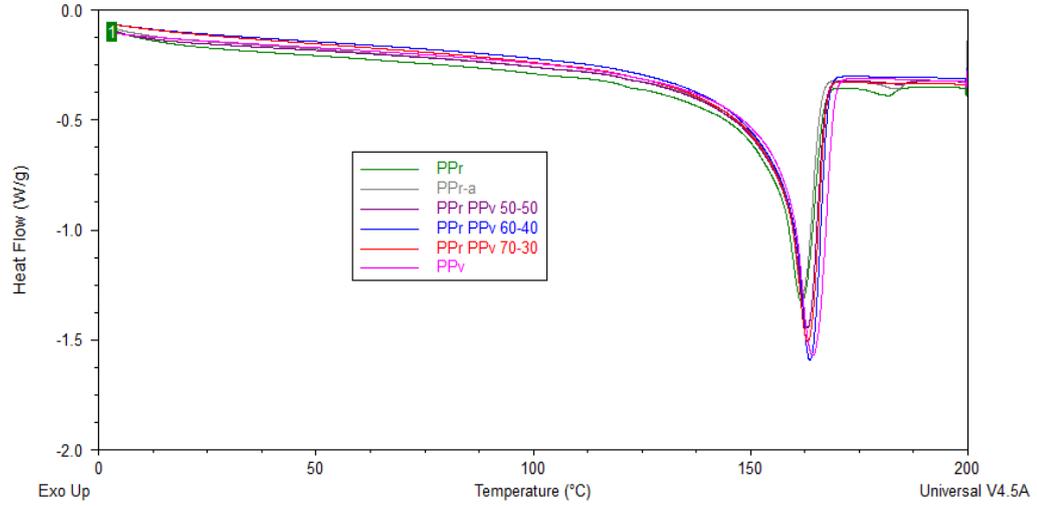


Figura 32 – Sobreposição das curvas térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras das blends PPv/PPr com a amostra PPv

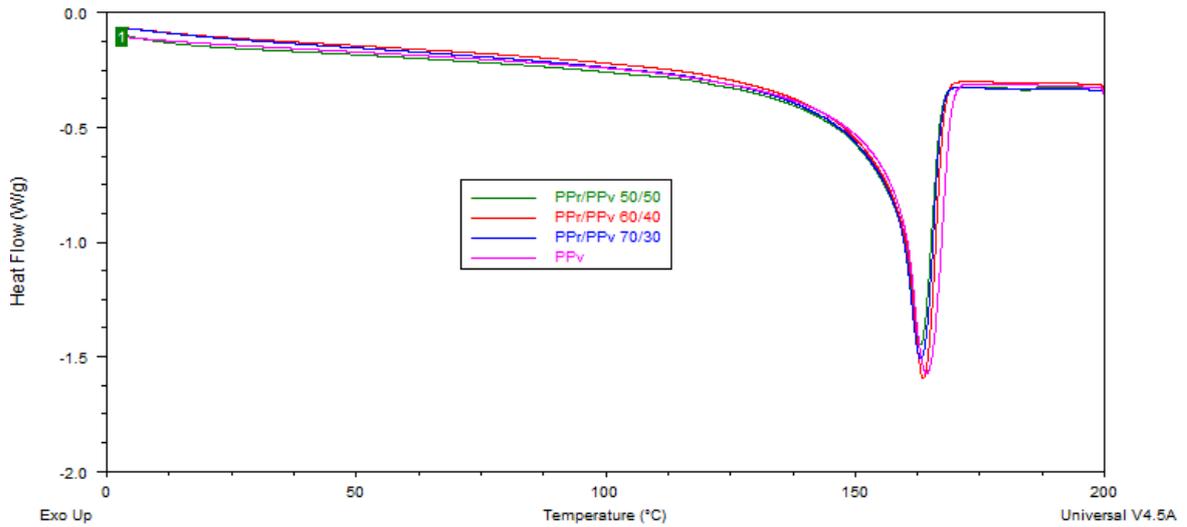
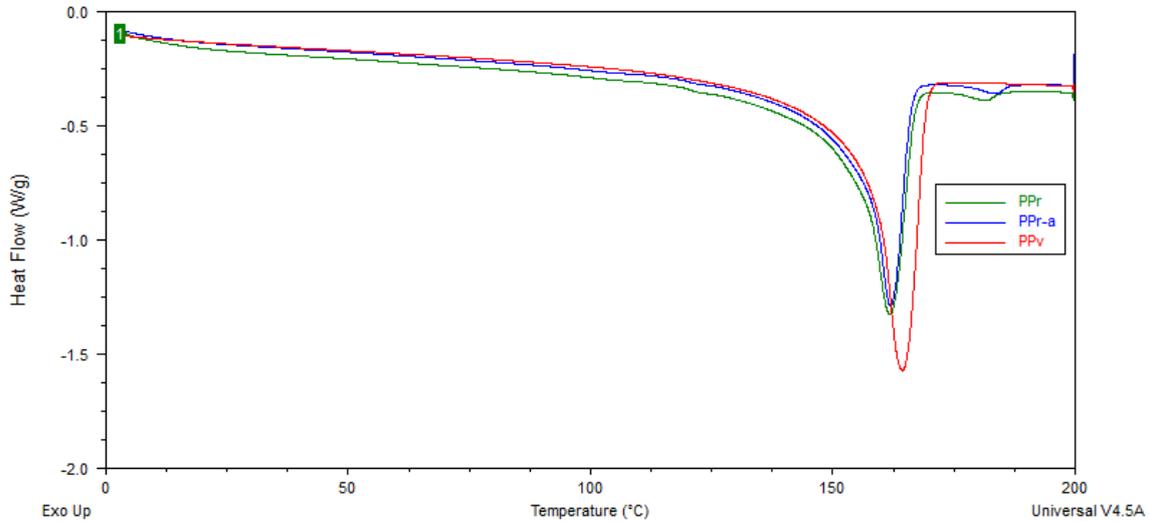


Figura 33 – Sobreposição das curvas térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras PPr, PPr-a, PPv



Na Tabela 4 são apresentados os dados obtidos através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e tempo de oxidação induzida (OIT): temperaturas de fusão (T_f), entalpias (ΔH_f) de fusão e grau de cristalinidade (X_c), referentes ao polipropileno e ao EVOH correspondente a cada uma das amostras. Em relação ao grau de cristalinidade correspondente ao polipropileno as amostras apresentaram valores inferiores comparadas ao PPv. Para EVOH o grau de cristalinidade nas amostras de misturas apresenta valores abaixo do limite de detecção do equipamento, pois o EVOH é proveniente do PPr, que neste caso corresponde a 50%, 60% e 70% em massa nestas amostras.

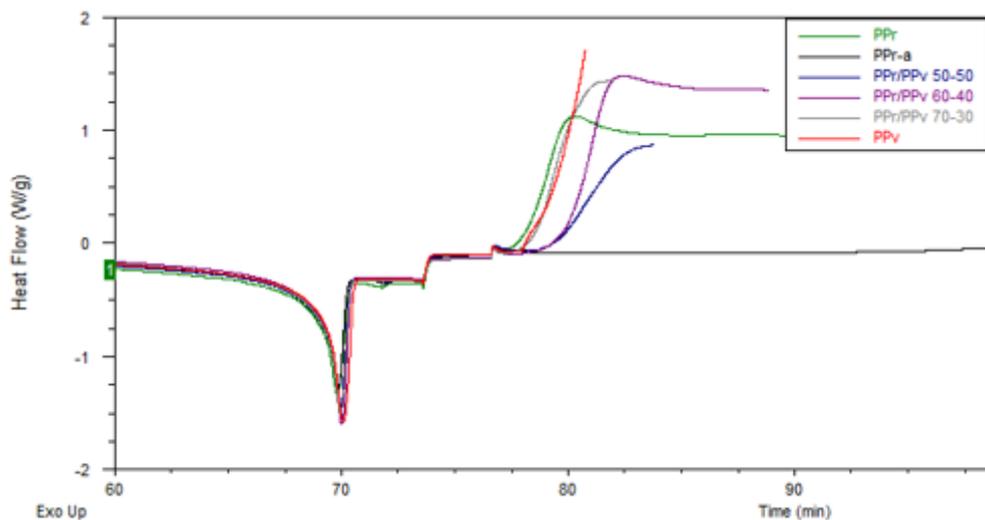
Tabela 4 – Dados das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do segundo aquecimento das amostras avaliadas

Sample	T_f PP (°C)	ΔH_f PP (J/g)	T_f EVOH (°C)	ΔH_f EVOH (J/g)	X_c PP (%)	X_c EVOH (%)	OIT (min)
PPv	164	93	-	-	56	-	1,5
PPr	161	77	182	1,18	47	1,5	~0,8
PPr-a	161	71	184	1,28	43	1,6	>22
PPr/PPv 50/50	163	84	-	-	51	-	2,5
PPr/PPv 60/40	163	92	-	-	56	-	2,4
PPr/PPv 70/30	163	86	-	-	52	-	1,5

Oliveira, R. *et al.* (2013) constatou uma diminuição significativa na temperatura de fusão da amostra de PP processado quando comparado com o PP virgem. Essa influência não foi observada nos resultados obtidos no presente trabalho. Em termos de estabilidade oxidativa a amostra PPr teve seu início de oxidação antes da amostra PPv, indicando uma menor estabilidade neste aspecto de avaliação, como era esperado por ser reciclado, já as misturas

PPr/PPv em todas as proporções apresentaram maior estabilidade comparadas com a amostra PPr e PPv, indicando que em termos de estabilidade oxidativa a mistura tem comportamento semelhante ou superior a resina virgem avaliada. Já no PPr-a verificou-se uma melhora notória na estabilidade em ambiente oxidante, na qual não apresentou evento exotérmico no intervalo do tempo de análise de OIT quando comparado as outras amostras, indicando que a incorporação dos aditivos estabilizantes superou a estabilidade do PPv e das misturas PPr/PPv, podemos observar as sobreposições na Figura 34.

Figura 34 – Sobreposição das curvas de OIT de todas as amostras



As curvas térmicas de calorimetria de varredura (DSC) mostraram que não há diferenças significativas em relação as temperaturas de fusão entre as amostras, porém o grau de cristalinidade foi menor do que o PP virgem. Foi possível observar que a amostra de PPr aditivada apresentou a maior estabilidade em ambiente oxidante a alta temperatura dentre todas. Em relação a estabilidade térmica foram duas amostras que se destacaram, o PPr/PPv 50/50 e o PPr-a. Considerando os resultados obtidos, a amostra aditivada foi a que teve melhor performance.

Nas Figuras 35 e 36 temos as curvas térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e tempo de oxidação induzida (OIT) das amostras após envelhecimento acelerado por UV. Em relação ao DSC novamente é possível verificar a presença de dois eventos endotérmicos nas amostras que contém PPr, correspondentes a fusão do PP próximo a 160°C (pico mais intenso) e o segundo pico bem menos intenso entre 182 a 184°C correspondente ao EVOH. A amostra de PP virgem apresentou novamente um pico maior (164°C) em relação as outras amostras. As amostras de misturas PPr/PPv (50/50), PPr/PPv (60/40), PPr/PPv 970/30)

mantiveram temperatura de fusão próxima ao PPv de 163°C. Com isso podemos perceber que em relação a temperatura de fusão as amostras antes e após exposição ao envelhecimento acelerado não apresentam diferenças significativas. Em relação ao OIT os resultados também se mantiveram muito semelhantes.

Figura 35 – Curvas térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras após envelhecimento UV acelerado

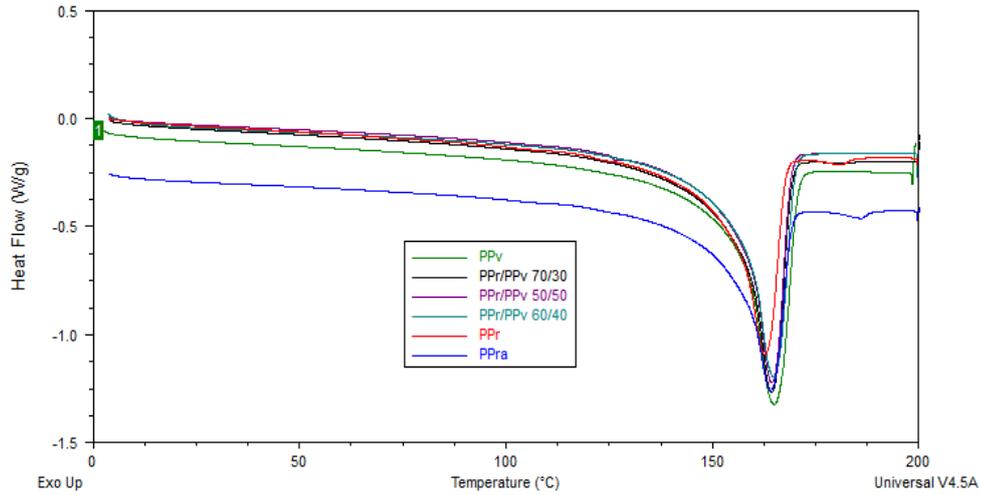


Figura 36 – Curvas de tempo de oxidação induzida (OIT) das amostras após envelhecimento UV acelerado

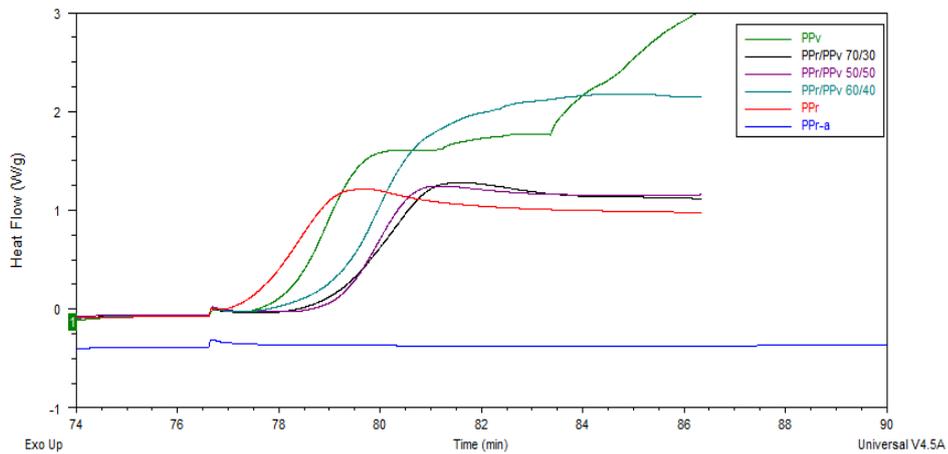


Tabela 5 – Dados das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do segundo aquecimento das amostras avaliadas após exposição ao envelhecimento UV acelerado

Sample	T_f PP (°C)	ΔH_f PP (J/g)	T_f EVOH (°C)	ΔH_f EVOH (J/g)	X_c PP (%)	X_c EVOH (%)	OIT (min)
PPv	164	89	-	-	54	-	1,8
PPr	163	66	181	0,8	40	1,0	~0,9
PPr-a	164	67	186	1,0	41	1,2	>13
PPr/PPv 50/50	164	76	-	-	46	-	3,8
PPr/PPv 60/40	164	81	-	-	49	-	3,5
PPr/PPv 70/30	164	78	181	0,1	47	0,1	3,6

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Inicialmente foram avaliadas as amostras de PPv, antes e após UV. Os espectros obtidos apresentaram bandas características de polipropileno. Além disso, no espectro da amostra após UV, foi evidenciada uma banda de baixa intensidade em 1715 cm^{-1} característica de ligação C=O, podendo indicar uma leve degradação, podemos observar essa sobreposição na Figura 36 e uma aproximação melhor na região da C=O na Figura 37.

Figura 37 – Sobreposição dos espectros de FTIR da amostra PPv e PPv pós UV

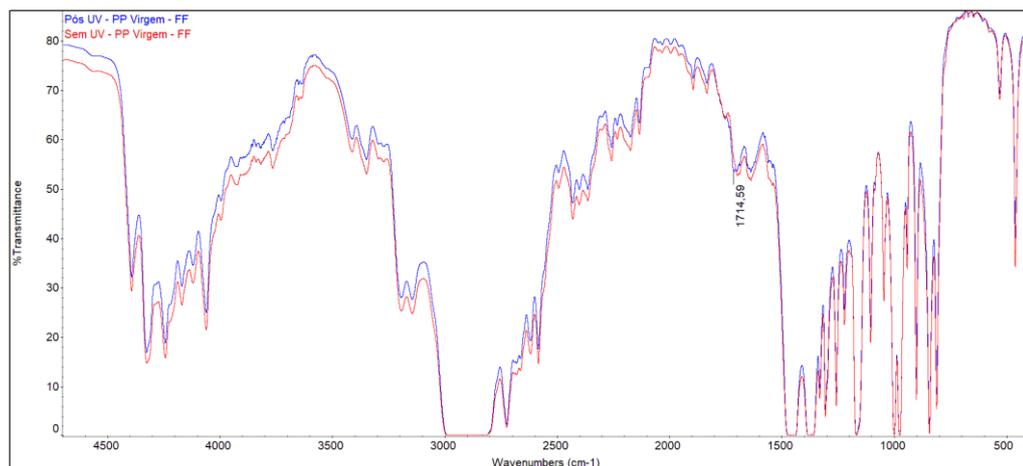
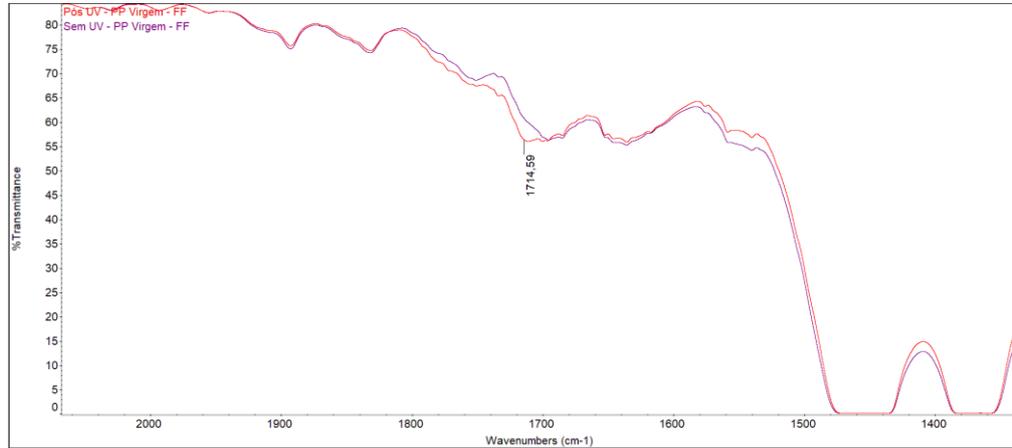
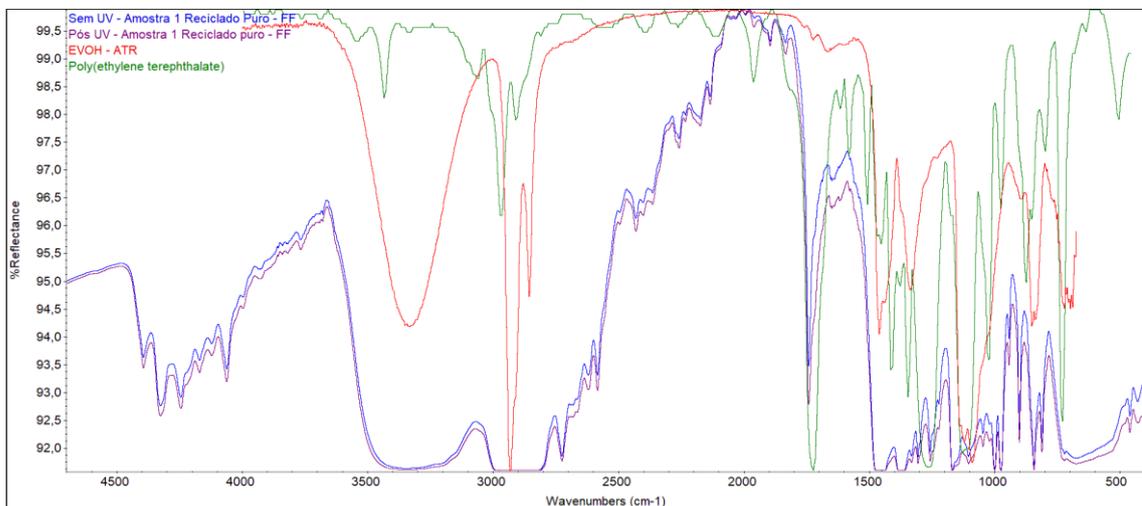


Figura 38 – Sobreposição aproximada da região da banda característica da ligação C=O nas amostras PPv(lilás) e PPv pós UV (vermelho)



Os espectros obtidos das amostras PPr e PPr pós UV apresentaram bandas características de polipropileno, bandas de EVOH e PET. Além de uma deformação espectral após 700 cm^{-1} típica de TiO_2 . A carbonila presente no espectro do PET dificultou a avaliação da região característica de degradação (C=O). É possível observar esta sobreposição de amostras na Figura 38.

Figura 39 – Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras PPr, PPr pós UV, EVOH e PET



Considerando a influência da banda de PET não foi realizada a avaliação das misturas no FTIR. Conforme sobreposições abaixo, não foram evidenciadas diferenças entre essas amostras, comparando antes e após UV (Figuras 40, 41 e 42).

Figura 40 – Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras PPr/PPv 50/50 antes e após UV

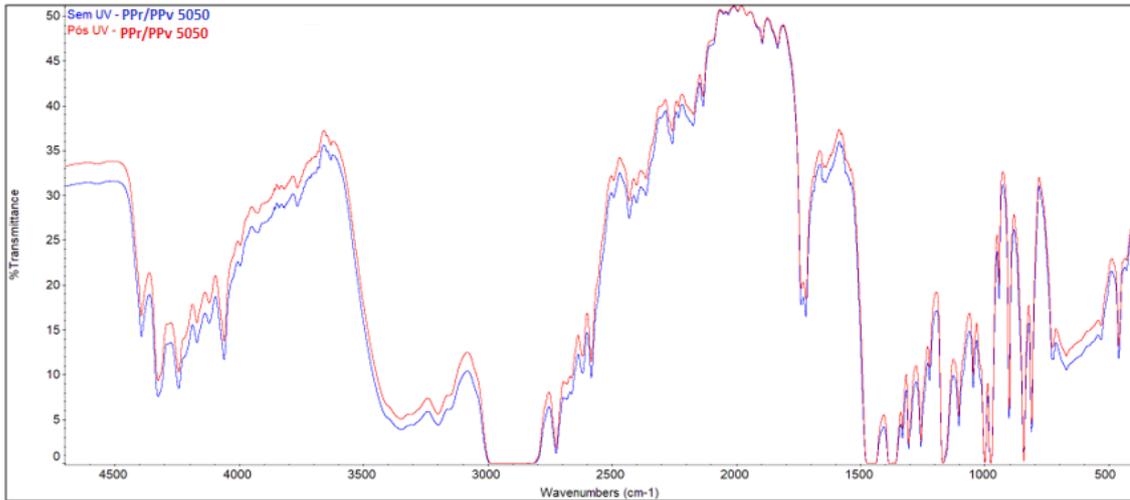


Figura 41 – Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras PPr/PPv 60/40 antes e após UV

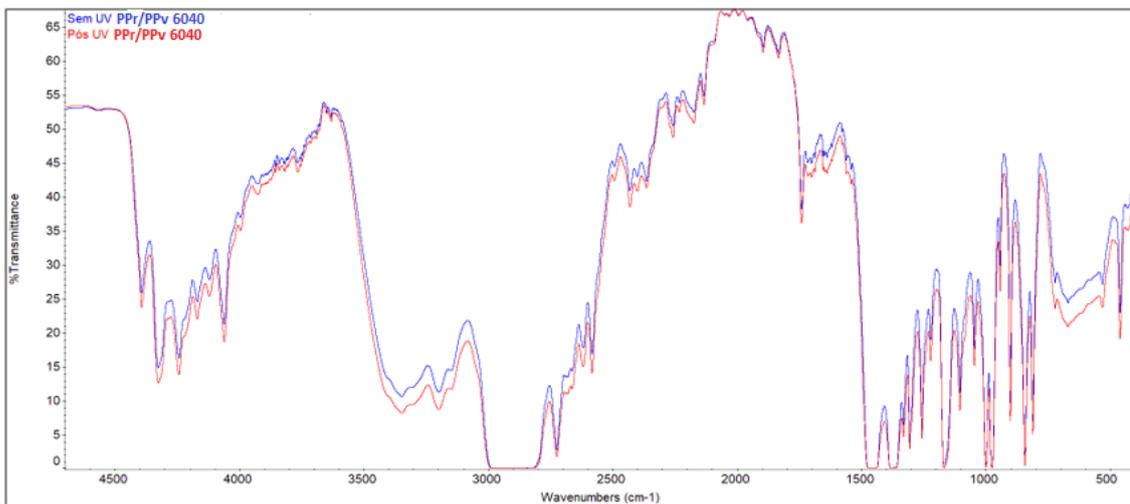
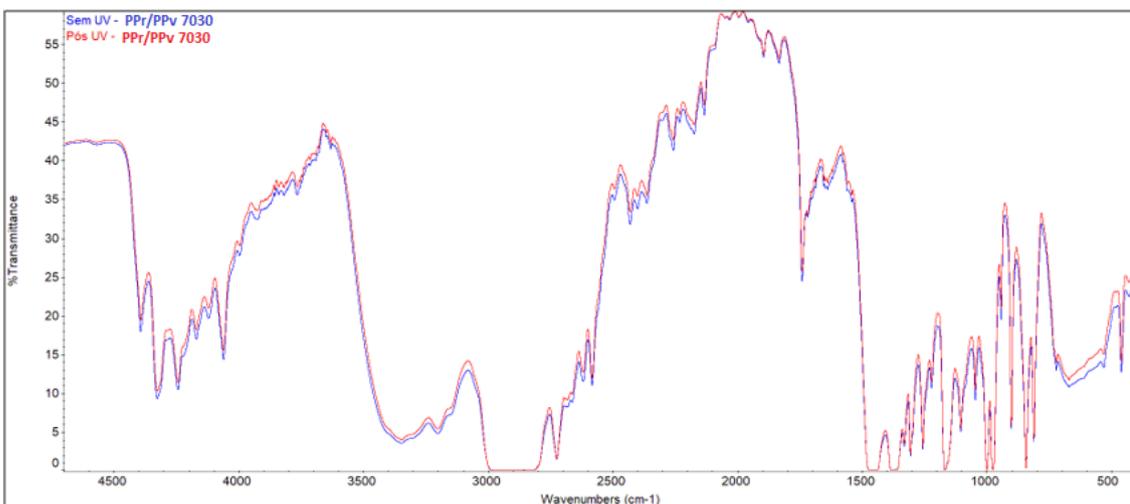


Figura 42 – Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras PPr/PPv 70/30 antes e após UV



4.2.4 Propriedades colorimétricas

A Tabela 6 apresenta as propriedades relacionadas aos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^* e Brilho) de todas as amostras antes e após exposição ao envelhecimento acelerado (UV).

Tabela 6 – Propriedades colorimétricas das amostras avaliadas antes e pós UV

AMOSTRAS	L^*	a^*	b^*	Brilho
PPv	71,31 ± 0,65	0,09 ± 0,03	3,99 ± 0,43	23,13 ± 1,55
PPv-UV	66,77 ± 0,80	0,26 ± 0,04	5,31 ± 0,11	12,33 ± 0,40
PPr	46,53 ± 0,08	0,03 ± 0,02	0,75 ± 0,07	14,75 ± 0,93
PPr-UV	46,87 ± 0,26	0,11 ± 0,06	0,84 ± 0,08	8,90 ± 0,71
PPr-a	48,70 ± 0,02	0,13 ± 0,07	0,95 ± 0,08	11,85 ± 0,30
PPr-a-UV	48,76 ± 0,09	0,25 ± 0,07	1,01 ± 0,03	9,45 ± 0,21
PPr/PPv (50/50)	40,87 ± 1,03	0,23 ± 0,10	1,33 ± 0,01	24,90 ± 0,28
PPr/PPv (50/50)-UV	42,62 ± 1,03	0,16 ± 0,03	0,97 ± 0,03	15,95 ± 0,21
PPr/PPv (60/40)	47,35 ± 1,46	0,24 ± 0,05	1,04 ± 0,02	24,27 ± 0,35
PPr/PPv (60/40)-UV	46,07 ± 0,08	0,22 ± 0,04	0,71 ± 0,07	13,02 ± 0,01
PPr/PPv (70/30)	46,95 ± 0,06	0,08 ± 0,02	0,82 ± 0,03	22,07 ± 1,47
PPr/PPv (70/30)-UV	47,10 ± 0,18	0,18 ± 0,04	0,85 ± 0,04	14,85 ± 0,92

A Luminosidade (L^*), que varia de 0 (preto) a 100 (branco), apresenta um valor maior na amostra de PPv que não foi exposta a radiação UV, passando de 71,31 para 66,77 na amostra exposta. Ainda para luminosidade (L^*) as amostras PPr e PPr-a não apresentaram variações significativas após serem expostas ao UV. As amostras PPr/PPv (50/50) teve seu valor de L^* aumentado após exposição ao UV, de 40,87 para 42,62, a amostra PPr/PPv (60/40) diminuiu de 47,35 para 46,07 e a amostra PPr/PPv (70/30) teve seu valor de L^* ligeiramente aumentado após exposição UV, passando de 46,95 para 47,10, visto que não são grandes as diferenças nos valores, podem ser considerados não significativos.

Em relação ao brilho, a amostra PPv reduziu significativamente, de 23,13 para 12,33, seguida pela amostra PPr e PPr-a, comparando as amostras antes e após exposição ao envelhecimento UV. A amostra PPr reduziu seu brilho em 5,85, já a amostra PPr-a reduziu em 2,4, isso era esperado devido a aditivação com estabilizantes UV na amostra PPr-a. As amostras de blendas tiveram redução de brilho na amostra PPr/PPv (50/50) e na amostra PPr/PPv (70/30), nesta ordem.

Em relação aos valores relacionados às cores vermelho e verde (a^*) e às cores amarelo e azul (b^*). As amostras PPv, PPr, PPr-a e PPr/PPv 70/30 tiveram aumento nos valores de a^* , sendo

o aumento mais significativo o da amostra PPv. As amostras PPr/PPv 50/50 e PPr/PPv 60/40 tiveram uma diminuição, porém pouco significativa, podendo ser considerado que o valor se manteve igual antes a após exposição ao UV. É possível observar que a amostra PPr apresentou um avermelhamento menor que a amostra PPv, podemos associar isso a composição da amostra reciclada, que contém outros materiais poliméricos além do polipropileno, assim como aditivos (pigmentos e cargas). A amostra PPr-a e a amostra PPr/PPv 70/30 apresentaram avermelhamento muito semelhante, mostrando que em relação a este parâmetro a aditivação do material reciclado e a blenda de material reciclado com o PP puro teriam comportamento semelhante.

Em relação ao amarelamento (b^*), os valores de b^* aumentaram para as amostras PPv, PPr, e PPr-a, sendo novamente o aumento mais significativo o da amostra PPv. Os valores de b^* das blendas diminuíram um pouco, mostrando que houve descoloração nas blendas. Cabe mencionar que as variações das propriedades colorimétricas e ópticas no PPv foram mais intensas por ser amostras transparentes. As demais amostras apresentam cor acinzentada (mais escura).

4.2.5 Propriedades reológicas

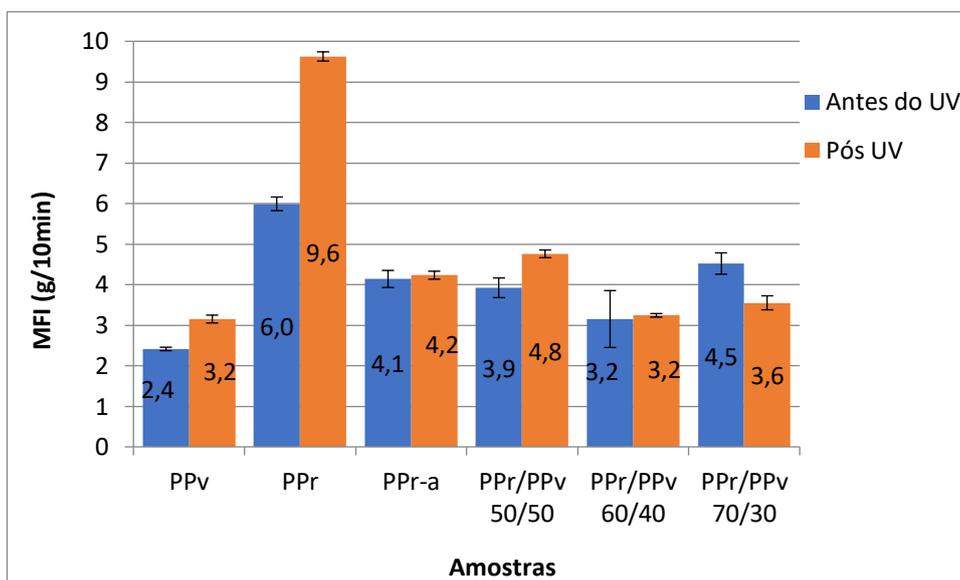
A partir da análise de IF de todas as amostras, realizada a fim de obter informações reológicas, foram obtidos os resultados (Figura 43) comentados a seguir.

Considerando os resultados de forma geral verifica-se um aumento no IF com o aumento do reciclado presente, apesar de que comparando as blendas PPr/PPv 50/50 e PPr/PPv 60/40, esta segunda ficou com valor de IF um pouco menor que a primeira. Comparando a amostra PPr e a PPr-a podemos ver a influência da aditivação presente que faz com que o IF da amostra PPr-a seja menor, indicando a ação dos aditivos estabilizantes. O aumento dos valores de IF, pode estar atrelado, conforme destacado por Jmal et al (2018), ao principal efeito da reciclagem que é o aumento do índice de fluidez. Isso porque o material reciclado foi submetido a reprocessamento. O PP quando submetido a reprocessamento e dependendo dos parâmetros e tipo de processo ocorre a cisão de moléculas do polipropileno diminuindo a viscosidade e aumentando o índice de fluidez, ou seja, o IF está correlacionado com o processamento a que o material passou.

Ao compararmos os resultados das amostras antes e após exposição ao envelhecimento UV é observado um pequeno aumento de IF para a amostra PPv, porém este aumento se torna muito mais expressivo na amostra PPr, o que já era esperado por ser a amostra de material reciclado, que contém EVOH pois ela não contém aditivos anti-UV, além da probabilidade de

ter-se consumido os aditivos estabilizantes primários e secundários durante o processo, uso e reprocessamento do PPr. A amostra PPr-a não apresenta diferença significativa no IF antes e após UV, confirmando a importância da utilização dos aditivos, como já visto anteriormente. Dentre as blendas a que teve menor variação de IF antes e pós UV foi a PPr/PPv 60/40. A amostra PPr/PPv 50/50 teve um aumento de IF após UV e na PPr/PPv 70/30 o IF diminuiu. Na figura 43 podemos observar graficamente o comparativo, dos valores de MFI, entre as amostras antes e após exposição ao envelhecimento UV acelerado.

Figura 43 – MFI comparativo entre as amostras antes e após exposição ao envelhecimento UV acelerado



4.2.6 Avaliação das Propriedades Mecânicas

Abaixo encontram-se os resultados e discussão referentes aos ensaios mecânicos realizados em todas as amostras avaliadas

4.2.6.1 Tração

Nas figuras 44, 45 e 46 é possível comparar os resultados de tração das amostras antes e após exposição ao envelhecimento UV das três propriedades mecânicas citados anteriormente: tensão, deformação e módulo. Para todas as propriedades mecânicas não houve

diferenças significativas entre os valores medidos antes e após exposição ao envelhecimento UV acelerado.

Com as médias obtidas dos cinco resultados do ensaio de tração, pode-se observar que as amostras PPr/PPv 70/30 e PPr apresentaram maior e menor resistência a tração, respectivamente. Houve diferença pouco significativa se compararmos as blendas com as amostras puras e a amostra de reciclado aditivada, sendo as blendas as amostras que apresentaram resultados um pouco maiores de tensão no escoamento. É possível verificar que, avaliando de forma geral o aumento do percentual de reciclado aumentou a tensão no escoamento, inclusive a amostra de polipropileno puro apresenta valor de tensão no escoamento menor que a amostra de blenda que contém a maior quantidade de material reciclado entre todas as blendas.

Considerando os resultados de alongamento, verifica-se que a amostra PPv apresentou o maior alongamento nas condições do ensaio, seguida pela amostra PPr-a e depois a amostra PPr. As blendas foram as que apresentaram menores valores de alongamento, sendo a menor entre elas a amostra PPr/PPv 50/50. O resultado de tração e alongamento pode estar relacionado com uma boa sinergia apresentada pelas misturas de polímero polipropileno virgem com o material reciclado oriundo das cápsulas de café.

Considerando os resultados de módulo verifica-se que as amostras de blendas apresentaram valores maiores, o que demonstra novamente uma boa sinergia da mistura, visto que o parâmetro de módulo está ligado a rigidez do material. Das amostras PPv, PPr e PPr-a a que apresentou menor módulo foi a amostra aditivada (PPr-a) apesar de ter apresentado uma pequena variação ao ser comparada com as outras duas.

Figura 44 – Gráfico comparativo de tensão no escoamento das amostras antes e após envelhecimento acelerado por UV.

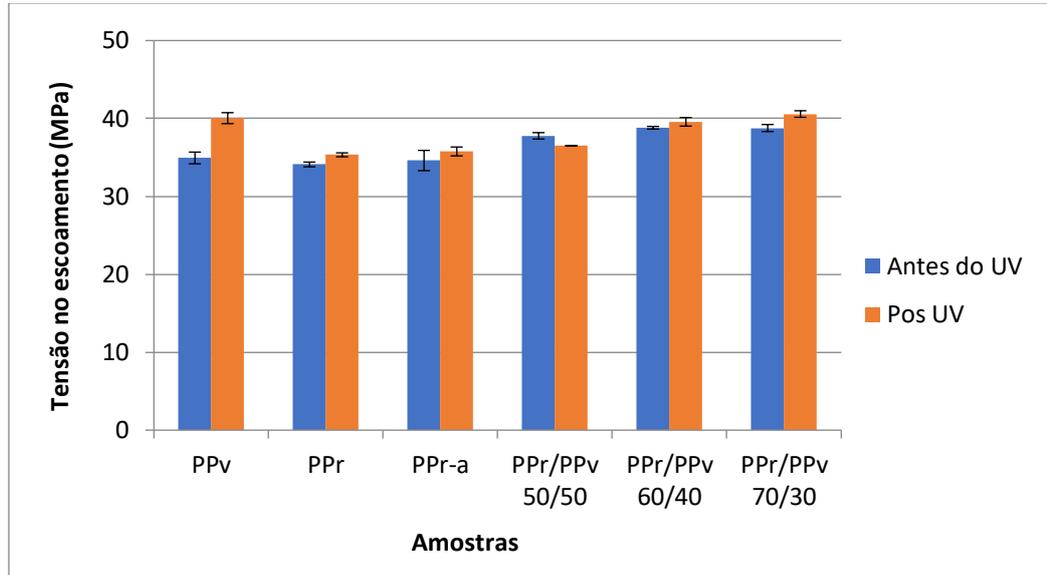


Figura 45 – Gráfico comparativo da deformação no escoamento das amostras antes e após envelhecimento acelerado por UV

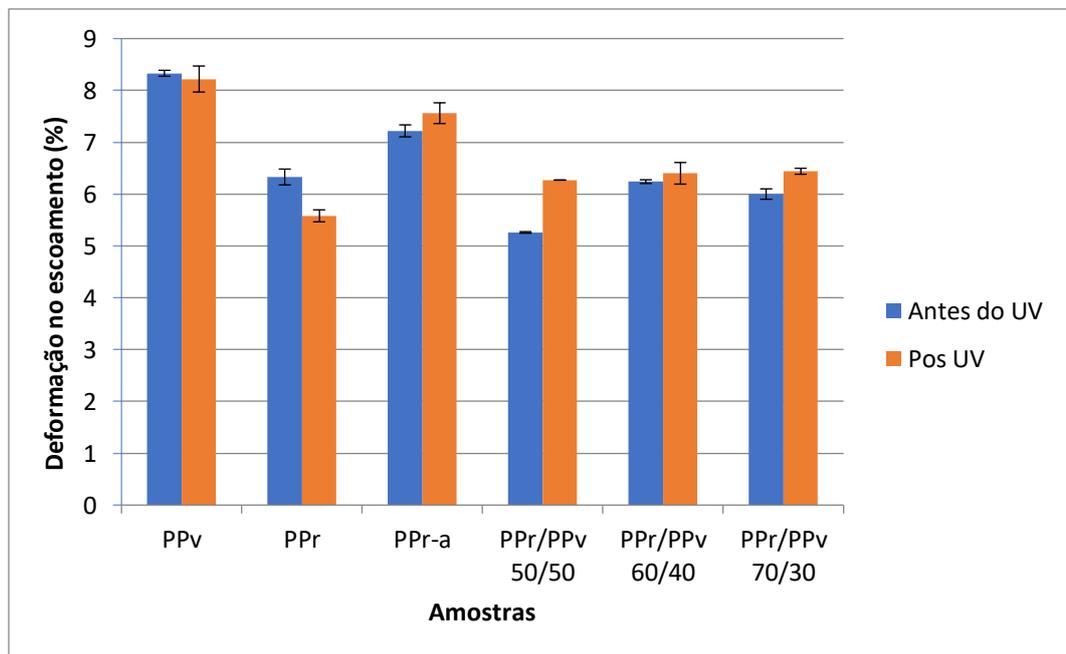
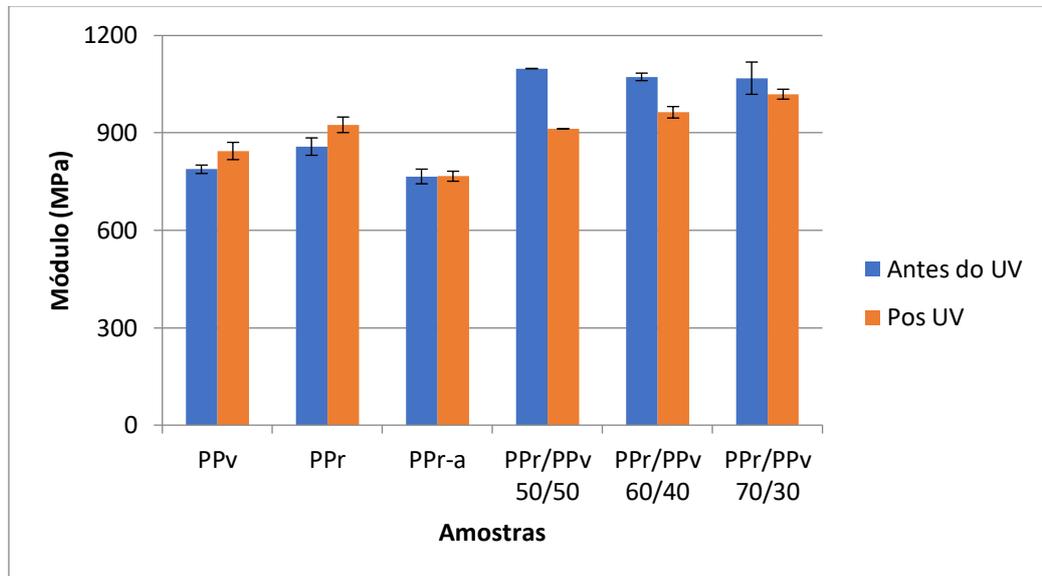


Figura 46 – Gráfico comparativo de módulo elástico das amostras antes e após envelhecimento acelerado por UV



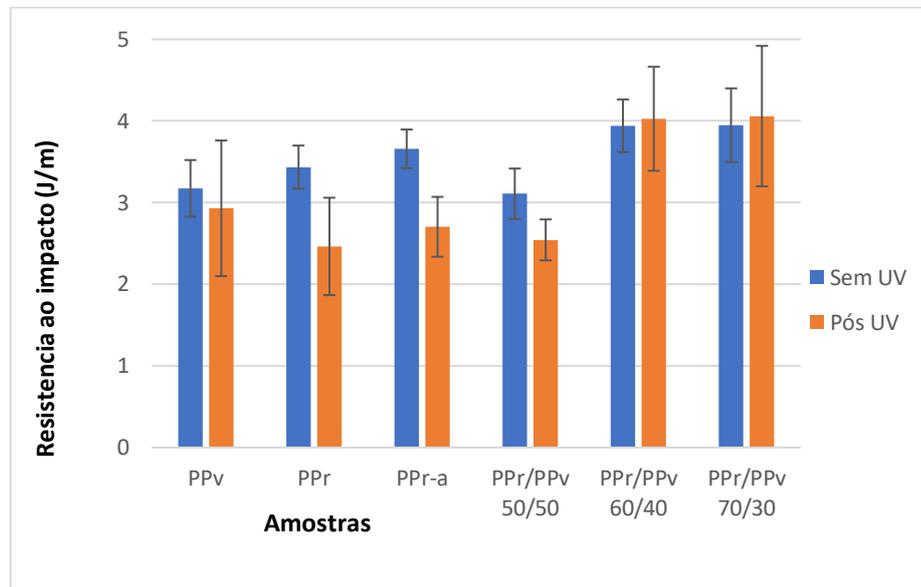
4.2.6.2 Impacto

Os resultados médios obtidos durante o ensaio de impacto Izod estão apresentados graficamente na Figura 48. Através das médias obtidas conclui-se que não foi possível estabelecer uma lógica em relação a fragilidade do material de acordo com percentual de resina reciclada incorporada na mistura, pois por exemplo a amostra de blenda PPr/PPv 50/50 apresentou valor de impacto Izod inferior ao próprio PPv, porém as outras duas blendas apresentaram valores superiores. As amostras PPr e PPr-a apresentaram valores muito próximo e maiores que PPv. Essa variação em todos os valores medidos pode estar relacionada a presença de fragmentos de alumínio (heterogeneidade) nos corpos de prova, pois nas amostras em que o martelo tenha atingido um desses “vazios” o valor de impacto pode ter sido afetado. De acordo com Canevarolo Júnior (2007), diminuindo a cristalinidade de um material polimérico, conseqüentemente há maior fração amorfa, que se caracteriza pela região a qual a energia é absorvida, o que pode contribuir para a maior resistência ao impacto deste sistema. Ainda pode-se avaliar que não houve diferenças de tipos de fraturas nas amostras analisadas. Sendo que todos os corpos de prova ensaiados tiveram quebra completa, partindo-se em duas partes.

Avaliando as amostras que foram expostas ao envelhecimento UV acelerado os valores de impacto Izod apresentaram uma diminuição na resistência ao impacto nas amostras PPv, PPr, PPr-a e PPr/PPv 50/50, as amostras PPr/PPv 60/40 e PPr/PPv 70/30 tiveram um aumento

muito pequeno no valor, podendo ser considerada não significativa. A amostra que apresentou maior variação no resultado de impacto Izod antes e após UV foi a PPr.

Figura 47– Gráfico comparativo da resistência ao impacto das amostras antes e após envelhecimento acelerado por UV



4.2.7 Conclusão Parcial da Etapa 2

Na etapa 2 foi realizada a caracterização das amostras de misturas do material reciclado com diferentes percentuais de PP puro e o material reciclado aditivado com estabilizantes, a fim de comparar as diferentes estratégias de reciclagem. Além das misturas, nesta etapa também foram analisadas as amostras de PPv e do PPr.

Através das curvas termogravimétricas obtidas na análise de TGA realizada em todas as amostras foi possível observar uma menor estabilidade térmica nas misturas de PPv/PPr quando comparados a amostra de material reciclado aditivado. O polipropileno da amostra de material reciclado (PPr) apresentou maior estabilidade térmica comparada à amostra de PP (PPv). Em relação a taxa de decomposição térmica das amostras, tendo como base a decomposição do PP, a mistura com 70% de material reciclado e a amostras de material reciclado aditivado apresentaram valores muito próximos. Nas amostras pós UV a maior resistência à degradação foi da amostra de material reciclado aditivado.

As curvas térmicas de DSC de todas as amostras apresentam perfis muito semelhantes, com diferença de que nas amostras que contém material reciclado há um evento térmico

correspondente ao EVOH além do evento do PP. Na análise de DSC/OIT a amostra que apresentou estabilidade em ambiente oxidante significativamente maior que as demais foi a amostra de material reciclado aditivado (PPr-a). Em relação a temperatura de fusão, as amostras antes e após envelhecimento acelerado (UV) não apresentaram diferenças significativas, e em relação ao OIT também tiveram resultados muito semelhantes.

Os espectros de FTIR obtidos para todas as amostras antes e após envelhecimento acelerado (UV) apresentaram bandas características de polipropileno, sendo possível observar nas amostras após envelhecimento uma banda de baixa intensidade característica de degradação. Além das bandas de polipropileno foi possível identificar, nas amostras que continham o material reciclado, bandas de EVOH e PET.

As propriedades colorimétricas mostraram diferenças mais significativas pós envelhecimento UV nas amostras de polipropileno virgem, sendo que estas apresentaram principalmente amarelamento e perda de brilho. E as amostras que melhor demonstraram manter as propriedades foram as de material reciclado aditivado, que possuem aditivo foto estabilizante.

Em propriedades reológicas observou-se através da análise de MFI um aumento no índice de fluidez nas amostras de blendas na ordem 60/40, 50/50 e 70/30 e maior ainda na amostra de reciclado puro, demonstrando uma tendência maior a degradação. A amostra de reciclado aditivado manteve suas propriedades reológicas devido a aditivação com estabilizantes, mesmo após envelhecimento acelerado (UV).

Ao avaliarmos as propriedades mecânicas vimos que no ensaio de tração as amostras que apresentaram melhor performance foram PPr/PPv 70/30 e PPr/PPv 60/40 ou seja, vimos aqui um melhoramento da resistência a tração em amostras de maior percentual de material reciclado ao comparar com a amostra aditivada. O aumento do percentual de material reciclado também aumentou a tensão no escoamento e diminuiu os valores de alongamento. Considerando os resultados de módulo as blendas apresentaram valores maiores, demonstrando novamente uma boa sinergia das misturas. Para todos os parâmetros não houve diferença significativa após envelhecimento acelerado (UV). No ensaio de impacto Izod não foi possível estabelecer uma lógica em relação a fragilidade do material nas misturas devido a heterogeneidade das amostras, que apresentavam alguns pontos de “vazios” devido a presença de alumínio nas cápsulas. Todas as amostras apresentaram pequena diminuição na resistência ao impacto após envelhecimento celerado (UV), a que apresentou maior diminuição foi a amostra de reciclado puro.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi realizada a reciclagem de cápsulas de café pós-consumo provenientes da cafeteira NESCAFÉ® Dolce Gusto®, que são embalagens multicamada, elas foram coletadas através de doações de consumidores deste tipo de café. Estas foram caracterizadas, e estudou-se comparativamente a influência de realizar misturas com diferentes percentuais de polipropileno virgem e aditivar o material reciclado puro com aditivos estabilizantes para retardar o processo de degradação. Foram avaliadas as propriedades térmicas, físicas, reológicas e mecânicas de todas as misturas, do material reciclado aditivado, do polipropileno virgem utilizado e do material reciclado puro. As principais conclusões são apresentadas a seguir:

- a) os diferentes tipos de bebidas das cápsulas NESCAFÉ® Dolce Gusto® apresentaram a mesma composição, contendo matriz polimérica de polipropileno e outros materiais em menor quantidade sendo eles o EVOH, o polietileno e o PET;
- b) para as propriedades térmicas avaliadas a amostra PPr-a demonstrou uma maior estabilidade antes e após envelhecimento acelerado (UV). Através do FTIR foi possível observar degradação de todas as amostras pós envelhecimento acelerado (UV). O IF das amostras PPr-a e PPr/PPv 60/40 se mantiveram antes e após envelhecimento acelerado (UV). Ao avaliarmos as propriedades mecânicas a amostra PPr/PPv 70/30 apresentou melhor performance para resistência a tração, tensão de escoamento e alongamento. Os valores de módulo também foram mais satisfatórios para as blendas, confirmando boa sinergia entre os materiais das misturas. Após UV os resultados se mantiveram. No ensaio de impacto Izod não foi possível estabelecer uma relação de resistência devido a espaços vazios presentes nos corpos de prova causados pela heterogeneidade do resíduo reciclado;
- c) não houve como determinar exatamente uma composição ótima entre as blendas, apesar de que de uma forma geral a amostra PPr/PPv 70/30 se mostrou ligeiramente melhor em relação aos parâmetros termogravimétricos (considerando a perda inicial de massa), em relação a resistência à tração e ao impacto. Não sofrendo também influências significativas após envelhecimento acelerado (UV);
- d) a incorporação de aditivos antioxidantes primários e secundários e foto estabilizantes teve influência positiva para a maioria dos parâmetros avaliados, visto que a amostra PPr-a apresentou maior estabilidade e resistência térmica (TGA e DSC/OIT),

manteve os parâmetros colorimétricos, não apresentou degradação através do aumento de índice de fluidez nem por detecção de grupos C=O por FTIR. Podendo considerar também que para todos estes parâmetros não houve mudanças significativas após envelhecimento acelerado (UV).

Finalmente, concluiu-se que foi possível realizar reciclagem mecânica dos diversos tipos de cápsulas de café NESCAFÉ® Dolce Gusto® pós consumo, e que é possível utilizar ambas as estratégias de reciclagem, misturando com polipropileno virgem ou aditivando o material reciclado com aditivos antioxidantes e foto estabilizantes, dependendo da aplicação a ser utilizada para este material.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar repetição da análise de FTIR nas amostras para uma melhor resolução, podendo alterar a concentração ou a espessura dos filmes para favorecer a identificação das bandas.
- Realizar estudo de cálculo de erros dos equipamentos utilizados para poder levar em consideração nos resultados, visto que algumas diferenças encontradas são pequenas.
- Realizar estudo de envelhecimento acelerado UV utilizando as temperaturas de processamento das amostras para avaliar influências nestas temperaturas.
- Complementar o estudo sobre a produção/fabricação das cápsulas de café incluindo mais trabalhos que apresentem o tema de reciclagem de embalagens semelhantes às cápsulas.

REFERÊNCIAS

- AGARRALLUA, M. R. A. **Identificação de substâncias não intencionalmente adicionadas (NIAS) de PELBD expostas a envelhecimento natural e acelerado visando sua utilização em embalagens de alimentos**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) -- Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=000986386&loc=2016&l=e6eb344a66621aef>. Acesso em: 28 set. 2020.
- ALLEN, N. S. **Degradation and stabilization of polyolefin**. Ed. Applied. London: Science Publishers, 1983.
- AL-SALEM, S. M.; LETTIERI, P.; BAEYENS, J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): a review. **Waste Management**, New York, v. 29, n. 10, p. 2625-2643, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). [Folder]. São Paulo: ABIPLAST, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). **Indústria brasileira de transformação e reciclagem de material plástico: perfil 2017 =Brazilian plastic processed and recycling industry: 2017 Profile**. São Paulo: ABIPLAST, [2019]. Disponível em: http://file.abiplast.org.br/file/download/2018/Perfil_WEB.pdf. Acesso em: 10 maio 2020.
- ASSOCIATION OF PLASTIC RECYCLERS. **About**. Washington, DC: APR, 2019. Disponível em: <https://plasticsrecycling.org/>. Acesso em: 26 set. 2019.
- BATALIOTTI, M. D. **Avaliação da degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões com e sem antioxidante**. 2016. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) -- Universidade Tecnológico Federal do Paraná, Londrina, 2016. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/12169/3/LD_COEMA_2016_1_07.pdf. Acesso em: 28 set. 2021.
- BERTIN, D. *et al.* Polypropylene degradation: theoretical and experimental investigation. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 95, n. 5, p. 782-791, 2010.
- BOLTON, D. Precision manufacturing is essential to capsule success. **STIR Tea and Coffee Industry International**, [Bangkok] v. 4, n. 1, p. 50-54, Feb./Mar. 2015. Disponível em: <http://read.dmtmag.com/i/491374-volume-4-number-1/53?>. Acesso em: 15 mar. 2020.
- BRASKEM. **Ficha técnica do H606**. [S. l.]: Braskem, 2019. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?p=322>. Acesso em 21 out. 2019.
- BUASZCZYK, G. **Durabilidade de polietileno em vinhaça quente e fresca em usina de açúcar e álcool**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/915/5641.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 out. 2020.

BUREAU DE INTELIGÊNCIA COMPETITIVA DO CAFÉ. **Relatório internacional de tendências do café**. 4. ed. Lavras: Ed. UFLA, 2015.

CÂMARA, V. B. *et al.* Cápsula de café: uma análise com base em teoria da inovação buscando agregar valor à balança comercial brasileira. **Cadernos de Prospecção**, Salvador, v. 10, n. 2, p. 137–153, abr./jun. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.9771/cp.v10i2.17925>. Disponível em: <https://periodicos.ufba.br/index.php/nit/article/view/17925/17925>. Acesso em: 15 maio 2018.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber, 2002.

CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 2010.

CIBA SPECIALTY CHEMICALS. **Ficha de informação de segurança de produto químico**: FISPQ Irgafos 168. Basel: CIBASC, 1998a.

CIBA SPECIALTY CHEMICALS. **Ficha de informação de segurança de produto químico**: FISPQ Irganox 1010. Basel: CIBASC, 1998b.

COLONETTI, G. C. *et al.* Influência do teor de argila nas propriedades do polipropileno e a reciclagem dos nanocompósitos obtidos por injeção. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 22, art. e-11931, 2017. Supl. 1. DOI: 10.1590/S1517-707620170005.0267. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/7hLZDyJhmVgWYnYhCDbXmDg/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 14 maio 2020.

COLTRO, L.; MACHADO, M. P. Migração específica de antioxidante de embalagens plásticas para alimentos. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 5, p. 390-397, 2011.

CONKE, L. S. Barriers to waste recycling development: Evidence from Brazil. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 134, p. 129–135, July 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.03.007>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921344918301009#:~:text=The%20main%20barriers%20identified%20were,a%20shortfall%20of%20professional%20management.> Acesso em: 07 ago. 2018.

CORRÊA, A. X. **Avaliação da influência da degradação com peróxidos nas propriedades de polipropileno randômico com eteno ou buteno**. 2007. Dissertação (Mestrado Profissional e Petroquímica e Polímeros) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/13345>. Acesso em: 10 abr. 2020.

COZZOLINO, C. A. *et al.* An alternative approach to control the oxygen permeation across single-dose coffee capsules. **Food Packaging and Shelf Life**, [S. l.], v. 4, p. 19–25, 2015.

CRIPPA, A. **Estudo do desempenho de filmes multicamadas em embalagens termoformadas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/8810/Disserta;jsessionid=C223394ABE76B6060D656D64AE3D3433?sequence=1>. Acesso em: 26 jun. 2020.

DE PAOLI, M-A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. Editado por João Carlos de Andrade, São Paulo: Artliber, 2008.

DEL CARPIO, D. C. F. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia de materiais e de processos químicos e metalúrgicos) -- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=15128@1. Acesso em: 26 jun. 2020.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **The new plastic economy: rethinking the future of plastics**. [S. l.]: EMF, 2016. Disponível em: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation_TheNewPlasticsEconomy_Pages.pdf. Acesso em: 26 set. 2019.

EUROMONITOR CONSULTING. **Tendências do Mercado de Cafés em 2017**. [São Paulo]: Euromonitor Consulting, 2017. Disponível em: http://consorciopesquisacafe.com.br/arquivos/consorcio/consumo/tendencias_do_mercado_cafe_2017.pdf, Acesso em: 14 maio 2020.

FERMINO, D. M. **Estudo das propriedades mecânicas, reológicas e térmicas de nanocompósitos de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) com uma betonita brasileira**. 2011. Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Pesquisa Energética e Nucleares, São Paulo, 2011.

FERNANDES, L. L. *et al.* Estudo do efeito do tipo de polipropileno na fotodegradação da blenda polipropileno/poliestireno de alto impacto. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.

FLEXIBLE packaging market in Europe 2018-2022. *In*: JANOSCHKA. **News**. Kippenheim, 06 abr. 2018. Disponível em: https://www.janoschka.com/index.php?id=5&L=4&tx_ttnews%5Btt_news%5D=1504&cHash=76779f6408eaf23727dc7869265cc972. Acesso em: 16 ago. 2020.

GARCIN, K. *et al.* **Coffee capsule and system for producing a coffee extract from with such capsule**. Depositante: NESTEC S.A. Procurador: International Bureau of the World Intellectual Property Organization. WO nº WO2015144356 A1, Depósito: 24 mar. 2014. Concessão: 01 out. 2015.

GEIJER, T. Plastic packaging in the food sector: six ways to tackle the plastic puzzle. **ING**, [S. l.], 03 Dec. 2019. Disponível em: <https://think.ing.com/reports/plastic-packaging-in-the-food-sector-six-ways-to-tackle-the-plastic-puzzle>. Acesso em: 16 ago. 2020.

GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, Washington, DC, v. 3, n. 7, art. e1700782, July 2017. Disponível em: <https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/sciadv.1700782>. Acesso em: 16 ago. 2020.

GOLDBERG, O.; HAIG, S.; McKINLAY, R. **Non-mechanical recycling of plastics**. Banbury: Waste and Resources Action Programme, 2019. Disponível em: https://wrap.org.uk/sites/default/files/2020-08/WRAP-Non-Mechanical-Recycling-of-Plastics-WRAP-v.3_0.pdf. Acesso em: 16 ago. 2020.

GRILLO, D. C.; CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Análise colorimétrica do polipropileno após degradação termomecânica sob múltiplas extrusões. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2011, Campos do Jordão, SP. **Anais [...]**. [S. l.: s.n.], 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257653122_Analise_colorimetrica_do_polipropileno_apos_degradacao_termomecanica_sob_multiplas_extrusoes. Acesso em: 05 mar. 2021.

HALLIDAY, A.; SHABUDIN, E.; OLIVER, G. **A method of forming a beverage capsule, a beverage capsule and a beverage preparation system**. Depositante: Koninklijke Douwe Egberts BV (Europe). EP nº WO2016075318 A1, Depósito: 14 nov. 2014. Concessão: 19 maio 2016.

HAMAD, K.; KASEEM, M.; DERI, F. Recycling of waste from polymer materials: an overview of the recent works. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 98, n. 12, p. 2801-2812, Dec. 2013.

JUBINVILLE, D. F. *et al.* Thermo-mechanical recycling of polypropylene for the facile and scalable fabrication of highly loaded wood plastic composites. **Composites Part B: engineering**, Oxford, v. 219, art. 108873, 2021. Disponível em: [10.1016/j.compositesb.2021.108873](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108873). Acesso em: 16 ago. 2020.

JUNG M. R. *et al.* Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms. **Marine Pollution Bulletin**, London, v. 127, p. 704-716, Feb. 2018.

KHAN, Q. U. *et al.* Enhancement of mechanical and electrical properties for in-situ compatibilization of immiscible polypropylene/polystyrene blends. **Materials Research Express**, [S. l.], v. 6, n. 10, art. 105301, July 2019. DOI:10.1088/2053-1591/ab3599. Acesso em: 16 ago. 2020.

LA MANTIA, F. P. Basic concepts on the recycling of homogeneous and heterogeneous plastics. In: LA MANTIA, F. P. (ed.). **Recycling of PVC and mixed plastics**. Toronto: ChemTec, 2015. p. 63-76.

LAGARÓN, J. *et al.* Study of the influence of water sorption in pure components and binary blends of high barrier ethylene–vinyl alcohol copolymer and amorphous polyamide and nylon-containing ionomer. **Polymer**, Kidlington, Oxford, E v. 42, n. 23, p. 9531–9540, Nov. 2001.

LIBERMAN, Susana *et al.* Poly (propylene) heterophasic copolymers: molecular structure analysis through fractionation techniques. **Macromolecular Symposia**, Basel, v. 330, n. 1, p. 30-41, Aug. 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/masy.201300024>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.201300024>. Acesso em: 10 jul. 2019.

- LIMA, L. S. **A influência das variáveis de processamento e de diferentes tipos de nanocargas nas propriedades dos compósitos de polipropileno**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/980/Dissertacao%20Leandro%20Soares%20de%20Lima.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 jul. 2019.
- LOPES, V. C. P. **Foto e biodegradação de PEBD, PHB e suas blendas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) -- Universidade Estadual de São Paulo, Rio Claro, 2011. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/94984/lopes_vcp_me_rcla.pdf?sequence=1. Acesso em: 05 mar. 2021.
- LUZ, S. M.; GONÇALVES, A. R.; DEL'ARCO, A. P. Mechanical behavior and microstructural analysis of sugarcane bagasse fibers reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Oxford, v. 38, n. 6, p. 1455–1461, 2007. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.01.014>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359835X07000206?via%3DihubAccesso> em: 30 ago. 2020.
- MARK, J. E (ed.). **Polymer data handbook**. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- MARTINS, A. B. **Blendas à base de amido compatibilizadas com ácidos orgânicos**. 2020. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2020. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=001120283&loc=2020&l=a35020ace95b21a4>. Acesso em: 22 jun. 2021.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers and biocomposites**. New York: CRC Press, 2005.
- NASIR, A.; YASIN, T.; ISLAM, A. Thermo-oxidative degradation behavior of recycled polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 119, n. 6, p. 3315-3320, Mar. 2011.
- NESCAFÉ DOLCE GUSTO. **Cápsula Nescafé® Dolce Gusto®**. [S. l.]: Nestlé, 2017. Disponível em: <https://www.nescafe-dolcegusto.com.br/sobre/capsulas#tecnologia-das-capsulas>. Acesso em: 25 abr. 2020
- OLIVEIRA, M. C. B. R. **Gestão de resíduos plásticos pós-consumo: perspectivas para a reciclagem no Brasil**. 2012. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) -- Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: http://antigo.ppe.ufrj.br/ppes/production/tesis/maria_deoliveira.pdf. Acesso em: 08 maio 2020.
- OLIVEIRA, R. V. B *et al.* Mistura polipropileno/poliestireno: um exemplo da relação processamento-estrutura-propriedade no ensino de polímeros. **Polímeros (São Carlos): ciência e tecnologia**, São Carlos, SP, v. 23, n. 1, p. 91-96, jan./fev. 2013.

PANAITESCU, D. M. *et al.* Influence of compatibilizing system on morphology, thermal and mechanical properties of high flow polypropylene reinforced with short hemp fibers. **Composites Part B: engineering**, Oxford,, v. 69, p. 286–295, Feb. 2015.

PARRES, F. *et al.* Changes in the mechanical and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents. **Journal of Materials Science**, London, v. 43, n. 9, p. 3203-3209, May 2008.

PEÑA MONTOYA, C. C. *et al.* Reverse logistics in the plastics subsector: Main facilitators and barriers. **Ingeniería y Investigación**, Bogotá, v. 35, n. 3, p. 27-33, Sept. 2015. DOI: <https://doi.org/10.15446/ing.investig.v35n3.49834>. Disponível em: <http://www.scielo.org.co/pdf/iei/v35n3/v35n3a04.pdf>. Acesso em: 05 mar. 2021.

PEREIRA, P. H. F. *et al.* Vegetal fibers in polymeric composites: a review. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. 1, p. 9–22, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1722>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/fMdzmd8wz3RJypPD4xW9jww/?format=pdf&lang=en>. Acesso em: 28 nov. 2018.

PETRY, A. **Mercado brasileiro de polipropileno com ênfase no setor automobilístico**. 2011. Trabalho de conclusão de curso (Curso Engenharia Química) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/36895>. Acesso em: 08 maio 2020.

PLASTICS EUROPE. **Plastics production continued to rise in Q3 2021 despite a decline in EU27 manufacturing production**. Brussels: Plastics Europe, 2019. Disponível em: https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf. Acesso em: 26 set. 2019.

QUENTAL, A. C.; HANAMOTO, L. S.; FELISBERTI, M.I. Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade i. determinação do teor de ramificação por métodos espectroscópicos. **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 4, p. 274-280, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/rQLsTJn6n8rYGpw9cggfggz/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 05 mar. 2020.

RABECK, J. F. **Polymer photodegradation**. London: Chapman C. Hall, 1995.

RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RABELLO, M. S. **Estrutura e propriedades de polímeros**. Campo Grande: [s.n.], 2021. *E-book*. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/543874070/Estrutura-e-Propriedades-de-Polimeros-Marcelo-Rabello>. Acesso em: 20 out. 2021.

RAGAERT, K.; DELVA, L.; VAN GEEM, K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, New York, v. 69, p. 24–58, 2017. DOI: [doi:10.1016/j.wasman.2017.07.044](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X17305354>. Acesso em: 15 out. 2020.

REDAÇÃO CICLO VIVO. Dolce gusto amplia coleta e reciclagem de cápsulas para toda. *In: CICLO VIVO. Planeta: meio ambiente*. São Paulo. 20 jan. 2020. Planeta/Meio Ambiente. Disponível em: <https://ciclovivo.com.br/planeta/meio-ambiente/dolce-gusto-coleta-reciclagem-capsulas/>. Acesso em: 16 jul. 2019.

ROCHA, C. S.; ANTUNES, P.; PARTIDÁRIO, P. Design for sustainability models: a multiperspective review. *Journal of Cleaner Production*, Amsterdam, v. 234, p. 1428–1445, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.108>. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.108>. Acesso em: 27 jul. 2019.

ROETZEL, A.; FULLER, R.; RAJAGOPALAN, P. Integral sustainable design: reflections on the theory and practice from a case study. *Sustainable Cities and Society*, Amsterdam, v. 28, p. 225–232, Jan. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2016.09.002>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2210670716303390#:~:text=Integral%20sustainable%20design%20theory%20offers,and%20to%20genuinely%20shift%20paradigm%20s.&text=The%20results%20indicate%20that%20the,aspects%20in%20a%20holistic%20way>. Acesso em: 04 set. 2017.

ROSA, C. A. A patente caiu. E agora para onde vai o café? *Estadão*, São Paulo, p. 4-5, 07 fev. 2013. Disponível em: <https://www.estadao.com.br/noticias/geral,a-patente-caiu-e-agora-para-onde-vai-o-cafe-imp-,994088>. Acesso em: 06 ago. 2019.

SANCHEZ, F. A. C. *et al.* Polymer recycling in an open-source additive manufacturing context: mechanical issues. *Additive Manufacturing*, Amsterdam, v. 17, p. 87–105, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.05.013>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214860416301695?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2020.

SARANTÓPOULOS, C. *et al.* **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2. ed. Campinas, SP: CETEA/ITAL, 2017.

SERRANTI, S.; BONIFAZI, G. Techniques for separation of plastic wastes. *In: PACHECO-TORGAL, F. et al. (ed.). Use of recycled plastics in eco-efficient concrete*. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2019. p. 9-37.

SINGH, N. *et al.* Recycling of plastic solid waste: a state of art review and future applications. *Composites Part B: engineering*, Oxford, v. 115, p. 409–422, 2017.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5th ed. New York: McGraw Hill, 2010.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 65–72, fev. 2005.

STUART, B. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. 1st ed. Chichester: John Wiley & Sons. 2004.

THOMPSON, C. **Avaliação da contração e do coeficiente de expansão térmico linear em copolímeros heterofásicos**. 2009. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/24739>. Acesso em: 09 jul. 2020.

VIALLI, Andréa. Start-up recicla resíduos indesejados, das cápsulas de café às fraldas. **Folha de São Paulo**, São Paulo, 07 out. 2017. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/seminariosfolha/2017/10/1924747-start-up-recicla-residuos-indesejados-das-capsulas-de-cafe-as-fraldas.shtml>. Acesso em: 15 jun. 2020.

WAGNER, S.; SCHLUMMER, M. Legacy additives in a circular economy of plastics: Current dilemma, policy analysis, and emerging countermeasures. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 158, art. 104800, July 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104800>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092134492030121X>. Acesso em: 15 out. 2020.

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem**: aspectos gerais e tecnologia. 2. ed. São Carlos: EDUFSCAR, 2015.

ZHAO, Y-B.; LV, X.-D.; NI, H.-G. Solvent-based separation and recycling of waste plastics: a review. **Chemosphere**, Oxford, v. 209, p. 707-720, Oct. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.095>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653518311706#!>. Acesso em: 18 ago. 2020.