U.PORTO

FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2017/2018

AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA DE UM PRODUTO OBTIDO POR IMPRESSÃO 3D A PARTIR DE MONOFILAMENTO COM ORIGEM EM GARRAFAS PET

RICARDO JORGE FREITAS FARIA

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Cidália Maria de Sousa Botelho

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

---

Orientador Académico: Belmira de Almeida Ferreira Neto
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador na Empresa: Helena Isabel Pereira da Costa Aguilar Ribeiro
Investigadora do CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, área Functional Polymers & Coatings

setembro de 2018

Agradecimentos

Agradeço primeiramente, à minha orientadora, a Professora Belmira Neto, pela disponibilidade demonstrada.

Gostaria também de agradecer à minha orientadora empresarial, a Engenheira Helena Aguilar, pelo apoio fornecido e conhecimentos partilhados.

Agradeço também a todos os colaboradores do CeNTI pelo apoio demonstrado sempre que foi preciso.

Um agradecimento especial aos meus pais e irmão pelo apoio durante estes anos todos.

Um agradecimento final ao CeNTI pela oportunidade de realização deste estágio e pelo fornecimento de todos os meios necessários, inclusive pela possibilidade de desenvolver o trabalho no contexto do projeto ReShape IT – Raising awareness of waste recycling approacheS for engineered Innovative educational Tools, financiado pela Sociedade Ponto Verde no âmbito do programa Ponto Verde OPEN INNOVATION, ao qual também agradeço a disponibilização dos recursos necessários à realização do presente trabalho.

Resumo

O plástico constitui uma problemática nos dias de hoje, devido ao crescente aumento do seu consumo e, por consequência, ao aumento da sua deposição no meio ambiente. Assim, surgiu a necessidade de serem criadas soluções para os resíduos de plástico de modo a serem valorizados e não serem um foco de contaminação do meio ambiente. O conceito de economia circular surge então como forma de dar resposta a este aumento da produção de resíduos plásticos, com o intuito de promover a sua recirculação na indústria, de maneira sustentável. O PET, sendo um dos principais plásticos usados na produção de embalagens, é um dos plásticos com maior consumo e, consequentemente, dos que mais é encaminhado para os resíduos comuns. Como tal, é imperativo encontrar novas formas de valorização do mesmo, de modo a promover a utilização de PET numa segunda vida. A impressão 3D, sendo uma tecnologia de produção emergente, pode ser uma resposta para a utilização de PET reciclado (RPET) de forma eficiente. No entanto, os impactes ambientais associados à produção de peças, recorrendo a esta tecnologia e com RPET, são na sua maioria desconhecidos. Existem poucos estudos que comparem a reciclagem de PET e posterior impressão 3D com outras tecnologias e materiais. Esta dissertação, faz então uma abordagem no sentido de comparar a reciclagem e posterior impressão 3D, com outras formas de produção e com a utilização de PET comercial.

Por forma, a que esta comparação seja o mais precisa e rigorosa em termos de avaliação dos impactes ambientais dos diferentes processos, recorreu-se à metodologia de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV), de acordo com a norma ISO 14040 de 2006. Para isso, foi realizado um estudo comparativo, com dados recolhidos a nível experimental e com dados presentes na base de dados *Ecoinvent 3*, que permitiram avaliar o desempenho de cada um dos processos de produção da peça analisada: impressão 3D de RPET, impressão 3D de PET comercial, termoformação e injeção por molde. Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto ReShape IT, com apoio do programa Ponto Verde Open Innovation. Na avaliação dos impactes ambientais, foi considerada a produção do granulado, a produção da peça e o fim de vida da mesma, que no caso da produção por impressão 3D de RPET, a produção do granulado e o fim de vida correspondem à mesma fase - a reciclagem de garrafas PET. A metodologia utilizada na avaliação foi o método CML IA *baseline* 3.04, sendo avaliadas onze categorias de impacte ambiental.

Os resultados demonstraram que dentro das diferentes produções, a Impressão 3D de PET comercial foi a que obteve piores resultados em todas as categorias, com a exceção da depleção abiótica., seguido da injeção por molde e termoformação. Isto deveu-se, a um maior consumo energético por parte da impressão 3D e o facto de uma pequena percentagem da energia produzida em Portugal ser proveniente da queima de carvão.

Comparando a impressão 3D com PET comercial e PET reciclado, a impressão 3D com PET reciclado apresentou impactes inferiores em todas as categorias, com a exceção da depleção da camada de ozono e oxidação fotoquímica.

Concluindo, a impressão 3D com PET reciclado apresenta os melhores resultados em algumas categorias, mas é necessária uma análise mais exaustiva, incluindo todas as etapas secundárias que não foram consideradas neste estudo.

Palavras-chave: ACV, PET, reciclagem, impressão 3D

Abstract

Plastic is a problematic nowadays, due to the increasing of its consumption and, consequently, the increase of its deposition in the environment. Thus, the need arose to create solutions for plastic waste in order to be valued and not be a focus of contamination of the environment. The concept of circular economy emerges as a way to respond to this increase in the production of plastic waste, with the aim of promoting its recirculation in the industry, in a sustainable way. PET, being one of the main plastics used in the production of packaging, is one of the plastics with greater consumption and, consequently, one of the most sent to the common residues. As such, it is imperative to find new ways of valuing it, in order to promote the use of PET in a second life. 3D printing, being an emerging production technology, can be a response to the use of recycled PET (RPET) efficiently. However, the environmental impacts associated with the production of parts, using this technology and with RPET, are mostly unknown. There are few studies comparing PET recycling and 3D printing with other technologies and materials. This dissertation then makes an approach towards comparing recycling and subsequent 3D printing with other forms of production and with the use of commercial PET.

In order to make this comparison the most precise and accurate in terms of assessing the environmental impacts of the different processes, the Life Cycle Assessment (LCA) methodology was used, in accordance with ISO 14040 of 2006. For that a comparative study was carried out, with data collected at an experimental level and with data from the Ecoinvent 3 database, which allowed us to evaluate the performance of each of the production processes of the analyzed part: RPET 3D printing, 3D PET printing commercial, thermoforming and injection molding. This work was carried out within the ReShape IT project, with the support of the Ponto Verde Open Innovation program. In the evaluation of the environmental impacts, it was considered the production of the granulate, the production of the piece and the end of its life, which in the case of production by 3D printing of RPET, the production of the granulate and the end of life correspond to the same phase - the recycling of PET bottles. The methodology used in the evaluation was the CML method IA baseline 3.04, being evaluated eleven categories of environmental impact.

The results showed that, among the different productions, the 3D printing of commercial PET was the one that obtained worse results in all the categories, with the exception of the abiotic depletion, followed by the injection by mold and thermoforming. This was due to a higher energy consumption by 3D printing and the fact that a small percentage of the energy produced in Portugal comes from the burning of coal.

Comparing 3D printing with commercial PET and recycled PET, 3D printing with recycled PET presented lower impacts in all categories, with the exception of depletion of the ozone layer and photochemical oxidation.

In conclusion, 3D printing with recycled PET presents the best results in some categories, but a more thorough analysis is required, including all the secondary steps that were not considered in this study.

Keywords: LCA, PET, recycling, 3D printing

Índice

Agradecimentos iii
Resumo v
Abstract vii
Índice ix
Lista de Figuras xi
Lista de Tabelas xiii
Lista de Símbolos e Abreviaturas xv
Capítulo 1: Introdução 1
1.1. Enquadramento 1
1.2. Âmbito e Objetivos 2
1.3. Descrição da entidade de acolhimento 2
1.4. Estrutura da Dissertação 3
Capítulo 2: Valorização do PET no contexto da economia circular 5
2.1. Polietileno tereftalato (PET) 5
2.1.1. Produção PET 5
2.1.2. Produção garrafa 7
2.1.3. Injeção por molde 8
2.1.4. Termoformação 10
2.1.5. Reciclagem da garrafa PET 10
2.1.6. Importância do plástico no contexto da economia circular 14
2.1.7. Impressão 3D de polímeros 16
2.1.8. Aplicações da impressão 3D 19
Capítulo 3: A metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida 23
3.1. Definição de Objetivo e Âmbito 25
3.2. Análise de Inventário do Ciclo de Vida 26
3.3. Avaliação do impacte ambiental 26
3.3.1 Interpretação 28
3.3.2 Limitações 29
3.4. Revisão bibliográfica de estudos sobre produção de garrafas PET e processos de impressão 3D 30
Capítulo 4: Avaliação do ciclo de vida recorrendo ao SIMAPRO 37
4.1. Definição de âmbito e objetivo 37

4.2. Inventário de Ciclo de Vida 39
4.2.1. Inventário do ciclo de vida usando PET reciclado a partir de garrafas 40
4.2.2. Inventário de ciclo de vida do processo de impressão 3D com PET comercial 43
4.2.3. Inventário de ciclo de vida do processo de injeção por molde com PET comercial 45
4.2.4. Inventário de ciclo de vida do processo de termoformação de PET comercial 47
4.3. Resultados e discussão 48
4.3.1. Resultados para a peça obtida por impressão 3D usando PET reciclado 49
4.3.2. Resultados para a peça obtida por impressão 3D de PET comercial 51
4.3.3. Resultados para a peça obtida por injeção por molde 54
4.3.4. Resultados para a peça obtida por termoformação 56
4.3.5 Comparação de LCA dos diferentes processos 58
Capítulo 5: Conclusões 65
Capítulo 6: Propostas de trabalhos futuros 67
Referências Bibliográficas 69
ANEXOS……..... 73
Anexo A – Esquema dos processos de produção da unidade funcional 75
Anexo B – Desenho da peça 77
Anexo C – Composição do detergente 79
Anexo D – Composição do spray utilizado na lavagem das garrafas PET 81
Anexo F – Calorimetria diferencial de varrimento (DSC) 93
Anexo G – Determinação do Índice de Fluidez (MFI) 99
Anexo H – Análise por Espetroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 101

Lista de Figuras

Figura 1- Diagrama de processo para produção de PET 7
Figura 2 - Processo de produção de uma garrafa de plástico (adaptado de (Robinson Plc, 2018)) 8
Figura 3 – Máquina de injeção por molde 9
Figura 4 - Máquina de termoformação 10
Figura 5 - Código de identificação de plásticos 11
Figura 6 - Esquema do processo industrial de reciclagem de plástico 13
Figura 7 – Processo típico de FDM 19
Figura 8 - Etapas da metodologia de ACV 24
Figura 9 – Esquematização das categorias de *midpoint* e *endpoint* 28
Figura 10 - a) Garrafa PET utilizada para produção de PET reciclado e de monofilamento de PET comercial (EPR InnoPET-Blue: diâmetro = 1,75 mm, da InnoFil 3D) para impressora 3D; b) Peça produzida por impressão 3D com PET reciclado; c) Peça produzida por impressão 3D com PET comercial (monofilamento EPR InnoPET-Blue). 37
Figura 11 - Contribuição relativa de cada processo para o impacto global da impressão 3D de PET reciclado 49
Figura 12 - Contribuição relativa de cada processo para o impacto global da impressão 3D de PET comercial 51
Figura 13 - Contribuição relativa de cada processo para o impacto global da Injeção por molde 54
Figura 14 - Contribuição relativa de cada processo para o impacto global da termoformação 56
Figura 15 - Resultados das contribuições relativas para o máximo calculado por categoria para os três processos que utilizam PET comercial 58

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Esquemas das reações de síntese de polietileno tereftalato (PET) 6
Tabela 2 - Parâmetros a serem definidos na fase de Objetivo e Âmbito 25
Tabela 3 - Categorias de impacte de ciclo de vida segundo a metodologia CML IA *baseline* 3.04 implementada para os dados do Ecoinvent versão 3 27
Tabela 4 - Estudos de ACV associados ao ciclo de vida de processos de produção da garrafa 34
Tabela 5 - Estudos de ACV associados ao ciclo de vida de processos de impressão 3D35
Tabela 6 - Entradas e saídas para a as etapas de ciclo de vida da produção de uma peça em impressora 3D utilizando PET reciclado. Os valores reportam á unidade funcional (UF), sendo esta uma placa PET com 89 g e dimensões = 174×93×2,5mm)..... 41
Tabela 7 - Composição do spray utilizado na lavagem 42
Tabela 8 - Entradas e saídas para a as etapas de ciclo de vida da produção de filamento para impressora 3D e impressão utilizando PET comercial. Valores por unidade funcional (UF= placa PET com 89 g e dimensões = 174×93×2,5mm) 44
Tabela 9 - Entradas e saídas para a as etapas de ciclo de vida da produção por injeção por molde. Valores por unidade funcional (UF= placa PET com 89 g e dimensões = 174×93×2,5mm) 46
Tabela 10 - Entradas e saídas para a as etapas de ciclo de vida da produção por termoformação. Valores por unidade funcional (UF= placa PET com 89 g e dimensões = 174×93×2,5mm) 47
Tabela 11 – Resultados dos impactes para a produção da peça..... 61

Lista de Símbolos e Abreviaturas

ABS – poli**(**acrilonitrilo-butadieno-estireno)

ACV – Avaliação de Ciclo de Vida

AICV – Análise de inventário de ciclo de vida

CE – Comissão europeia

CeNTI – Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes

CITEVE – Centro Tecnológico Indústrias Têxtil Vestuário Portugal

CTIC – Centro Tecnológico das Indústrias do Couro

EPA – Agência de Proteção do Ambiente

EOL – *End of Life*

EU – União Europeia

FDM – Modelagem por deposição fundida

FFF – Fabricação por filamento fundido

ICV – Inventário de ciclo de vida

PA – Poliamida

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PET – Polietileno tereftalato

PLA – Poliácido lático

PP – Polipropileno

UF – Unidade funcional

Capítulo 1

Introdução

1.1. Enquadramento

Segundo a proposta para a diretiva para redução do impacte de alguns produtos plásticos, os Estados Membros da União Europeia são aconselhados a criar esquemas de reembolso de depósitos de garrafas de plástico, como por exemplo máquinas de recolha de plástico que identificam, pesam e no final do processo emitem um talão com um valor monetário a descontar em compras ou serviços. Estas medidas de incentivo visam atingir uma meta não inferior a 90% para a recolha de garrafas de plástico. Por outro lado, esta forma de recolha seletiva visa aumentar a qualidade do material recolhido permitindo a reciclagem destas garrafas de forma mais eficiente (European Comission, 2018).

O polietileno tereftalato (PET) é muito utilizado em embalagens e o seu crescimento está a ultrapassar outros plásticos. Em 2016, a nível mundial foram compradas 241 mil milhões de garrafas de água e 104 mil milhões de garrafas de refrigerantes carbonatados, sendo que estas quantidades representam cerca de 69% do total de garrafas PET comercializadas globalmente (Packaging Europe Ltd, 2017).

Devido às taxas de recolha de garrafas de plástico e da quantidade de garrafas usadas anualmente, são cada vez mais procuradas novas formas para aproveitar o PET reciclado sem desvalorizar o polímero. A Avaliação de Ciclo de Vida permite identificar as fases e/ou operações que mais contribuem para os impactes ambientais associados à reciclagem do PET e posterior processamento deste material com vista ao desenvolvimento de novos produtos. No presente trabalho será dado especial enfoque ao processo de transformação e valorização de materiais por uma técnica de manufatura aditiva com grande potencial de implementação a nível industrial para nichos de mercado de produtos de elevado valor acrescentado ou para prototipagem rápida: a impressão 3D. Deste modo serão identificadas as operações onde se deve atuar para otimização do processo de maneira a reduzir os impactes inerentes.

Desta forma usando a Avaliação de Ciclo de Vida é possível avaliar comparativamente a produção de um objeto por impressão 3D usando, por um lado PET

obtido por reciclagem sob a forma de filamento para impressoras 3D ou por outro lado, o mesmo objeto obtido utilizando filamento produzido por PET de origem comercial.

1.2. Âmbito e Objetivos

Este estudo foi proposto no âmbito da unidade curricular de Dissertação, estando inserida no 5º ano do Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Este projeto foi realizado em ambiente empresarial no Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI), estando inserido num projeto mais abrangente de sensibilização e promoção da valorização de resíduos de garrafas plásticas (PET) por impressão 3D.

Como tal, o objetivo deste trabalho é o estudo comparativo da produção de uma peça por impressão 3D com PET reciclado proveniente de garrafas de plástico, impressão 3D com PET comercial, termoformação e injeção por molde realizando um estudo de Avaliação de Ciclo de Vida. Os processos a estudar incluem os processos de trituração, lavagem e secagem para obtenção do granulado de PET, produção de monofilamento através de extrusão e a respetiva impressão 3D de uma placa retangular, comparando os impactes desta produção com a produção da mesma peça utilizando PET comercial, produção por termoformação e produção por injeção por moldação. Como resultado é comparado o impacte ambiental de uma placa retangular com as dimensões de 29×174×2,5 mm obtida pelos diferentes processos supramencionados.

1.3. Descrição da entidade de acolhimento

O CeNTI, fundado em 2006, encontra-se localizado em Vila Nova de Famalicão e teve como membros associados fundadores o CITEVE (Centro Tecnológico do Têxtil e Vestuário), a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro, o CTIC (Centro Tecnológico da Indústria do Couro), e mais recentemente o CEIIA (Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel) tornou-se também membro do conselho de administração.

O principal enfoque das equipas de I&D são a eletrónica (orgânica e embebida), polímeros (fibras e revestimentos), materiais funcionais (nanomateriais e processos) e simulação numérica de sistemas (edifícios e materiais). Tudo isto é possível devido às várias áreas de conhecimento envolvidas nas equipas de I&D, desde engenharias

(química, polímeros, biológica, materiais, eletrónica, biotecnologia, etc) e ciências (química e física).

1.4. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos.

No Capítulo 1 é feita uma introdução ao tema da dissertação, realizando-se primeiramente o enquadramento, seguido do âmbito e objetivos propostos, a descrição da entidade acolhedora (CeNTI) e por fim a estrutura e organização dos capítulos da dissertação.

No Capítulo 2 é realizada descrita a valorização do PET no contexto da economia circular, descrevendo-se sucintamente a metodologia Avaliação de Ciclo de Vida, seguida das vantagens da impressão 3D no processamento e valorização de plásticos reciclados. Depois segue-se uma breve descrição de processos de produção, formas de reciclagem, e a importância do plástico na economia e economia circular. Por fim são descritos os principais processos de impressão 3D e materiais utilizados como filamento.

No Capítulo 3 é descrita a metodologia de avaliação de Ciclo de Vida e a revisão bibliográfica de artigos pertinentes para esta dissertação.

No Capítulo 4 é realizada a Avaliação de Ciclo de Vida da garrafa PET bem como a sua posterior reciclagem mecânica, produção de filamento e impressão 3D de uma peça com esse filamento. É neste capítulo que é definido o objetivo e âmbito, inventário de ciclo de vida, avaliação de impacte do ciclo de vida, análise de resultados e comparação final da Avaliação de Ciclo de Vida proposta no âmbito e objetivos.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste estudo, bem como os resultados principais obtidos nesta dissertação.

No Capítulo 6 são delineadas sugestões para estudos futuros que poderão ser importantes para o desenvolvimento do tema proposto.

Capítulo 2

Valorização do PET no contexto da economia circular

2.1. Polietileno tereftalato (PET)

O PET é um polímero formado por macromoléculas compostas por várias unidades e o nome deriva das palavras gregas *poly* = (muitas) e *meros* = (partes) (Wiley). O PET é um poliéster termoplástico que pode ser classificado como de baixa viscosidade quando a sua viscosidade intrínseca, que pode ser definida como a razão entre a viscosidade especifica e a sua concentração é inferior a 0,75 ou de elevada viscosidade quando a sua viscosidade intrínseca é superior a 0,9 (EPA, 1991).

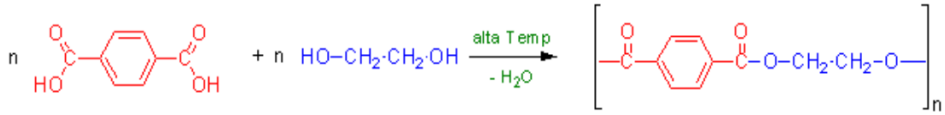
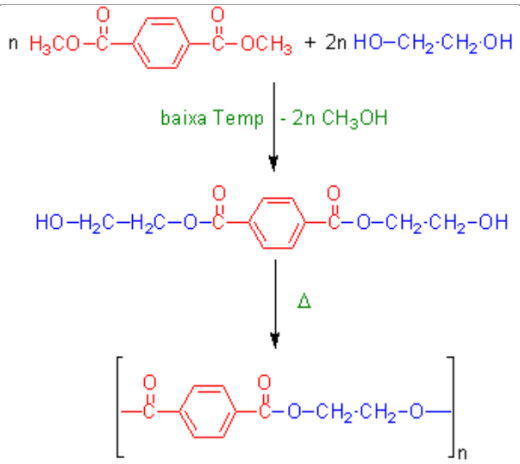
O mercado de PET em 2015 foi de 2,6 milhões de toneladas sendo utilizado extensivamente na produção de garrafas de bebidas carbonatadas, garrafas de água, embalagens alimentares e não alimentares, não existindo atualmente um substituto comercial com melhores características (Plastic Insight, 2006). A sua elevada utilização deve-se à variedade de aplicações possíveis, resistência e facilidade de manuseamento. É esperado um aumento na utilização deste material, onde 26,4% do mercado de utilização de PET corresponde ao engarrafamento de bebidas carbonatadas e 26% corresponde ao engarrafamento de água, sendo expectável que a utilização de PET em garrafas de água ultrapassem a utilização para bebidas carbonatadas (Plastic Insight, 2006).

2.1.1. Produção PET

O PET é produzido industrialmente por duas vias químicas (Tabela 1): a partir da reação de esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etilenoglicol (EG) – Eq.1, ou pela transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etilenoglicol – Eq.2, tendo como etapas finais da preparação de material virgem, reações de pré-

policondensação e policondensação que determinam a as propriedades finais do material como a viscosidade intrínseca e massa molar (ICIS, 2007).

Tabela 1 - Esquemas das reações de síntese de polietileno tereftalato (PET)

Esterificação direta	
	(Eq.1)
Transesterificação	
	(Eq.2)

No processo de produção de PET, o PTA e o EG são colocados numa solução catalítica e alimentados a um sistema de esterificação (ICIS, 2007). No caso da utilização de DMT, este é alimentado ao reator com um catalisador e EG para um sistema de transesterificação produzindo um subproduto de metanol sendo o excesso de etilenoglicol e metanol recuperado (ICIS, 2007).

Os produtos provenientes dos processos de esterificação ou transesterificação, são colocados sob vácuo numa unidade de pré-policondensação, sendo posteriormente alimentados a uma unidade de policondensação onde o aumento de temperatura e vácuo fundem o polyester que é processado em fibras/filamentos ou enviado para a unidade de policondensação em estado sólido para produzir grânulos usados na produção de garrafas PET (ICIS, 2007). A título de exemplo, apresenta-se na Figura 1 um diagrama representativo do processo de produção de PET a partir de DMT e EG com recuperação de metanol e excesso de EG.

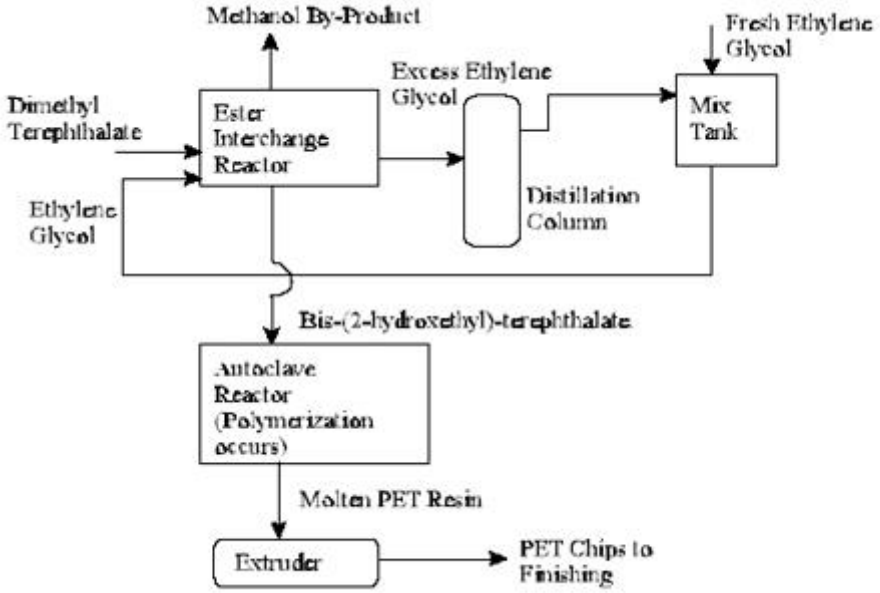


Figura 1- Diagrama de processo para produção de PET (adaptado de (CPMA, 2012))

2.1.2. Produção garrafa

A produção da garrafa, exemplificada na Figura 2, começa com um mecanismo de moldação por sopro por estiramento. Este, faz parte de um processo em dois estágios na produção de recipientes plásticos. Na primeira fase é produzido um tubo (pré-forma) que tem a parte superior ou pescoço finalizada por um processo de moldação por injeção, mas que de resto tem um diâmetro e comprimento muito inferior ao do produto final. Na segunda fase (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**), embora possam e xistir algumas diferenças no processo, todos estes começam com a introdução das pré-formas, reaquecimento das mesmas sendo depois transferidas para a garra do molde de sopro, sendo depois esticadas e insufladas (Brandau, 2017).

Neste processo, o molde tem que estar a uma temperatura relativamente baixa para a garrafa se formar corretamente, existindo diversos métodos de arrefecimento, quer diretos como a utilização de ar pressurizado diretamente no molde ou plástico, quer indiretos como a utilização de água em circuitos de refrigeração que envolvem o molde. Após o arrefecimento, por vezes há a necessidade de aparar o plástico em excesso no molde. (Thomas Industry, 2018).

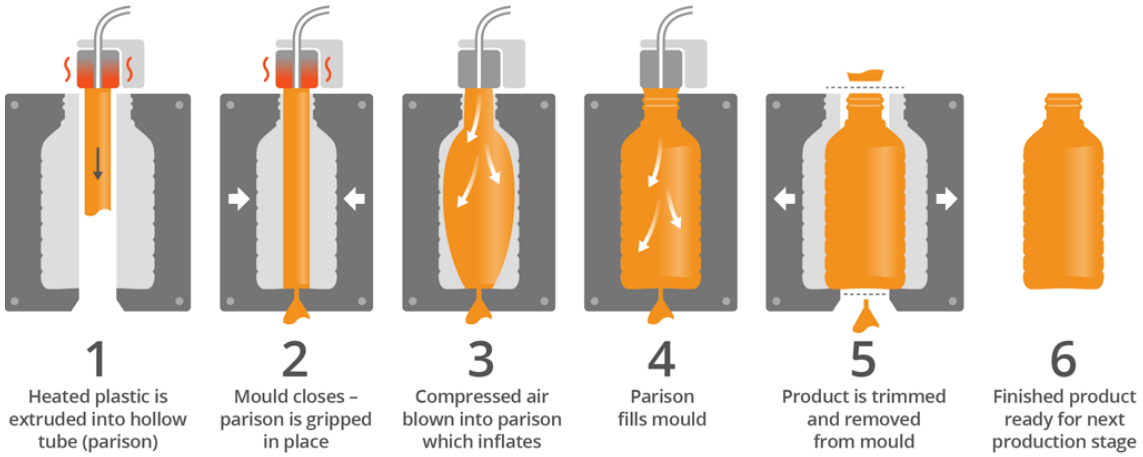


Figura 2 - Processo de produção de uma garrafa de plástico (adaptado de (Robinson Plc, 2018))

2.1.3. Injeção por molde

A maquinaria de injeção por moldagem, representada na Figura 3, pode ser dividida em duas partes, a unidade de injeção onde o plástico é preparado para a injeção no molde e a unidade de fecho onde o plástico injetado é capturado no molde, sobre condições de temperatura e pressão indicadas para criar o produto final desejado (Wiley, 2016).

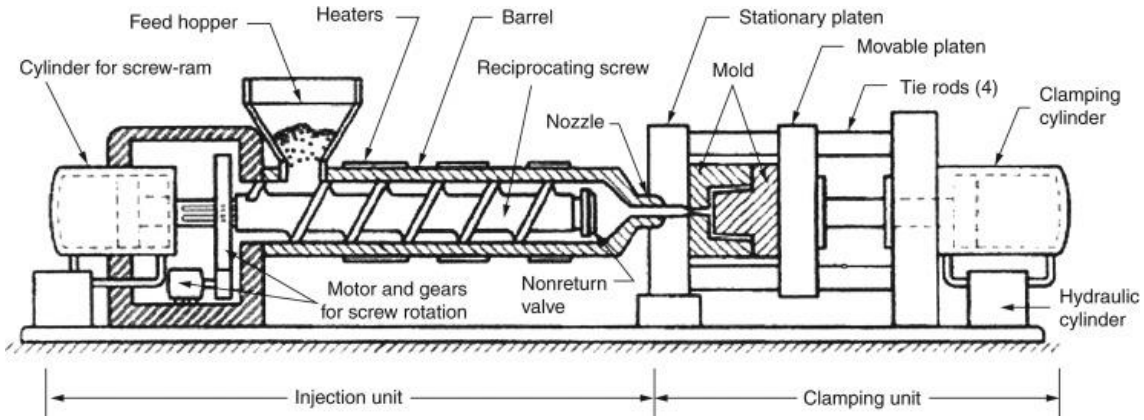


Figura 3 – Máquina de injeção por molde (adaptado de (Kutz, 2011))

A unidade de injeção é responsável pela medição e injeção do plástico. Geralmente são utilizados "*reciprocating screws*" que funcionam como uma extrusora para plastificar o polímero. O movimento de rotação do parafuso move o mesmo para trás deslocando o plástico para a frente do parafuso, depois o parafuso volta a mover-se para a frente injetando o plástico no molde. Este movimento do parafuso pode ser realizado hidráulica ou eletricamente.

A unidade de fecho é constituída por duas metades do molde montados em dois pratos que abrem e fecham o molde, e um mecanismo de ejeção deste. Este mecanismo funciona com o movimento de uma das metades do molde, com pressão suficiente para manter o molde fechado durante o processo de injeção.

O ciclo do processo da injeção por molde é o seguinte:

- Fecho do molde
- O parafuso começa a mover-se para a frente provocando o movimento do plástico para as cavidades do molde
- Utilizando uma bomba de alta pressão, o plástico é comprimido na cavidade do molde
- Após a solidificação, o parafuso começa a rodar para preparar a próxima injeção
- O molde abre e ejeta a peça
- O molde volta a fechar e o processo repete-se (Kutz, 2011)

2.1.4. Termoformação

A termoformação (Figura 4) é um processo que começa com uma placa de plástico extrudido e envolve o aquecimento da mesma tornando a placa maleável.

Após este aquecimento a placa é pressionada contra um molde e com a redução da temperatura do plástico este solidifica mantendo assim a forma pretendida, é depois removido do molde e o excesso de plástico aparado. (Wiley, 2016)

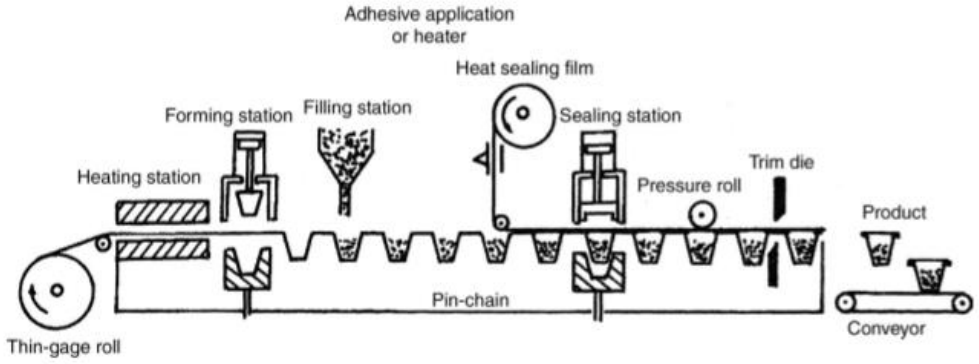


Figura 4 - Máquina de termoformação (adaptado de (Kutz, 2011))

O processo de termoformação segue os seguintes passos:

- Extrusão da placa de plástico
- Fixação da placa a um quadro
- Aquecimento da placa num forno
- Deslocação da placa para a prensa
- Ativação da prensa e moldagem da peça
- Extração da peça e o excesso de plástico é aparado

2.1.5. Reciclagem da garrafa PET

A reciclagem de plásticos pode ser descrita como um processo de recuperação de fragmentos ou resíduos plásticos, e o reprocessamento do material para a fabricação de outros produtos, semelhantes ou não (Kutz, 2011). Os produtos plásticos possuem códigos especiais de forma a facilitar a sua identificação, conforme representado na Figura 5.

A reciclagem de polímeros pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (Singh et al., 2017).



Figura 5 - Código de identificação de plásticos

Em seguida é apresentada uma breve descrição dos diferentes tipos de reciclagem sendo que a terciária e a quaternária foram excluídas pois estão fora do âmbito do estudo realizado nesta dissertação. A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química (ex. processos tecnológicos de produção de químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos) e a quaternária de energética (ex. processos tecnológicos de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada).

Reciclagem primária – Esta reciclagem, mais conhecida como re-extrusão ou processo em ciclo fechado, é a reciclagem de matéria com propriedades semelhantes às matérias virgens de um único tipo de polímero não contaminado. Um exemplo deste tipo de reciclagem é a reciclagem de PET proveniente de garrafas para produção de novas garrafas (Al-Salem et al., 2010, Kutz, 2011). Neste caso considera-se que não ocorrem alterações significativas nas propriedades dos materiais.

Reciclagem secundária – A reciclagem secundária é a transformação de material por um processo mecânico num material de qualidade inferior. No caso dos plásticos, esta reciclagem apenas pode ser realizada em plásticos de um único polímero, levando a que uma das maiores dificuldades deste processo seja a heterogeneidade dos resíduos plásticos. Os processos envolvidos na reciclagem secundária são, tipicamente: trituração, separação, lavagem e extrusão (Singh et al., 2017, Al-Salem et al., 2010).

A reciclagem mecânica das garrafas de plástico, após separação, compreende as etapas de limpeza, trituração e peletização (Ragaert et al., 2017).

A nível industrial, o processo de reciclagem de uma garrafa de plástico, exemplificado na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** 6, começa pela r eceção dos fardos de garrafas PET compactadas, que são desintegrados para permitir o encaminhamento das garrafas para um separador de tambor rotativo. O separador de tambor rotativo apenas consegue separar as peças por tamanho, e não por tipologia de material, razão pela qual é necessária uma separação manual para garantir que apenas PET passa à unidade de granulação. O granulador tritura as garrafas em pedaços pequenos, que podem variar entre 12-18 mm criando assim os flocos de PET. Estes flocos são posteriormente sujeitos a uma nova separação por ação de fluxo de ar, removendo os filmes plásticos, e depois uma separação por água para remover, no tanque de separação por flutuação, outros plásticos como PP/PE presentes nas tampas das garrafas (ASG Recycling Machinery).

Após esta etapa, o material separado já pode ser considerado "puro" podendo assim iniciar-se o processo de lavagem. Este processo começa com a lavagem com água numa caldeira a elevada temperatura com a adição de soda cáustica, normalmente com uma concentração entre 2-3% ou outra solução cáustica, com o objetivo de remover colas, óleos e outros materiais colados às garrafas. Pode existir depois, uma segunda lavagem com água fria que, por fricção, remove todos os materiais colados à garrafa. Posteriormente, os flocos de PET são secos utilizando um secador centrífugo para remoção de água, seguido de um secador térmico para redução da humidade para níveis inferiores a 1% (ASG Recycling Machinery, Welle, 2011).

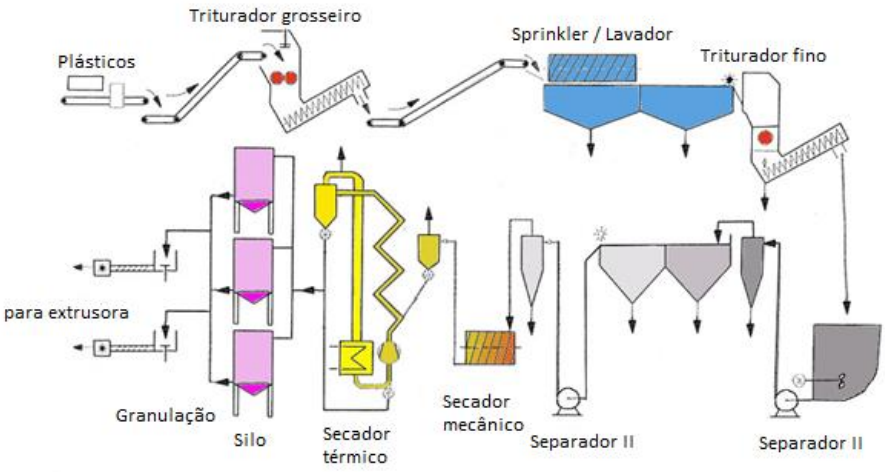


Figura 6 - Esquema do processo industrial de reciclagem de plástico

São várias as vantagens e desvantagens da reciclagem mecânica. Como vantagens temos a baixa necessidade de investimento, utilização de equipamentos já estabelecidos no mercado, taxa de alimentação ao processo flexível, ajustável à quantidade de resíduos disponível, e impactes ambientais relativamente baixos (Al-Sabagh et al., 2016).

Analisando as desvantagens, e considerando que os materiais poliméricos sofrem degradação quando expostos a determinados fatores como temperaturas elevadas, agentes oxidantes, radiações ionizantes, entre outros, é expectável que a reciclagem mecânica possa induzir algum grau de degradação no polímero, degradação causada pelo reprocessamento e degradação causada pelo tempo de vida do produto antes de ser reciclado. Estas degradações podem alterar as suas propriedades químicas e mecânicas, nomeadamente diminuir sua a viscosidade, afetar a capacidade do reciclado ser processado por impressão, de ser tingido, e inclusive provocar uma alteração na cor do polímero PET para amarelo, devido às reações de oxidação (Al-Sabagh et al., 2016, Ragaert et al., 2017).

Devido às propriedades do PET e ao facto de este se poder degradar após o processamento de reciclagem, realizaram-se análises para verificar o comportamento do polímero. A calorimetria diferencial de varrimento (DSC), apresentada no Anexo F, foi uma das análises realizadas. Neste caso foram obtidas as informações sobre os polímeros de diferentes garrafas de modo a verificar se as temperaturas de transição de fase eram semelhantes de forma a determinar a gama de temperatura da operação durante o processo de extrusão, verificando-se que as garrafas apresentaram comportamentos semelhantes.

Foi também determinado o índice de fluidez, apresentado no Anexo G, de forma a aferir a viscosidade do PET antes e após o processamento de extrusão, pois as alterações das propriedades limitam o número de ciclos de reciclagem possíveis. Os resultados refletem que existe alguma degradação entre reciclagens, comprovando assim uma limitação no número de ciclos possíveis.

Foi também realizada uma análise por espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), apresentada no Anexo H, para verificar a composição das amostras PET das garrafas e investigar se o processamento por extrusão induz alguma degradação térmica nas moléculas. Analisando os resultados, verifica-se que a natureza química da amostra é maioritariamente PET, verificando-se resultados semelhantes entre as amostras, com exceção para a amostra de PET processado, que se poderá justificar devido à degradação térmica do material PET durante o processo de extrusão, não se mostrando significativo no estudo efetuado.

2.1.6. Importância do plástico no contexto da economia circular

Em 2016 foram produzidos 335 milhões de toneladas de plástico a nível mundial, sendo que a produção na Europa correspondeu a 60 milhões de toneladas. Este valor exclui a produção de fibras de PET, PA, PP e de base acrílica (Association of Plastics Manufacturers, 2017). O setor dos plásticos é de enorme relevância para Europa, uma vez que representa 1,5 milhões de empregos diretos, 60 mil empresas, um volume de negócios de 350 biliões de euros e um balanço comercial de 15 mil milhões de euros (Association of Plastics Manufacturers, 2017).

Em 2015, no âmbito do plano de ação da UE para a economia circular, o plástico foi considerado um domínio prioritário na economia circular. A reciclagem do plástico é essencial para a transição para uma economia circular, tendo sido promovidos investimentos na área da reciclagem de plásticos apoiados pelo Banco Europeu de Investimento (União Europeia: Comissão Europeia, 2015).

Já em janeiro de 2018, foi apresentada pela Comissão Europeia, a Estratégia Europeia para os Plásticos na Economia Circular. Neste comunicado foram apresentados vários pontos a combater como a baixa procura de plástico reciclado, a produção de CO_2 na produção e incineração de plástico, a poluição marítima por resíduos plásticos, entre outros (União Europeia: Comissão Europeia, 2018). Esta baixa procura de plásticos

reciclados, apenas 6% da procura total de plásticos, deve-se ao baixo preço da matéria prima virgem e incertezas na possibilidade de escoamento do produto produzido com material reciclado. É portanto necessário potenciar novas formas de utilização de plástico reciclado, através de tecnologias inovadoras, sustentáveis e altamente customizáveis como a impressão 3D (União Europeia: Comissão Europeia, 2018).

O aumento exponencial do uso de plástico na sociedade moderna, provocou uma acumulação de resíduos plásticos nos ambientes marinhos. Pelo menos 8 milhões de toneladas de plástico acabam nos oceanos anualmente, sendo que 62% de todos os materiais recolhidos em operações de limpeza são plásticos de embalagens. Devido à natureza dos constituintes dos plásticos, estes podem provocar efeitos negativos no ambiente e no ser humano bem como elevados impactes económicos, pois os danos anuais provocados pelos plásticos nos ecossistemas marítimos atingem pelo menos 13 mil milhões de dólares (Ellen MacArthur Foundation, 2016).

Atualmente, 41% dos plásticos em fim de vida são valorizados energeticamente. Porém, este tipo de valorização provoca elevados problemas ambientais e de saúde, pois a queima de plásticos pode libertar substâncias tóxicas (p.ex. compostos halogenados, dioxinas), dependendo da composição e aditivação dos materiais (p.ex., agentes plastificantes, de reforço, estabilizantes, antioxidantes, fungicidas, retardantes de chama, - compostos clorados e fosforados, etc) que, embora na sua maioria não sejam letais acarretam problemas ambientais e para a saúde humana (Verma et al., 2016).

Devido à grande problemática da poluição causada pelos plásticos o fecho do ciclo no que toca à reciclagem dos plásticos em fim de vida pode trazer benefícios ambientais apreciáveis. A Comissão Europeia (CE) apresenta uma dessas visões que será necessária para implementar este novo conceito de Economia Circular: a inovação inteligente e sustentável na promoção da reutilização, reparação e reciclagem de materiais plásticos. Para atingir este objetivo num futuro que ser quer próximo, será necessário implementar medidas que promovam o avanço tecnológico para a melhoria das propriedades do material reciclado, promovendo assim o *eco-design* e a procura de plástico reciclado para o desenvolvimento de novos produtos de valor acrescentado. Para tal, será igualmente importante implementar novas metodologias de recolha seletiva e triagem de plásticos, mais eficientes e que permitam a participação da comunidade, a qual toma cada vez mais consciência do seu papel neste processo de valorização de resíduos.

São várias os passos a dar de modo a combater a deposição no ambiente de resíduos de plástico e resíduos indiferenciados. São necessários por exemplo, o estabelecimento de um quadro regulamentar claro para os plásticos biodegradáveis e aumentar a sensibilização para a problemática dos resíduos microplásticos nos oceanos. Uma outra via é a promoção da circularidade através do impulsionamento da inovação e investimento em soluções circulares, como é exemplo o parque industrial de Kalundborg (Dinamarca), onde foi possível reduzir os custos e as emissões, aumentar a competitividade e crescimento económico utilizando menos recursos, o caso da empresa Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc. (Canadá), que desenvolveu uma tecnologia que recupera o fósforo e outros nutrientes produzidos na centrais municipais de tratamento de águas para produzir fertilizantes que voltam a ser incorporados nos solos para incrementar a agricultura local, a recuperação de garrafas PET para a produção de cadeiras realizada pela Emeco (USA) de forma a reciclar estas garrafas, a reciclagem de plásticos também utilizada pela empresa OKSCU para a produção de caixas de empacotamento de fruta para exportações e por outras empresas para a produção de mobiliário de exterior. (União Europeia: Comissão Europeia, 2018, Ellen MacArthur Foundation, 2017, Singh and Ordoñez, 2016).

2.1.7. Impressão 3D de polímeros

A tecnologia de impressão 3D foi comparada a tecnologias tão disruptivas como livros digitais e downloads de música, que permitem aos consumidores solicitar as suas necessidades online, possibilitando assim às companhias a entrada em mercados mais pequenos não necessitando de grandes stocks.

Antes da impressão 3D é necessária a produção do filamento. Este filamento pode ser constituído por diversos materiais que podem ser utilizados na produção de peças por impressão 3D, como metais, polímeros, cerâmicas, compósitos e cimentos. Nesta dissertação aborda-se mais especificamente os filamentos obtidos a partir de polímeros, sendo estes materiais os mais utilizados na impressão 3D devido à sua versatilidade. Os polímeros mais comuns na impressão 3D são o PLA, ABS e PC. Já os compósitos mais utilizados são os polímeros reforçados por partículas ou fibras.

Filamentos de polímeros termoplásticos, monómeros reativos, resinas ou pós, são utilizados nos mais diversos setores industriais tais como, aeroespacial, arquitetura e

construção, automóvel, eletrónica, assim como na área médica/biomédica, mas a sua fraca resistência mecânica tem limitado a sua aplicação à produção de protótipos conceptuais. Os compósitos poliméricos vieram colmatar esse problema, reforçando a matriz polimérica com fibras, nanomateriais ou partículas de forma a melhorar as suas propriedades mecânicas, ou incorporando outras propriedades funcionais (Wang et al., 2017, Ngo et al., 2018).

Os filamentos poliméricos são produzidos por extrusão sendo este um processo amplamente usado na indústria dos polímeros (Kutz, 2011). O processo de extrusão consiste na passagem forçada e controlada do material polimérico fundido num parafuso sem fim com a finalidade de misturar, fundir/amolecer, homogeneizar, plastificar, compactar e transportar o material através de um cilindro aquecido até encontrar uma matriz (fieira) que dará forma ao material. A matriz possui um perfil determinado por onde o material é expelido e conformado. Dessa forma, quando o polímero fundido passa através da matriz, produzindo-se um perfil continuo e de seção transversal constante, e de seguida, o material é arrefecido até solidificar. A linha de extrusão compreende várias etapas: extrusão, moldação, calibração e arrefecimento, desmoldagem e acabamento. O processo de extrusão pode ainda comtemplar a mistura da base polimérica com aditivos, para conferir cor ou outras propriedades. Existem duas categorias principais de extrusoras, de fuso simples e de fuso duplo (Wagner Jr et al., 2014, Wiley, 2016).

Os processos de manufatura aditiva são habitualmente reconhecidos pelos termos SFF (*Solid Freeform Fabrication*), LM (*Layered Manufacturing*) ou Prototipagem Rápida (RP) (Bose et al., 2018). Estes processos de fabrico criam objetos 3D, adicionando material camada por camada até que o objeto esteja concluído. Existem várias tecnologias de manufatura aditiva conforme o tipo de material utilizado como matéria-prima: a **Modelagem por Deposição de Material Fundido** (*Fused deposition modeling* FDM ou *Fused filament fabrication* FFF), **Manufatura de Objetos em Lâminas** (*Laminated Object Manufacturing* LOM), **Sinterização Direta de Metal a Laser** (*Laser Engineered Net Shaping* LENS), **Estereolitografia** (*Stereolithography* SLA), **Sinterização Seletiva a Laser** (*Selective Laser Sintering* SLS), **Fusão Seletiva a Laser** (*Selective Laser Melting* SLM), **Fabricação Via Impressão Tridimensional a Jato de Tinta** (*Inkjet 3D Printing*), *Powder Bed Fusion* e *Contour Crafting* (Barnes and Davies) (Prakash et al., 2018, Ngo et al., 2018).

Atualmente, a impressão 3D é utilizada para a produção de séries de pequenas quantidades, peças pequenas e peças com um elevado grau de complexidade. Os principais produtos atualmente produzidos são protótipos, maquetes, peças sobresselentes, aplicações médicas e dentárias, e produtos muito personalizados, sendo que também é defendido que a impressão 3D irá reduzir a necessidade de produção de pequenos lotes em países com baixos salários, devido à baixa necessidade de mão de obra. Estes produtos personalizados poderão ser de alta qualidade, como próteses médicas ou implantes, sendo que estas próteses podem ser criadas a partir de uma radiografia tradicional e de uma digitalização 3D do membro ou órgão a substituir (Kietzmann et al., 2015).

Comparando com a técnica de customização em massa, a impressão 3D tem a vantagem de não necessitar de usar peças pré-fabricadas para formar a peça final desejada, pois imprime esta última de origem, sem precisar de uma fase anterior como a customização em massa. Já quando comparada com as tecnologias subtrativas, que utilizam máquinas de corte para produzir a forma desejada, provocando assim um grande desperdício de material, a impressão 3D consegue reduzir até 40% estas perdas de material (Berman, 2012). A impressão 3D tem capacidade de minimizar os riscos de quebra ou excesso de *stock* pois as encomendas são produzidas após a sua receção e pagamento, permitindo a redução dos custos fixos comparativamente à moldagem por injeção. Por outro lado, os custos de investimento são inferiores uma vez que o processo de injeção exige a conceção e fabricação de moldes, que tipicamente têm um custo associado bastante elevado, e necessitam de mais mão-de-obra para operar os equipamentos.

A impressão 3D oferece, assim, grandes benefícios relativamente às tecnologias convencionais, primeiramente porque permite a criação direta de peças a partir de modelos 3D digitais, sem a necessidade de ferramentas ou moldes. Com isto permite uma grande flexibilidade de produção, necessitando apenas dos materiais (filamento), da impressora 3D e do modelo digital para ser capaz de produzir as diferentes peças. Com esta flexibilidade, diminui-se as restrições de processo e conceção, permitindo a otimização dos produtos sem aumento de custos. Além disso, permite a produção de produtos funcionalmente integrados num processo de fabricação, isto é, produtos com peças móveis podem ser integrados diretamente nas peças produzidas sem envolver etapas adicionas de fabricação ou montagem (Weller et al., 2015).

O método de impressão 3D mais utilizado e que usa monofilamentos poliméricos é designado por FDM/FFF (Ngo et al., 2018). Neste método o filamento de um termoplástico é aquecido no bocal para atingir um estado semilíquido, sendo depois extrudido para a plataforma ou para a parte superior de camadas previamente impressas, conforme se observa na Figura 7. Neste método, o termoplástico é aquecido até temperaturas aproximadamente 2°C acima da temperatura de fusão, solidificando quase imediatamente após a impressão.

Este processo apresenta como desvantagens, a possível existência de alguma distorção entre camadas, fracas propriedades mecânicas quando comparado por exemplo com o SLS e o número limitado de termoplásticos passíveis de serem usados devido à sua compatibilidade com as impressoras atuais. Em contrapartida, tem um baixo custo de produção e manutenção, elevada velocidade de produção e simplicidade de operação (Prakash et al., 2018, Ngo et al., 2018).

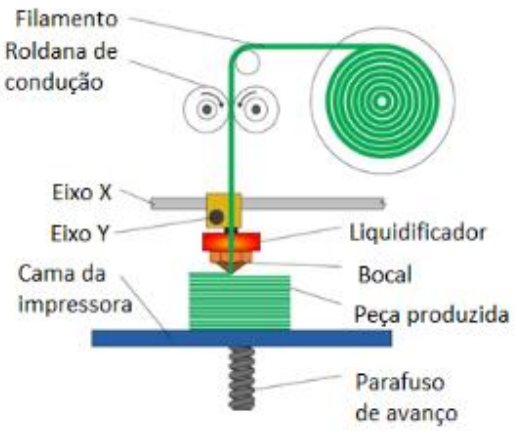


Figura 7 – Processo típico de FDM (Adaptado de Adel et al. (2018))

2.1.8. Aplicações da impressão 3D

Com a inovação e o melhoramento das técnicas de impressão 3D, e dos materiais passíveis de serem utilizados, estas deixaram de ser empregues apenas para prototipagem e passaram a ser uma alternativa a outros métodos de produção para determinadas indústrias. Em seguida, são apresentados vários exemplos de indústrias onde a tecnologia de impressão 3D é utilizada atualmente.

Aeroespacial e aeronáutica

A indústria aeroespacial foi uma das primeiras a adotar a impressão 3D. Recorrentemente, utiliza componentes com geometrias complexas e produzidas a partir de materiais avançados. Embora atualmente, a maioria utilize a tecnologia para investigação nesta área, é de esperar que cada vez mais se use esta tecnologia para produção, uma vez que, devido ao preço dos materiais avançados e desperdícios produzidos pelas tecnologias mais utilizadas, a impressão 3D é vista como uma tecnologia ideal para a produção destas peças. A impressão 3D apresenta também vantagens inerentes à complexidade da geometria, elevada customização das peças e capacidade de produção, quando solicitada, sem necessidade de manter um elevado stock (as peças podem ter uma vida útil de 30 anos) (Ngo et al., 2018, Prakash et al., 2018) (3DPI"s).

Automóvel

A indústria automóvel também foi umas das primeiras indústrias a utilizar a impressão 3D, principalmente nos desportos motorizados e Fórmula 1. Tal como a indústria aeronáutica, a indústria automóvel começou pela aplicação da tecnologia de impressão 3D na prototipagem e só depois começou a ser utilizada para produção de peças para comercialização. A impressão 3D é utilizada nesta indústria, para além da prototipagem, para a produção de pequenas quantidades de peças estruturais e funcionais, tal como, escapes de motor, eixos de transmissão, componentes da caixa de velocidades e sistemas de travagem para veículos de luxo e de pequenas produções. Como exemplo da aplicação da impressão 3D no setor automóvel tem-se a produção, por parte da Porsche, de peças para os seus carros clássicos que já não estão em produção; outro exemplo é o caso da Bugatti que utiliza a impressão 3D para produzir as "pinças dos travões" em titânio, por considerar o processo de impressão 3D uma melhor opção na produção de peças em titânio que os processos tradicionais. Pelo mesmo motivo da Bugatti (facilidade na produção de peças em titânio), esta tecnologia é utilizada nos deportos motorizados para produzir peças em ligas leves, complexas e de baixa produção (Prakash et al., 2018) (3DPI"s, Jamieson, 2018, Pattni, 2018).

Biomédica

A evolução da tecnologia de impressão 3D, bem como dos biomateriais, biomedicina e ciências biológicas, aumentou a variabilidade de aplicações da impressão 3D na esfera

biomédica. Esta tecnologia tem a capacidade de prototipagem e desenvolvimento de novos produtos na indústria médica e dentária. Esta entrada na indústria biomédica, deve-se a necessidades únicas da mesma, pois a investigação biomédica é desafiada pela complexidade do design na produção de novos implantes, órgão e tecidos.

A personalização possibilitada pela impressão 3D é outra grande vantagem, pois as aplicações médicas variam de paciente para paciente, desde próteses a implantes, todas estas peças podem ser customizadas ao pormenor utilizando a impressão 3D. O facto de as peças serem personalizadas faz com que a impressão 3D tenha uma grande vantagem no custo-benefício, quando comparadas com outras técnicas de produção devido ao reduzido volume de fabrico de cada peça. A impressão 3D não influenciou apenas a produção e design biomédico, mas também o marketing e educação nesta área, pois atualmente é possível imprimir modelos à escala real e novos instrumentos, sendo estes depois demonstrados em contexto de sala de aula ou conferências (Prakash et al., 2018, Ngo et al., 2018) (Mraz, 2018)

Arquitetura e Construção

Na arquitetura sempre foi comum a construção de maquetes para reproduzir a visão do arquiteto em 3D. Atualmente, cada vez mais são utilizadas impressoras 3D para reproduzir essa visão de forma a poupar tempo e recursos (3DPI"s).

Relativamente à construção, trata-se de um campo mais recente da aplicação da impressão 3D, mas que se está a desenvolver rapidamente nos últimos anos, tendo ainda a limitação da escala necessária de impressão 3D. É uma tecnologia interessante para a construção, pois permite um aumento na customização, reduz o tempo e os custos de construção e diminui a necessidade de mão-de-obra. A impressão 3D pode ser utilizada em áreas onde a geometria tenha uma complexidade elevada ou estruturas ocas. A redução dos desperdícios e a necessidade de transporte de material, também são aspetos importantes da introdução da impressão 3D na construção, pois a construção é responsável por 36% da energia total consumida, 30% das matérias-primas e 12% da água potável consumida no EUA (Wu et al., 2016) (Ngo et al., 2018).

Capítulo 3

A metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida

Os princípios da Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) tiveram o seu início em 1960 devido às preocupações com a limitação dos recursos energéticos e materiais, que aumentaram o interesse em contabilizar a energia e projetar os recursos necessários para assegurar a sustentabilidade do planeta Terra no futuro.

Em 1969, a empresa Coca Cola realizou um dos primeiros estudos que viria a fundamentar os princípios para o método de análise do inventário de ciclo de vida nos Estados Unidos (SAIC and Curran, 2006). Este estudo teve como objetivo a avaliação dos efeitos de diferentes embalagens no ambiente e nos recursos naturais, através da quantificação das matérias primas, do combustível utilizado e das descargas no ambiente na produção de cada embalagem (SAIC and Curran, 2006). Depois deste, outros estudos foram realizados nos Estados Unidos e na Europa no início dos anos 70, ficando conhecidos como "*Resource and Environmental Profile Analysis* (REPA)" nos Estados Unidos e por "*Ecobalance*" na Europa (SAIC and Curran, 2006).

Com o fim da crise petrolífera, o interesse pela metodologia de ACV diminui e apenas em 1988, quando os problemas dos resíduos sólidos se tornaram globais, é que esta ferramenta voltou a emergir. Mas já em 1991 começaram a levantar-se preocupações sobre o uso indevido da ACV com objetivos de publicidade, sendo que estas preocupações levaram à necessidade de uma uniformização, o que aconteceu entre 1997 e 2002 com o desenvolvimento da Norma internacional ISO 14040 ((ISO 14040, 2006, SAIC and Curran, 2006). A ACV foca-se nos aspetos ambientais e potenciais impactes associados ao ciclo de vida de um produto, incluindo a extração de recursos naturais, a produção, uso, fim de vida, reciclagem e deposição final (na sua abordagem berço ao tumulo) (ISO 14044, 2006). O termo ciclo de vida refere-se ao conjunto de estágios consecutivos e interligados de um sistema de produto, desde a aquisição ou extração de matérias primas a partir de recursos naturais até ao fim de vida do produto.

As fases da metodologia de ACV dividem-se em (ISO 14044, 2006) (Figura 8).

- Definição de objetivo e âmbito;
- Análise de inventário;
- Avaliação de impactes ambientais;
- Interpretação de resultados.

Os estudos de ACV podem ter diversas aplicações, como por exemplo, ajudar no desenvolvimento de um novo produto, processo ou atividades, de forma a reduzir os recursos utilizados e as emissões ou otimização de um processo.

As vantagens desta metodologia estão associadas a vários fatores como, por exemplo, a capacidade de avaliar os impactes ambientais de um produto ou serviço que pode ser uma mais valia para o suporte base para uma certificação ambiental de um produto, fornecer informação ambiental à direção de uma empresa e constituir a base para a posterior otimização de um determinado processo/produto/serviço (SAIC and Curran, 2006).

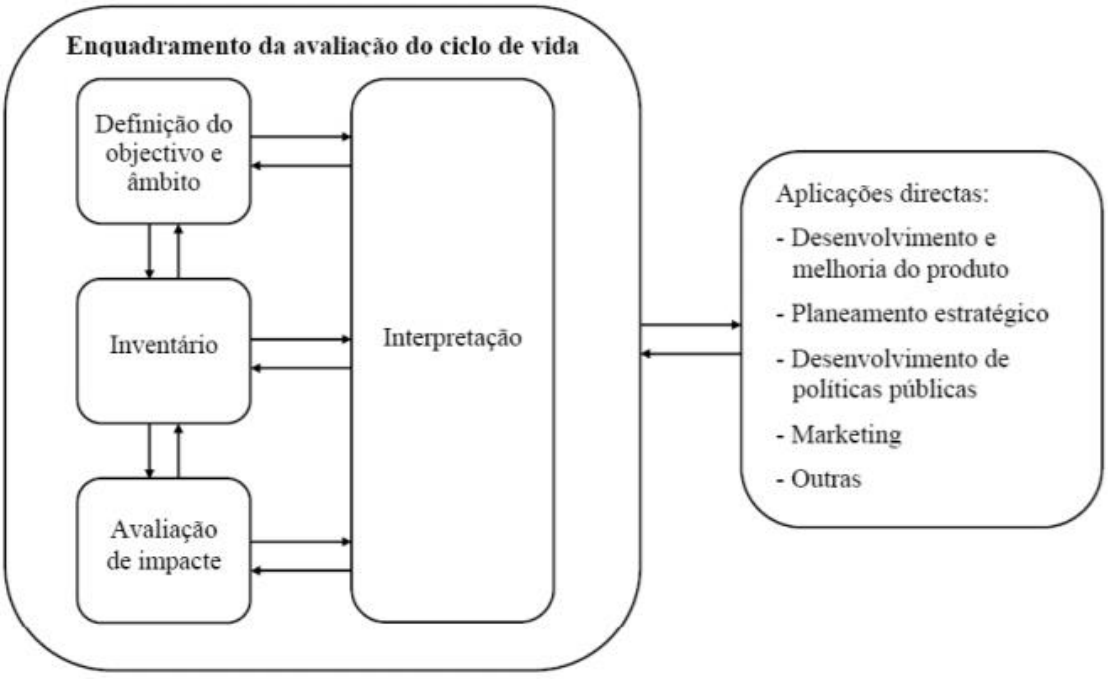


Figura 8 - Etapas da metodologia de ACV (Adaptado de (ISO 14044, 2006))

Em seguida são detalhadas as fases da metodologia.

3.1. Definição de Objetivo e Âmbito

Um estudo de ACV deve especificar sem ambiguidade a aplicação pretendida, incluindo as razões para a elaboração do estudo, questões ambientais envolvidas e a audiência alvo (ISO 14044, 2006). Os parâmetros a serem definidos são listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros a serem definidos na fase de Objetivo e Âmbito

Parâmetros	**Definições**
Funções do sistema de produto ou dos sistemas	Funções dos produtos ou sistemas que estão a ser estudados.
Unidade funcional	Unidade utilizada para expressar a quantidade de produto usada para reportar o impacte ambiental.
Fronteira do sistema	Determina as unidades do processo incluídos na ACV.
Procedimentos de alocação	Divisão dos fluxos de entrada ou saída, de um processo, para o sistema do produto em estudo.
Metodologia Análise de impacte de ciclo de vida (AICV) e tipo de impactes	Indica as categorias de indicadores e modelos de caracterização incluídos na ACV.
Interpretação a ser utilizada	Identificação de problemas significantes segundos os resultados.
Assunções	Descrever as assunções utilizadas na ACV, por exemplo, assumir que o plástico utilizado para produzir uma garrafa é igual em toda a europa.
Limitações	Enumerar as limitações, tais como dados impossíveis de obter e incertezas associadas ao processo.
Requisitos de qualidade de dados	Indica o tempo de análise e idade dos dados, a tecnologia, a precisão, o nível de completude dos dados, representatividade, consistência, reprodutibilidade, fontes e incertezas dos dados.
Tipo de revisão crítica	Indica a necessidade de revisão critica, o tipo de revisão critica e quem a realiza.
Formato de relatório	Identificar o formato segundo o qual o estudo se vai reger.

3.2. Análise de Inventário do Ciclo de Vida

Na análise de inventário são quantificados os aspetos ambientais, incluindo, a energia e matéria prima necessária, emissões atmosféricas, emissões para efluentes, resíduos sólidos gerados ao longo do ciclo de vida. (ISO 14044, 2006)

Normalmente, é a etapa que exige mais esforço e recursos, fazendo uso de uma recolha, organização e modelação de dados. A fase de inventariação envolve a recolha de dados como, por exemplo, os consumos de energia e matéria-prima e as saídas de produtos e coprodutos, resíduos, emissões para o ar, efluentes líquidos e solo (European Commission, 2010, ISO 14044, 2006). Esta etapa compreende as seguintes tarefas

- Recolha de dados;
- Cálculo;
- Alocação.

A recolha de dados é realizada para cada fase incluída na fronteira do sistema devendo a fonte de recolha ser referenciada, e sendo especificados os detalhes relevantes do processo de recolha de dados, a data de recolha e a informação sobre a qualidade dos dados recolhidos (ISO 14044, 2006).

Relativamente ao cálculo, todos os cálculos efetuados devem estar documentados e as considerações realizadas na estimativa do inventario devem ser explicadas. Nesta etapa é realizada a validação de dados, o relacionamento entre as entradas e saídas das unidades processuais e a unidade funcional, e a análise da necessidade de revisão das fronteiras do sistema. No caso de o sistema de produção em análise ter como resultado vários produtos, é necessário proceder à alocação, ou seja, alocar as diferentes entradas e saídas aos diferentes produtos.

3.3. Avaliação do impacte ambiental

A avaliação do impacte ambiental é a etapa onde é analisado o potencial impacte humano e ambiental decorrente da utilização de recursos naturais e das emissões libertadas no ambiente que foram identificadas no inventário.

Na realização deve-se ter em atenção alguns pontos. Como por exemplo, se a qualidade dos dados do inventário é adequada acordo com os objetivos e âmbito traçados, se as fronteiras do sistema e as decisões de *exclusão* são consistentes e, se o cálculo da

unidade funcional, agregação ou alocação diminuem a sua relevância ambiental para o AICV (ISO 14044, 2006).

Os passos obrigatórios da avaliação dos potenciais impactes ambientais incluem:

- Seleção das categorias de impacte, indicadores de categorias e modelos de caracterização;
- Alinhamento dos resultados do inventário com as categorias de impacte selecionadas (classificação);
- Cálculo dos resultados dos indicadores de categorias (caracterização).

Na Tabela 3 são representadas as categorias de impactes mais utilizadas no AICV, como base no método de avaliação de impacte CML a usar neste trabalho (Ecology, 2016)

Tabela 3 - Categorias de impacte de ciclo de vida segundo a metodologia CML IA *baseline* 3.04 implementada para os dados do Ecoinvent versão 3(Adaptado de (Ecology, 2016))

Categorias de impacte	Unidade
Depleção abiótica	Kg Sb eq
Depleção abiótica (combustíveis fosseis)	MJ
Aquecimento global	kg CO_2 eq
Depleção camada de ozono	kg CFC-11 eq
Toxicidade humana	kg 1,4-DB eq
Ecotoxicidade água doce	kg 1,4-DB eq
Ecotoxicidade água marinha	kg 1,4-DB eq
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DB eq
Oxidação fotoquímica	kg C_2H_4 eq
Acidificação	kg SO_2 eq
Eutrofização	kg PO_4 eq

A avaliação dos impactes ambientais pode ser executada usando as categorias ponto médio *(midpoint)* ou ponto final (*endpoint)*. O ponto médio – *midpoint*, pode ser definido como um parâmetro na cadeia causa-efeito de uma categoria de impacte particular que está entre os dados de inventário e a categoria de ponto final - *endpoint*. Na

Figura 9 estão representadas as categorias de impacte relacionadas com os *midpoint* e *endpoint*.

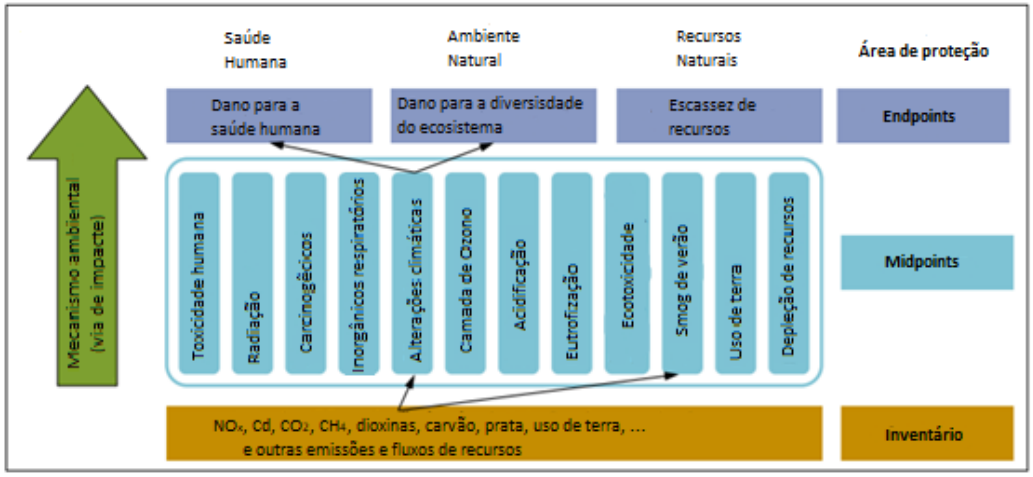


Figura 9 – Esquematização das categorias de *midpoint* e *endpoint* (Adaptado de (Sustainability, 2010a)

Existem outros elementos opcionais nesta terceira etapa da metodologia de ACV, que incluem os seguintes passos (European Commission, 2010, ISO 14044, 2006):

- Normalização – é calculada a magnitude dos resultados do indicador de categoria relativamente a informação de referência;
- Agrupamento – classificar e ordenar as categorias de impacte;
- Ponderação – converter e agregar resultados de indicadores em categorias de impacte, utilizando fatores numéricos baseados em escolhas de valor;
- Análise de sensibilidade – melhora a perceção do grau de confiança dos resultados das categorias de impacte

3.3.1 Interpretação

Na interpretação é quantificada, verificada e são avaliados os resultados obtidos nas etapas anteriores e são comunicados os resultados, as limitações e as conclusões do trabalho. A interpretação deve assegurar o seguinte (SAIC and Curran, 2006) (ISO 14044, 2006):

- Os métodos utilizados na realização da ACV são consistentes com a *ISO 14044:2006* e são científica e tecnologicamente válidos;
- Os dados utilizados são apropriados em relação ao objetivo em estudo;
- As limitações são identificadas;
- O relatório é transparente e consistente;

- São reveladas as conclusões e as recomendações.

3.3.2 Limitações

A ACV consegue demonstrar que certo produto é preferível ambientalmente quando comparado com outro. Porém, a metodologia utilizada e os valores empíricos apresentam incertezas associadas pois provavelmente não serão analisados todos os impactes inerentes podendo existir casos onde estes impactes desprezados possam ter grande influência no resultado final (Bastioli, 2005).

A ACV tem limitações como a alocação, o critério exclusão, singularidades técnicas locais, categoria de impacte e seleção de metodologia, variação espacial, singularidade ambiental local, dinâmicas do ambiente, horizonte temporal, incertezas no processo de decisão, qualidade e disponibilidade de dados (Reap et al., 2008b). Em seguida são descritas em detalhe cada uma destas limitações.

Analisando o problema da alocação, este reflete a dificuldade de alocar os problemas ambientais em processos muti-funcionais, isto é, determinar o efeito ambiental que deve ser associado a um produto ou função, quando este é provocado por um processo multifuncional.

O critério de exclusão, se não devidamente definido, pode também negligenciar determinados fluxos de recursos ou resíduos que podem depois causar impactes que não podem ser descurados. As singularidades técnicas locais refletem as diferenças nas tecnologias utilizadas em diferentes zonas do mundo, sendo que para determinadas zonas não existem bases de dados tendo que ser arbitrados valores que podem não responder à realidade (Reap et al., 2008b).

A conversão de aspetos em impactes ambientais é um dos pontos de mais difícil execução e que pode levantar mais problemas. Na seleção da categoria de impacte, podem existir problemas devido à falta de uniformização em diversas categorias de impactes presentes na bibliografia, podem também existir dificuldades na seleção dos indicadores e na associação dos resultados de inventário às categorias de impactes. Relativamente às singularidades ambientais locais, a ACV possui limitações em relação à especificidade do local onde, por exemplo, são extraídas as matérias-primas, o que influencia o impacte ambiental provocado por esta extração pois cada região pode ser mais sensível a um determinado impacte que outra zona (Reap et al., 2008a).

O principal problema na aplicação de ACV é a recolha de dados e a sua validação. Relativamente à incerteza de dados, esta pode ser dividida em imprecisão de dados e falta de dados específicos, sendo que o último pode ser dividido em falha de dados (total ausência de dados) e existência de dados não representativos (dados existem, mas não são representativos). Atualmente, as lacunas de dados são ultrapassadas pela existência de base de dados como por exemplo, a *ecoinvent inventory data*, que disponibiliza um numero alargado de dados de inventário de ciclo de vida para substâncias e produtos, (Huijbregts et al., 2001, Finnveden et al., 2009).

3.4. Revisão bibliográfica de estudos sobre produção de garrafas PET e processos de impressão 3D

A ACV é uma ferramenta utilizada recorrentemente na indústria do plástico. Existem diversos estudos sobre a produção de garrafas PET, e posterior reciclagem e existem também alguns estudos sobre a impressão 3D, porém não foram encontrados estudos que analisassem a produção de garrafas PET com reciclagem para produção de filamento de impressão 3D e posterior impressão.

Como tal, a revisão bibliográfica foca os estudos de ACV dedicados à produção de garrafas PET e, em separado, à impressão 3D. A Tabela 4 lista os estudos relativos à garrafa de PET e a Tabela 5 descreve os estudos relativos à impressão 3D.

Os estudos de Valentino (2018) e de (Foolmaun and Ramjeawon, 2008) focam-se na produção da garrafa PET e posterior eliminação. O primeiro estudo compara dois tipos de reciclagem, ou seja, garrafa para garrafa e garrafa para fibra. O segundo trabalho compara três formas distintas de eliminação da garrafa, deposição em aterro, incineração (50% massa) e aterro (50% massa). O estudo de (Kang et al., 2017) analisa o impacte ambiental do sistema de produção de garrafas PET e posterior eliminação procurando estratégias para reduzir esse impacte ambiental, como por exemplo, através da melhoria da recolha de garrafas PET pós-consumo com manutenção das características do PET recolhido. De realçar que no caso de (Valentino, 2018) os filmes plásticos (rótulos) e tampas não foram considerados na ACV, enquanto que nos outros dois estudos foram considerados.

Os objetivos dos estudos relacionados com a produção de garrafa PET, na sua generalidade, são semelhantes e incluem a avaliação do impacte ambiental da produção e eliminação de garrafa PET utilizando a ferramenta ACV de forma a compararem diferentes tipos de eliminação das mesmas, apresentando, quando possível, sugestões para melhoria.

Relativamente à unidade funcional, os estudos de (Valentino, 2018) e de (Foolmaun and Ramjeawon, 2008) utilizam garrafas de 1.5L, enquanto que no estudo de (Kang et al., 2017) não é referido o volume de armazenagem sendo referido a quantidade de PET utilizado para armazenar o 1000L de bebida. Os três estudos abordam os sistemas de uma perspetiva de berço – túmulo, isto é, desde a extração da matéria-prima até ao fim de vida do produto (reciclagem ou eliminação). As metodologias de avaliação de impactes ambientais variaram de estudo para estudo. Foi utilizada o ILCD 2011 Midpoint+ version 1.09 (Valentino, 2018), Eco-indicator 99 end-point (Foolmaun and Ramjeawon, 2008) e TRACI (Kang et al., 2017) sendo que as categorias estão enumeradas na Tabela 4.

Por outro lado os estudos de ACV, (Cerdas et al., 2017) (Faludi et al., 2015a) e (Faludi et al., 2015b) são referentes à impressão 3D, comparando a produção em impressão 3D com a produção convencional (Cerdas et al., 2017) e (Faludi et al., 2015a) ou comparando diferentes tipos de filamentos como, por exemplo, PET, PLA, ABS (Faludi et al., 2015b). Estes estudos avaliam a unidade funcional associados sempre com a produção de uma peça representativa, como por exemplo, uma armação de óculos (Cerdas et al., 2017) e uma peça com curvas complexas, e outras com planos simples e furos (Faludi et al., 2015a).

Estes estudos comparam a produção em impressão 3D com a produção convencional, ou seja, a moldagem por injeção (Cerdas et al., 2017) e CNC (comando numérico computadorizado) que produz a peça (Faludi et al., 2015a), analisando os impactes de cada tecnologia considerando a produção no mesmo local.

Os objetivos dos três estudos foram a avaliação do impacte ambiental da produção 3D, mas os termos de comparação mudaram de estudo para estudo: comparação com produção utilizando tecnologias diferentes (Cerdas et al., 2017), comparação entre diferentes materiais impressos, ABS, PET e PLA (Faludi et al., 2015b) e comparação com a produção numa máquina tradicional, torno CNC (comando numérico computadorizado) (Faludi et al., 2015a).

Os três estudos abordam a AVC de uma perspetiva de berço – túmulo. Em relação á aquisição de dados para inventário, o estudo de (Faludi et al., 2015a) considera o tempo em que a máquina está ligada sem produzir devido ao facto da impressora 3D utilizar tanta energia em standby como na impressão. O estudo de (Faludi et al., 2015b) avalia também a produção e eliminação da própria impressora 3D.

Relativamente às categorias de impacte foram utilizados os métodos CML 2001 (Cerdas et al., 2017) e ReCiPe endpoint (Faludi et al., 2015b) (Faludi et al., 2015a). De realçar que nestes três estudos verificou-se que a otimização na utilização da impressora 3D, permitiu a diminuição do consumo energético, levando a uma redução dos impactes ambientais.

- Para os estudos de ACV do PET da garrafa são obtidas as seguintes conclusões:

Valentino (2018): a produção da garrafa é a fase que mais influencia os resultados e é na produção garrafa para fibra que se visualizaram maiores poupanças de matéria prima virgem. Neste estudo conclui-se que os impactes apresentados na reciclagem garrafa para garrafa, foram inferiores apenas na categoria de mudanças climatéricas, mas superiores nas categorias de depleção de recursos e minerais e nos índices de stress aquático.

Foolmaun and Ramjeawon (2008): os maiores impactes ambientais ocorrem durante a fase de produção e uso e foram atribuídos a apenas dois processos, produção de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis (petróleo) para produção das garrafas e a produção dos grânulos de PET. O transporte não teve grande influência nos impactes ambientais e na comparação entre os 3 cenários de deposição; foi a deposição em aterro a responsável pelo maior impacte quando comparada com a valorização energética.

Kang et al. (2017): também foi possível observar que o maior contribuidor para os impactes ambientais foi a produção da garrafa PET. Concluiu-se que a intervenção na melhoria da qualidade e das propriedades do material reciclado tem um maior benefício ambiental que a melhoria incrementada nos sistemas de recolha de plástico pós consumo para todos os indicadores de impacte ambiental.

- Para os estudos de impressão 3D são obtidas as seguintes conclusões:

Cerdas et al. (2017): não permite indicar com elevado grau de precisão se um sistema de produção tinha grandes vantagens quando comparado com o outro, pois apenas foi analisada a produção de 1 peça e foi necessário assumir diversos valores e não incluir outros, tais como, o tempo de vida da impressora e da máquina. Foi concluído que o consumo elétrico influencia significativamente várias categorias de impacte e que a produção do material de impressão (PLA) é o principal responsável pelo impacte nas categorias de eutrofização, ecotoxicidade de água marinha e ecotoxicidade terrestre, como tal, a escolha do material desempenha um papel importante no impacte ambiental.

Faludi et al. (2015b): conclui que materiais mais amigos do ambiente como uma mistura de sal e glicose utilizados numa impressora inkjet 3D, podem reduzir os impactes ambientais, mas em casos que sejam necessários aditivos para conferir características semelhantes aos materiais ditos normais, estes provocam impactes semelhantes aos provocados por PLA ou PET, sendo que o PLA foi o polímero que apresentou o menor impacte, não sendo porém muito inferior ao impacte do PET. Também foi observado que uma diminuição dos impactes ambientais pode ser atingida por via da otimização energética do equipamento (impressoras) ou da utilização do mesmo.

Faludi et al. (2015a): concluí que a sustentabilidade relativa da fabricação aditiva vs CNC, depende primeiramente do perfil do utilizador (utilização da máquina (poucas ou muitas vezes por dia), desligar depois do uso), e só depois das características da máquina propriamente dita. Comparando as duas tecnologias, o FDM apresenta os menores impactes ambientais quando utilizada com a mesma frequência da máquina CNC.

Tabela 4 - Estudos de ACV associados ao ciclo de vida de processos de produção da garrafa

Autor	**Valentino (2008)**	**Foolmaun & Ramjeawon (2008)**	**Kang et al. (2017)**
Tipo de estudo	Avaliação do ciclo de vida de garrafas PET e comparação de dois cenários de reciclagem.	Avaliação de ciclo de vida de garrafas PET e comparação de 3 métodos de eliminação aterro, valorização energética e 50% aterro, 50% valorização energética.	Avaliação de ciclo de vida de garrafas PET
Objetivos	Analisar o potencial impacte ambiental associado às garrafas PET durante o ciclo de vida, comparando dois cenários diferentes de reciclagem (garrafa para garrafa e garrafa para fibra).	Comparar os efeitos ambientais durante o ciclo de vida de uma garrafa PET para engarrafamento e comparar 3 formas distintas de eliminação das mesmas.	Determinar os principais impactes ambientais do atual sistema de recolha garrafas PET e identificar o potencial de melhoria dos mesmos. Recolha de garrafas PET pós consumo e melhoramento na perda de rendimento do material reciclado.
Unidade funcional	O engarrafamento e entrega de cerca 52L de água em garrafas PET de 1,5L na Dinamarca e na região da Lombardia	Uso e deposição de 1000 embalagens de garrafas PET de 1,5L usadas no empacotamento de 9000L de bebida. 1 Pack contém 6 garrafas de 1,5L de PET envolvidas num filme de LDPE. Para comparação do cenário de deposição, utilizou-se a deposição de 1 tonelada de garrafas PET em que 5% da massa eram tampas e 1% eram rótulos.	Quantidade de PET necessário para engarrafar 1000L de bebida.
Fases do ciclo de vida	Berço ao túmulo. Produção material virgem, produção da garrafa, recolha e separação, reciclagem e produção secundária.	Berço ao túmulo. Extração da matéria prima, manufatura de PET pellets, incorporação de PET pellets de África do Sul, produção da garrafa PET, distribuição, uso e descarte.	Berço ao túmulo. Produção da matéria, produção da garrafa PET, tratamento de resíduos e transporte.
Método de avaliação de impacte ambientais	ILCD 2011 Midpoint+ versão 1.09	Eco-idicator 99 end-point	TRACI
Categorias de impacte	AC; DCO; MP; FOF; THNC; THC; RIH; A; ET; EAD; EAM; US; DRAq; DRA	AC; DCO; C; A/E; OR; IR; CFM	DCO; E; A; AG; OR/IR; smog
Pontos críticos	Produção da garrafa pela negativa, produção secundária (produção da garrafa com PET reciclado) pela positiva.	A maioria dos impactes ambientais ocorrem durante a produção e uso, mais especificamente na utilização de recursos.	A produção da garrafa PET é o maior responsável para todos as categorias de impacte exceto para Aquecimento global, Eutrofização e smog.
Conclusões	Garrafa para garrafa apesenta menores impactes nas mudanças climáticas, mas maiores no índice de stress da água e na depleção de recursos abióticos.	90% dos impactes ambientais devem-se à produção energética a partir de petróleo e produção de PET granulos na África do Sul. Comparando os 3 cenários de deposição, a valorização energética teve o melhor benefício ambiental e a deposição em aterro teve o pior efeito ambiental.	A melhoria da recolha de garrafas pós consumo e o melhoramento da eficiência de reciclagem podem diminuir os impactes ambientais provocados pela produção de garrafas PET.

Tabela 5 - Estudos de ACV associados ao ciclo de vida de processos de impressão 3D

Autor	**Cerdas et al., 2017**	**Faludi et al., (2015b)**	**Faludi, et al., (2015a)**
Tipo de estudo	Avaliação de ciclo de vida de um produto por impressão 3D num sistema em que a peça é produzida junto ao local de uso.	Avaliação de ciclo de vida de um sistema de impressão 3D, comparando diferentes filamentos de impressão ABS, PET, PLA e sal e glicose.	Avaliação de ciclo de vida de um produto produzido por impressão 3D vs produção tradicional CNC
Objetivos	Avaliar o potencial impacte ambiental de um produto produzido através de um sistema de produção distribuída comparado com um produto de produção centralizada.	Avaliar o impacte ambiental de 6 impressoras 3D usando diferentes materiais para determinar se o material traria melhorias ambientais ou se outros fatores como o tipo de máquina, tamanho e utilização predominavam.	Comparar os impactes ambientais de 2 métodos de impressão 3D com 1 de produção tradicional CNC.
Unidade funcional	1 armação de óculos	Impressão de uma peça desenhada para ser representativa de um projeto de prototipagem típico.	Produção de 2 peças diferentes em plástico, 1 peça com curvas complexas e outras com planos simples e furos.
Fases do ciclo de vida	Berço ao túmulo.	Berço ao túmulo Incluindo consumo elétrico, resíduos gerados durante a impressão, eletricidade usada pela máquina enquanto em standby e a ligar, produção da máquina, transportação da máquina para local de uso e eliminação da impressora.	Berço ao túmulo
Método de avaliação de impacte ambientais	CML 2001	ReCiPe Endpoint	ReCiPe Endpoint H
Categorias de impacte	AC; A; DRA; EAM; ETe	AC; CFM; US; EAAD; EAD; AC; MP; TH; EAM; ETe; A; RIG; FOF; DCO	DRA; TG; EAAD; EAM; ETe; EAD; EAM; FOF; AC; MP; DCO; RIH; US
Pontos críticos	Os pontos mais influentes são o processo de produção, a quantidade de material e a natureza do mesmo.	O ponto mais influente é a utilização energética.	Os pontos mais influentes são o uso de energia, a produção de metais e eletrónica e plásticos.
Conclusões	Este estudo não indica com precisão as vantagens ambientais de um processo comparando com o outro. Indica os potenciais pontos de impacte a que se deve ter atenção, tais como a produção energética, a escolha de material e a necessidade de melhorar a regulamentação destes processos.	O tipo de material não provoca alterações significativas no impacte ambiental da impressão 3D, sendo que para serem observadas diminuições significativas no impacte ambiental da impressão 3D será necessário otimizar e evitar o desperdício de eletricidade que são os principais causadores de impactes ambientais.	A sustentabilidade da impressão 3D vs produção tradicional depende do tipo de utilizador e da máquina. A melhor forma de diminuir o impacte ambiental é maximizar o uso da máquina, como tal é aconselhado uma partilha da impressora 3D para projetos de prototipagem. A haver um vencedor, seria a máquina FDM pois sendo desligada no fim de cada utilização, teria um desempenho tão bom como as outras máquinas em utilização máxima.

Legenda: AC = Alterações Climáticas; DCO = Depleção da Camada de Ozono; MP = Matéria Particulada; FOF = Formação de Oxidantes Fotoquímicos; THNC = Toxicidade Humana não Cancerígena; THC = Toxicidade Humana Cancerígena; RIH = Radiação Ionizante HH; A = Acidificação; ET = Eutrofização Terrestre; EAD = Eutrofização Água Doce; EAM = Eutrofização Água Marinha; US = Uso de Solo; DRAq = Depleção de Recursos Aquáticos; DRA = Depleção Recursos Abióticos; C = carcinogénicos; E = Eutrofização; OR = Orgânicos Respiratórios; IR = inorgânicos Respiratórios; CFM = Combustível Fóssil e Mineral; ETe = Eco-toxicidade Terrestre; EAAD = Ecotoxicidade Aquática na Água Doce; TH = Toxicidade Humana; EAM = Eco-toxicidade Aquática Marinha; AG = Aquecimento Global

Capítulo 4
Avaliação do ciclo de vida recorrendo ao SIMAPRO

4.1. Definição de âmbito e objetivo

A Avaliação de Ciclo de Vida considerada nesta dissertação tem como objetivo a comparação do desempenho ambiental da produção de uma peça obtida através de três processos distintos: impressão 3D de PET reciclado obtido através de garrafas PET (Figura 10 a e b), impressão 3D de PET com origem comercial (Figura 10c) e a produção da mesma peça através de termoformação e injeção por molde sendo o esquema destes processos apresentados no Anexo A (*Figura A. 2*).



(a) (b) (c)

Figura 10 - a) Garrafa PET utilizada para produção de PET reciclado e de monofilamento de PET comercial (EPR InnoPET-Blue: diâmetro = 1,75 mm, da InnoFil 3D) para impressora 3D; b) Peça produzida por impressão 3D com PET reciclado; c) Peça produzida por impressão 3D com PET comercial (monofilamento EPR InnoPET-Blue).

Este estudo de ACV foi desenvolvido numa colaboração entre a FEUP e o CeNTI durante a dissertação do mestrado de Engenharia do Ambiente, de forma a avaliar comparativamente o impacte ambiental associado à impressão 3D de uma placa, usando filamento de PET comercial e usando filamento de PET obtido por reciclagem de garrafas PET. Foi elaborado também no âmbito do projeto ReShape IT- "Raising awareness of waste recycling approaches for engineered Innovative educational Tools" (financiado pela Sociedade Ponto Verde e em parceria com a LIPOR, para demonstrar às escolas envolvidas no projeto os impactes ambientais na reciclagem de PET. O projeto ReShape IT é um projeto que tem como objetivo melhorar e demonstrar e melhorar todo o processo de valorização desde a recolha seletiva, até à impressão 3D de objetos com funcionalidades diversas.

A análise efetuada no caso da produção da peça a partir de PET reciclado contempla a avaliação desde a obtenção das garrafas PET até à produção da peça propriamente dita, incluído todas as etapas necessárias para a reciclagem da garrafa e obtenção do filamento. Devido ao cariz desta produção, que passa pela reciclagem do material da garrafa, produção do filamento e posterior impressão, os dados foram recolhidos experimentalmente nas instalações do CeNTI. Porém aquando da impossibilidade da obtenção de determinados dados experimentais, estes foram obtidos nas bases de dados do Ecoinvent. Nos anexos F, G e H apresentam-se os resultados principais de caracterização da matéria-prima (PET de garrafa) por diferentes técnicas: DSC, FTIR, índice de fluidez, que servem de base à definição das condições de operação das diferentes etapas de processamento consideradas neste estudo. As etapas pelas quais passa a garrafa de PET inclui o pré-corte, lavagem das garrafas e trituração para a produção do granulado. Este processo é seguido da secagem e extrusão do material para produção do filamento e por fim a impressão 3D da peça. O fim de vida desta peça é considerado uma nova reciclagem criando assim um circuito fechado contabilizado uma só vez.

No caso da produção da peça através de filamento de PET comercial apenas os dados da impressão foram obtidos experimentalmente. Assumiu-se que os dados da extrusão do filamento são semelhantes à extrusão do filamento reciclado e todos os outros dados foram recolhidos nas bases de dados do SimaPro. O sistema de produção da peça proveniente de PET comercial englobou a produção do granulado de PET desde a extração da matéria prima, seguido pela extrusão, posterior impressão e eliminação.

Este estudo foi completado por simulação da produção da mesma peça recorrendo aos processos de termoformação e de injeção por molde para comparação com o processo de impressão 3D. Os processos considerados incluem todas as etapas, desde a extração da matéria prima até à produção da peça e posterior eliminação.

A unidade funcional considerada é uma placa com 174×93×2,5mm (esquema apresentado no Anexo B) de forma a facilitar a impressão da mesma e possibilitar a comparação entre diferentes materiais e os distintos processos de produção.

As fronteiras dos sistemas foram consideradas berço ao túmulo (obtenção da matéria prima até ao fim de vida do produto). No caso da produção da peça através de material reciclado avaliou-se apenas a segunda vida do material, isto é, ignorou-se a produção da garrafa analisando só a partir do momento em que estas já foram recolhidas. Devido facto de ser um estudo à escala laboratorial, não foi possível obter dados relativos ao transporte de um centro de triagem ao local onde é efetuada a reciclagem, ignorando assim os impactes provocados pelo transporte.

Já as fronteiras dos sistemas utilizando PET comercial foram desde a extração até à produção da peça e posterior eliminação.

4.2. Inventário de Ciclo de Vida

De forma a elaborar o inventário da avaliação de ciclo de vida, foi recolhida a informação de vários modos: experimentalmente, através das bases de dados existentes no software SimaPro ou retirada de estudos publicados na literatura. A informação apresentada é relativa, no caso da produção com PET reciclado, à lavagem, secagem, trituração, extrusão e consequente impressão e, no caso da produção com PET comercial, à extração da matéria prima, produção do granulado de PET, extrusão, impressão e eliminação. Foi também simulada a produção utilizando o processo de injeção por moldação e termoformação, recorrendo para isso às bases de dados Ecoinvent 3 presentes no SimaPro.

O processo de secagem foi realizado num forno e como não foi impossível obter o consumo real, foi feita uma estimativa do consumo através da potência da estufa e do tempo de secagem. Obteve-se assim um consumo de 8kWh para a secagem de 252,2 g de PET, o que corresponde a 2,83 kWh para a secagem dos 89,0 g (= 96,88 g - 7,88 g) de PET. Analisando este valor, e sendo este o consumo máximo que a estufa teria durante o

tempo total de operação (eventualmente muito superior ao tempo necessário para a remoção de humidade presente na amostra). Como tal, após uma consulta bibliográfica e segundo o estudo de (Arena et al., 2003), verifica-se que o consumo energético da cadeia de reciclagem para o PET é de 2,21 kWh/kg, logo para 89g seriam necessários apenas 0,20 kWh. Ponderando estes dados foi decidido assumir um consumo de 0,28 kWh para a secagem do PET.

4.2.1. Inventário do ciclo de vida usando PET reciclado a partir de garrafas

No processo de reciclagem da garrafa, procedeu-se a uma primeira diminuição da dimensão das garrafas com auxílio de uma tesoura de forma a facilitar a lavagem, que tem como objetivo eliminar a presença de sujidade e de materiais indesejados nas garrafas, como a cola utilizada nos rótulos, sendo que o primeiro pré-corte não foi avaliado devido ao facto de ser feito manualmente e o processo de lavagem, embora seja feito em duas fases, foi aglutinada apenas num processo para questões de inventário de ciclo de vida. A lavagem neste processo experimental foi realizada em duas fases, na primeira procedeu-se à aplicação de um spray de limpeza (ver composição na *Tabela 7*), muito utilizado na limpeza de travões de automóvel, de forma a remover a cola com recurso a fricção ligeira e posterior enxaguamento com água. Após esta primeira lavagem, os pedaços das garrafas foram submetidos a uma segunda etapa de lavagem numa máquina de lavar loiça, usando para tal detergente para loiça em pó convencional (ver composição na *Tabela C. 1* do Anexo C. Foram registados os volumes de água consumidos, massa de detergente e spray de limpeza, energia consumida e volume de água eliminado.

Posteriormente, foi realizada uma etapa de secagem do material, de forma a permitir a correta extrusão do PET, tendo-se estimado o consumo energético necessário para a secagem do material. Após a secagem foi realizada a extrusão do filamento e medidos os valores de consumo energético e perdas de PET durante o processo. Por fim foi realizada e impressão da peça, tendo-se medido o consumo energético associado ao tempo de

operação da impressora (ver parâmetros de impressão na *Tabela E. 2* do Anexo E). A Tabela 6 apresenta o inventário do caso da produção através de PET reciclado.

Tabela 6 - Entradas e saídas para a as etapas de ciclo de vida da produção de uma peça em impressora 3D utilizando PET reciclado. Os valores reportam á unidade funcional (UF), sendo esta uma placa PET com 89 g e dimensões = 174×93×2,5mm)

Processo	Recursos	Quantidade	Base de dados SimaPro
Lavagem (pré-lavagem + lavagem posterior)	Spray limpeza travões (1)	18,2 g	Tabela 7
	Detergente (2)	4,4 g	**Erro! A origem da referência n ão foi encontrada.**
	Energia elétrica (3)	1,2E-3 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
	Água rede municipal (4)	8,2 L	*Tap water {Europe without Switzerland}| market for | Alloc Def, U*
	Água residual (6)	8,2 L	*Wastewater, average {Europe without Switzerland}| treatment of wastewater, average, capacity 1E9l/year | Alloc Def, U*
Trituração	Energia elétrica (3)	1,98E-1 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
	PET (enviado para aterro) (5)	7,88 g	*Waste plastic, mixture {Europe without Switzerland}| treatment of waste plastic, mixture, sanitary landfill | Alloc Def, U*
Secagem	Energia elétrica (6)	0,28 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
Extrusão	Energia elétrica (3)	5,28E-2 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
Impressão	Energia elétrica (3)	0,27 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*

1) Valor obtido através do *SAFETY DATA SHEET* do produtor do spray *Holts*

2) Valores calculados através do relatório (Revision of the European Ecolabel Criteria for: Laundry detergents and Industrial and institutional laundry detergents) (G. Medina et al., 2015)
3) Consumo elétrico obtido utilizando um medidor de consumo elétrico (Energy Check 3000 da marca Voltcraft) durante o processo
4) Valores obtidos através da quantidade de água consumida durante uma lavagem presente no catálogo da máquina (Indesit IWDC 6105)
5) Valores calculados pela quantidade de PET fornecida ao processo e a quantidade de PET que sai do processo
6) Valor calculado através da potência da estufa, 2000W, e do tempo de secagem, 4 horas, sendo assumido um consumo de 10% deste valor para aproximar o valor do consumo energético real
7) Idêntica à quantidade de água consumida

Na etapa de lavagem, 662,3g de PET foram lavados com água e detergente, tendo-se consumido 0,008 kWh de energia elétrica, 56 L de água da rede municipal, 124,5 g de *spray* de limpeza de travões e 30 g de detergente. Visto que para a produção da UF, apenas foram necessários 97 g de PET os valores de consumo foram calculados proporcionalmente, obtendo-se um consumo final de 1,2E-3 kWh de energia elétrica, 8,19 L de água da rede municipal, 18,2 g de *spray* de limpeza de travões e 4,4 g de detergente.

O detergente foi simulado recorrendo ao documento publicado pela Comissão Europeia e onde se obteve o inventário da produção do detergente apresentado no Anexo C (G. Medina et al., 2015). Já o spray de limpeza de travões foi simulado recorrendo à ficha de dados do produto apresentada na Tabela 7. De realçar que neste processo não houve perdas de PET e, devido a ser um trabalho experimental a água utilizada foi encaminhada para o coletor para tratamento na rede pública em vez do tratamento industrial, sendo enviados 8,19L de água.

Tabela 7 - Composição do spray utilizado na lavagem

Componente	Quantidade	Base de dados Simapro	Massa
Nafta	60-100%	*Naphtha {Europe without Switzerland}| petroleum refinery operation | Alloc Def, U*	15,48 g
Butano	5-10%	*Butane {RER}| 2-butanol production by hydration of butene | Alloc Def, U*	1,82 g
Isobutano	1-5%	Não existe uma base de dados para este composto	-

No processo de trituração, realizado num moinho de lâminas (modelo SHR3D IT, da 3Devo), foi triturado 274,3 g de PET com um consumo de 0,56 kWh de energia elétrica, tendo-se registado uma perda de 22,3 g de PET que foi eliminado nos resíduos

indiferenciados. Para a produção da UF apenas foi necessário a trituração de 96,88 g de PET, como tal, proporcionalmente foi necessário um consumo de 1,98E-1 kWh de energia elétrica e foram eliminados 7,88 g de PET para os resíduos indiferenciados. As perdas de PET foram calculadas pela diferença entre a massa fornecida ao moinho e a massa obtida no fim do processo de trituração.

Na etapa de extrusão foi medido o consumo elétrico e admitida uma eficiência de 100%, pois devido ao facto de ser um processo experimental, a produção não estava ainda otimizada, e foram necessárias várias tentativas para a extrusão bem sucedida de um filamento. Assim, obteve-se um consumo de energia elétrica de 0,028 kWh para a extrusão de 47,22 g de filamento. Extrapolando este valor para a produção de 89,0 g de filamento, obteve-se um consumo de energia elétrica de 5,28E-2 kWh.

No processo de impressão da peça ocorreram apenas gastos energéticos, tendo-se verificado um consumo de energia elétrica de 0,27 kWh para a produção da peça correspondente à unidade funcional.

O processo de reciclagem é apresentado no Anexo E.

4.2.2. Inventário de ciclo de vida do processo de impressão 3D com PET comercial

No processo de produção com PET comercial começou por modelar-se a produção do granulado de PET a ser alimentado à extrusora. Seguidamente, foi necessário efetuar a secagem do mesmo e estimar o respetivo consumo energético. Tendo em conta que as condições de operação são as mesmas utilizadas na secagem da amostra de PET reciclado, considerou-se o mesmo valor de consumo energético para PET comercial. Posteriormente foi realizada a extrusão do filamento e também neste caso foram utilizados os valores da produção de PET reciclado pois, as condições operatórias são as mesmas. Após a produção do filamento foi realizada a impressão da peça correspondente à unidade funcional e posterior modelação do fim de vida da peça. Em seguida é apresentado na Tabela 8 o inventário da produção da peça utilizando PET comercial.

Tabela 8 - Entradas e saídas para a as etapas de ciclo de vida da produção de filamento para impressora 3D e impressão utilizando PET comercial. Valores por unidade funcional (UF= placa PET com 89 g e dimensões = 174×93×2,5mm)

Processo	Recursos	Quantidade	Base de dados SimaPro
Produção de granulado	Granulado de PET (1)	89,00 g	*Polyethilene terephtalate, granulate, amourphous [RER] |production | alloc Def, U*
Secagem	Energia elétrica (2)	0,28 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
Extrusão	Energia elétrica (3)	0,053 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
Impressão	Energia elétrica (3)	0,26 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
Fim de vida	Aterro (4)	44,58 g	*Waste plastic, mixture {Europe without Switzerland}| treatment of waste plastic, mixture, sanitary landfill | Alloc Def, U*
	Valorização energética (incineração) (4)	7,22 g	*Municipal solid waste {PT}| treatment of, incineration | Alloc Def, U*
	Reciclagem (4)	37,20 g	*Mixed plastics (waste treatment) {GLO}| recycling of mixed plastics | Alloc Def, U*

1) Valor obtido através do cálculo de material necessário para a produção de uma unidade funcional
2) Valor calculado através da potência da estufa, 2000W, e do tempo de secagem, 4 horas, sendo assumido um consumo de 10% deste valor para aproximar o valor do consumo energético real, como explicado no processo de impressão 3D de PET reciclado
3) Consumo elétrico obtido utilizando um medidor de consume elétrico (Energy Check 3000 da marca Voltcraft) durante o processo.
4) Valor calculado através dos dados fornecidos pelo Eurostat ((Eurostat, 2018))

O estudo do processo de produção do filamento a partir de PET comercial começa com a produção do granulado de PET, sendo utilizados os dados presentes no Ecoinvent 3. Esta base de dados utiliza informações fornecidas pela European Plastic Industry de forma a obter uma média de consumos desde a extração da matéria prima até à produção dos granulados de PET. Foi assumida uma eficiência de 100% neste caso.

Posteriormente foi necessária a extrusão do filamento e embora as temperaturas processuais sejam diferentes das usadas no caso do PET reciclado, podendo alterar o consumo energético desta etapa, foi assumido que as diferenças não eram significativas ao ponto de produzirem uma alteração no consumo energético associado ao processo de extrusão do PET comercial. O consumo energético considerado foi assim de 0,053 kWh e foi simulado no software SimaPro. Adicionalmente considerou-se a não ocorrência de perdas de material.

Relativamente à impressão foi assumida uma eficiência de 100% e obtido um consumo elétrico de 0,263 kWh. Também neste caso o consumo elétrico foi simulado recorrendo à base de dados do Ecoinvent 3.

Em Portugal foram produzidas em 2016, 378505 toneladas de resíduos de embalagens plásticas, sendo que dessas 8,12% são enviadas para incineração, 41,79% são recicladas e o é assumido que 50,09% é encaminhado para aterro (Eurostat, 2018). Com base nestas informações foi elaborado a fase *end of life* da impressão de PET comercial.

4.2.3. Inventário de ciclo de vida do processo de injeção por molde com PET comercial

No processo de produção por injeção por molde começou por modelar-se a produção do granulado de PET. Seguidamente foi modelado o processo de injeção por molde e por fim a eliminação da peça produzida. Em seguida é apresentado na Tabela 9 o inventário da produção da peça por injeção por molde.

Tabela 9 - Entradas e saídas para a as etapas de ciclo de vida da produção por injeção por molde. Valores por unidade funcional (UF= placa PET com 89 g e dimensões = 174×93×2,5mm)

Processo	Recursos	Quantidade	Base de dados SimaPro
Produção de granulado	Granulado de PET (1)	89,54 g	*Polyethilene terephtalate, granulate, amourphous [RER] |production | alloc Def, U*
Secagem	Energia elétrica (2)	0,28 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
Injeção por molde	Injeção por molde (3)	89,54 g	*Injection moulding {RER}| processing | Alloc Def, U*
Fim de vida	Aterro (4)	44,58 g	*Waste plastic, mixture {Europe without Switzerland}| treatment of waste plastic, mixture, sanitary landfill | Alloc Def, U*
	Valorização energética (incineração) (4)	7,22 g	*Municipal solid waste {PT}| treatment of, incineration | Alloc Def, U*
	Reciclagem (4)	37,20 g	*Mixed plastics (waste treatment) {GLO}| recycling of mixed plastics | Alloc Def, U*

1) Valor obtido através do cálculo de material necessário para a produção de uma unidade funcional
2) Valor calculado através da potência da estufa, 2000W, e do tempo de secagem, 4 horas, sendo assumido um consumo de 10% deste valor para aproximar o valor do consumo energético real, como explicado no processo de impressão 3D de PET reciclado
3) Valor obtido através do cálculo de material necessário na injeção para produzir uma unidade funcional (1 kg deste processo equivale a 0.994 kg de plástico moldado)
4) Valor calculado através dos dados fornecidos pelo Eurostat como apresentado no processo de impressão 3D de PET comercial ((Eurostat, 2018))

O processo de produção da peça começa com a produção do granulado PET, sendo assumida uma eficiência de 100%. Posteriormente foi realizada a injeção por molde também simulada recorrendo a dados do Ecoinvent 3. Neste processo é considerado que 1 kg deste processo equivale a 0.994 kg de plástico moldado. Utilizando os dados obtidos para a simulação do fim de vida da impressão de PET comercial, foi elaborado a fase *de fim de vida para* a injeção por molde.

4.2.4. Inventário de ciclo de vida do processo de termoformação de PET comercial

O processo de termoformação começa pela extração e produção do granulado de PET sendo seguido pela termoformação deste e posterior eliminação. Em seguida é apresentado na Tabela 10 o inventário associado à produção da peça por termoformação.

Tabela 10 - Entradas e saídas para a as etapas de ciclo de vida da produção por termoformação. Valores por unidade funcional (UF= placa PET com 89 g e dimensões = 174×93×2,5mm)

Processo	Recursos	Quantidade	Base de dados SimaPro
Produção de granulado	Granulado de PET (1)	91,10 g	*Polyethilene terephtalate, granulate, amourphous [RER] |production | alloc Def, U*
Secagem	Energia elétrica (2)	0,28 kWh	*Electricity, medium voltage {PT}| electricity voltage transformation from high to medium voltage | Alloc Def, U*
Termoformação	Termoformação (3)	91,10 g	*Thermoforming, with calendering {RER}| production | Alloc Def, U*
Fim de vida	Aterro (4)	44,58 g	*Waste plastic, mixture {Europe without Switzerland}| treatment of waste plastic, mixture, sanitary landfill | Alloc Def, U*
	Valorização energética (incineração) (4)	7,22 g	*Municipal solid waste {PT}| treatment of, incineration | Alloc Def, U*
	Reciclagem (4)	37,20 g	*Mixed plastics (waste treatment) {GLO}| recycling of mixed plastics | Alloc Def, U*

1) Valor obtido através do cálculo de material necessário para a produção de uma unidade funcional
2) Valor calculado através da potência da estufa, 2000W, e do tempo de secagem, 4 horas, sendo assumido um consumo de 10% deste valor para aproximar o valor do consumo energético real, como explicado no processo de impressão 3D de PET reciclado
3) Valor obtido através do cálculo de material necessário na injeção para produzir uma unidade funcional (1 kg deste processo equivale a 0.977 kg de plástico termo formado)
4) Valor calculado através dos dados fornecidos pelo Eurostat ((Eurostat, 2018))

O processo de produção da peça começa com a produção do granulado PET, sendo assumida uma eficiência de 100%, ou seja, considera-se que não há perdas de material granulado no processo de produção por termoformação.

Posteriormente foi realizada a termoformação passando por um processo de compressão para produzir a peça, também simulada recorrendo a dados do Ecoinvent 3. Neste processo é referido que 1 kg deste processo é convertido em 0,977 kg de plástico termoformado. Utilizando os dados obtidos para a simulação do fim de vida da impressão de PET comercial, foi elaborado a fase de fim de vida da termoformação.

4.3. Resultados e discussão

Neste ponto serão apresentados os resultados para as diferentes etapas do ciclo de vida para produção da placa definida como unidade funcional.

Os resultados serão apresentados individualmente para os processos de impressão 3D de modo a permitir a comparação entre a produção por impressão com PET comercial, PET reciclado, por injeção por molde ou por termoformação.

4.3.1. Resultados para a peça obtida por impressão 3D usando PET reciclado

A contribuição de cada uma das etapas da produção da peça por impressão 3D de PET reciclado é apresentada na Figura 11.

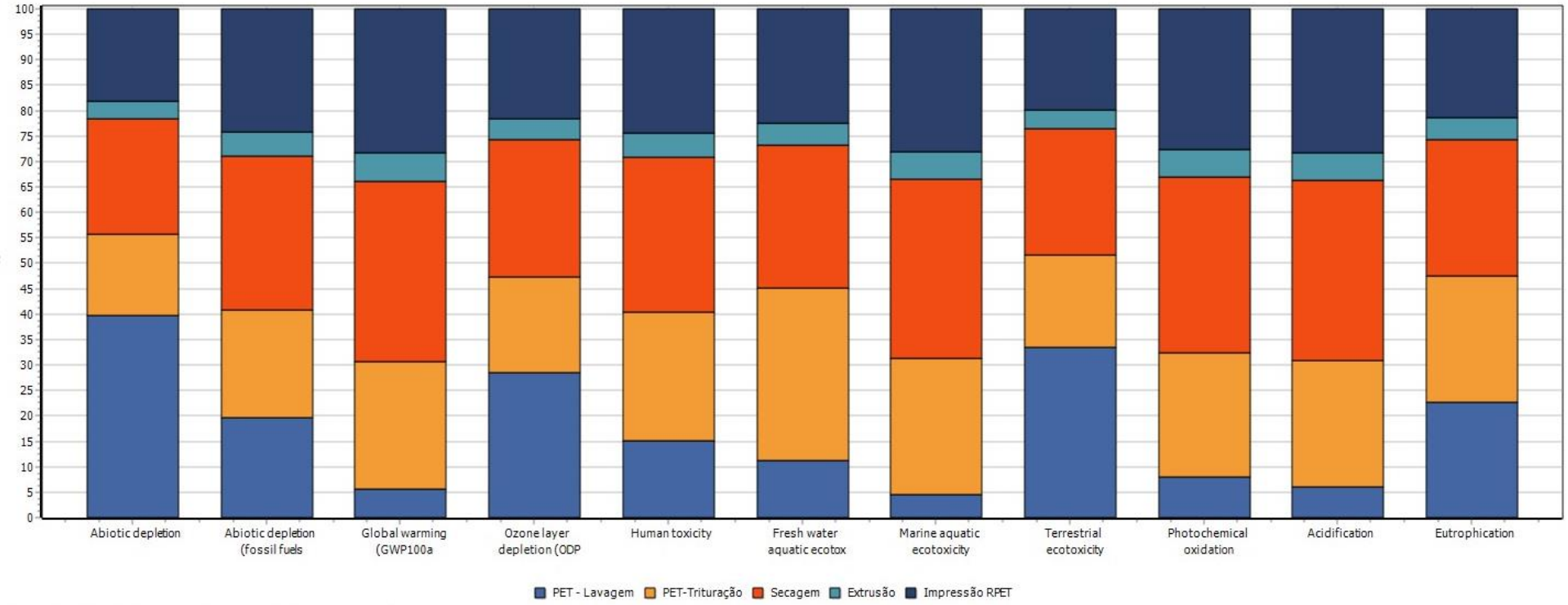


Figura 11 - Contribuição relativa de cada processo para o impacto global da impressão 3D de PET reciclado

Os processos mais influenciadores, por ordem do que apresenta uma maior contribuição para as categorias de impacte e do que apresenta uma menor contribuição são: a secagem, a impressão 3D, a trituração, a lavagem e a extrusão.

Na ***secagem*** o impacte varia entre os 23% para a depleção abiótica e de 36% para o aquecimento global. Avaliando a fase ***de impressão do PET***, também se observa que esta tem uma responsabilidade dos impactes que varia entre os 18% e os 28% para todas as categorias. A ***trituração*** é responsável por impactes que variam entre os 16% e o 25% para todas as categorias, com a exceção da ecotoxicidade de água doce onde corresponde a 35%. A ***lavagem*** é o principal responsável pelo impacto na depleção abiótica, cerca de 40%, também tem uma expressão considerável na ecotoxicidade terrestre, aproximadamente 33%.É importante não ignorar também os 29% de contribuição na depleção da camada de ozono, 23% de contribuição para a eutrofização e os 20% para a depleção abiótica de combustíveis fosseis, sendo que em todas as outras categorias os impactes correspondem a menos de 15%. Relativamente à ***extrusão***, esta é responsável por um impacte relativamente reduzido para todas as categorias, situando-se entre os 4% e os 6%.

4.3.2. Resultados para a peça obtida por impressão 3D de PET comercial

A contribuição de cada uma das etapas da produção da peça por impressão 3D de PET comercial é apresentada na Figura 12.

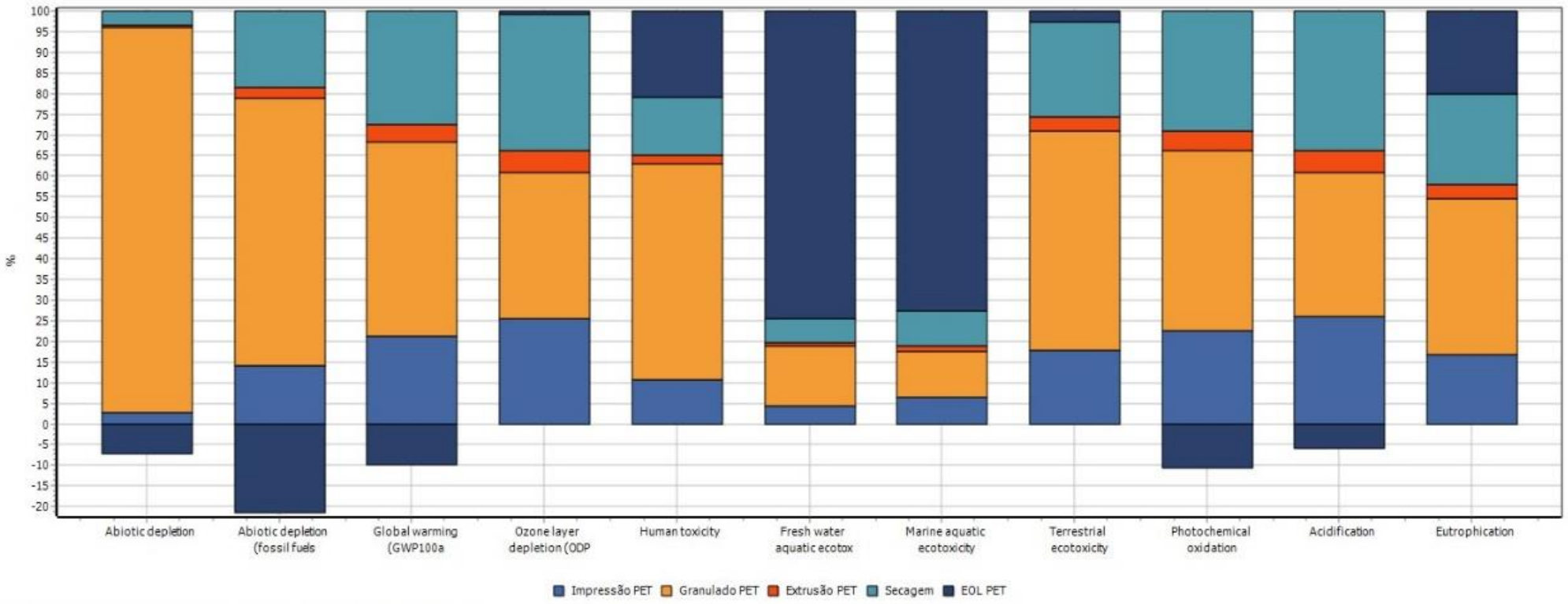


Figura 12 - Contribuição relativa de cada processo para o impacto global da impressão 3D de PET comercial

Os processos mais influenciadores, por ordem do que apresenta uma maior contribuição para as categorias de impacte e do que apresenta uma menor contribuição são: a produção do granulado, a secagem, a impressão 3D, o fim de vida e a extrusão.

Comparando com o estudo de (Cerdas et al., 2017), verifica-se que a secagem e a produção de granulado, constituíram também os principais responsáveis pelos impactes para a maioria das categorias. É importante realçar que no estudo de (Cerdas et al., 2017), apenas se utilizou para fim de vida a incineração, impossibilitando a comparação dos impactes nesta etapa. A grande diferença centra-se no facto de neste estudo o principal responsável pela depleção abiótica ser a produção do granulado de PET e no caso de (Cerdas et al., 2017) ser a impressão 3D devido ao consumo energético.

Observando a contribuição da ***produção do granulado de PET***, verifica-se que esta é responsável por praticamente toda a depleção abiótica contrariando os impactes positivos das outras etapas. Também é o maior contribuidor destacado para a depleção abiótica de combustíveis fosseis com 82%, cerca de metade dos impactes da toxicidade humana e do aquecimento global. com 52%. Podendo-se dizer que no geral o seu impacte foi muito elevado excluindo apenas o impacte na ecotoxicidade de água doce com 15% e na ecotoxicidade de água marinha com 11%. A etapa da ***secagem*** tem um impacte reduzido, mas influencia todas as categorias, sendo inferior a 10% nas categorias de ecotoxicidade de água marinha, ecotoxicidade de água doce e depleção abiótica. Nas outras categorias tem um impacte relativamente constante variando entre os 14% para a toxicidade humana e os 36% na acidificação. Analisando a etapa de ***impressão do PET*** verifica-se que esta teve impactes em todas as categorias sendo estes muito baixos na depleção abiótica, ecotoxicidade da água doce e ecotoxicidade de água marinha. Já nas outras categorias teve um impacte que varia entre os 18% para a ecotoxicidade terrestre e os 28% para a acidificação. A ***etapa de Fim de Vida*** é a etapa onde existem mais extremos. Se por um lado tem impactes com valor negativos para a depleção abiótica, depleção abiótica de combustíveis fosseis, aquecimento global, oxidação fotoquímica e acidificação e impactes de 3% e 1% para a ecotoxicidade terrestre e depleção da camada de ozono respetivamente, por outro lado é o principal responsável pela ecotoxicidade de água doce e ecotoxicidade de água marinha com 75% e 73% respetivamente. Os impactes negativos são explicados pois o facto de uma percentagem da peça ser encaminhada para

reciclagem diminui a necessidade de obtenção de matéria prima para a produção de granulado de PET e por outro lado o encaminhamento para incineração diminui a necessidade da utilização de combustíveis fosseis para a produção energética. A ***extrusão de PET*** não tem expressão no impacte variando entre 1% para depleção abiótica ecotoxicidade de água doce e ecotoxicidade marinha, e os 6% de acidificação.

4.3.3. Resultados para a peça obtida por injeção por molde

A contribuição de cada uma das etapas da produção da peça por injeção por molde é apresentada na Figura 13.

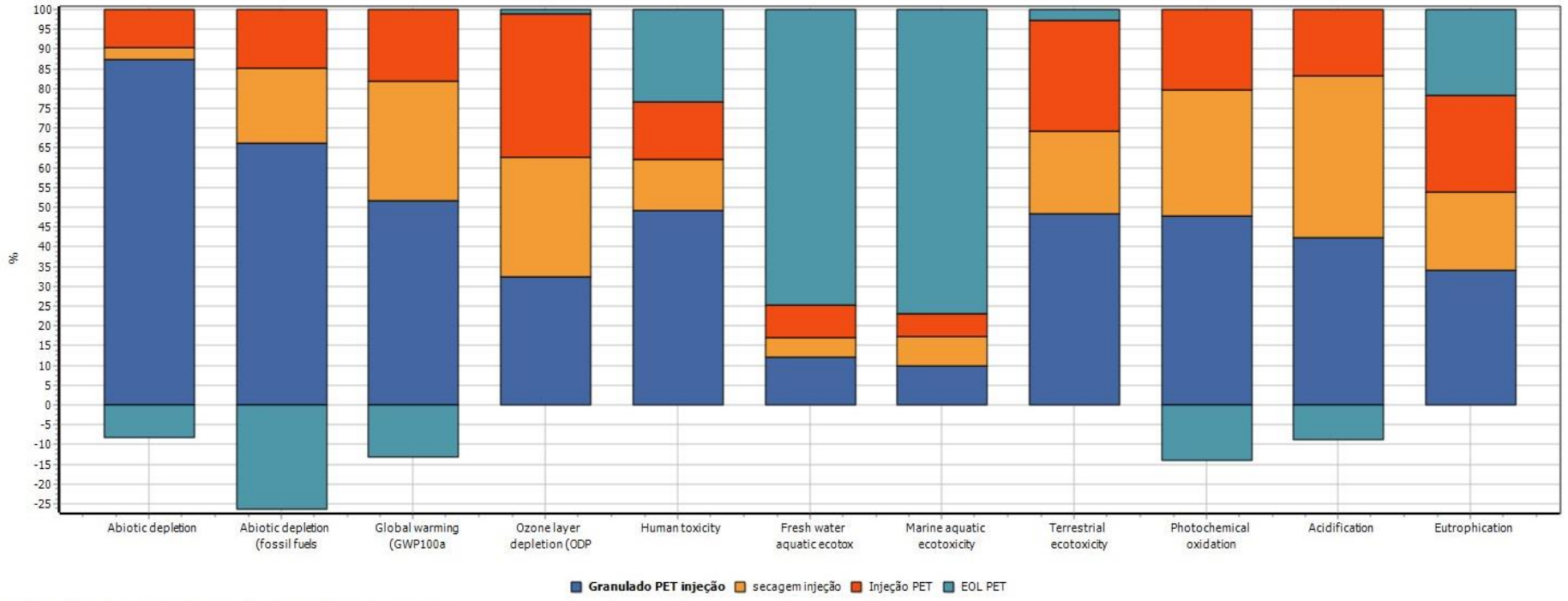


Figura 13 - Contribuição relativa de cada processo para o impacto global da Injeção por molde

Os processos mais influenciadores, por ordem do que apresenta uma maior contribuição para as categorias de impacte e do que apresenta uma menor contribuição são: a produção do granulado, a secagem, a injeção por molde e o fim de vida.

Avaliando os impactes da ***produção do granulado de PET*** é visível que este, tal como na produção por impressão 3D de PET comercial, é o principal responsável pelos impactes na depleção abiótica e depleção abiótica de combustíveis fosseis, 95% e 90% respetivamente. Os impactes provocados são apenas reduzidos nas etapas de ecotoxicidade de água doce 12% e de ecotoxicidade de água marinha 10%. Também se pode considerar que os impactes no aquecimento global 59% e oxidação fotoquímica 55% são elevados, pois também nestas categorias é o maior contribuinte. A ***secagem*** tem uma contribuição muito baixa para a depleção abiótica 3% e ecotoxicidade de água doce 5%, sendo que nas outras categorias varia entre os 20% e os 44%. A etapa da ***injeção por molde*** é o maior contribuinte apenas na depleção da camada de ozono 36% e tem baixo impacte na ecotoxicidade de água doce 8% e ecotoxicidade de água marinha 6%. Nas restantes categorias a sua contribuição varia entre os 10% e os 28%. Também neste processo a ***etapa de fim de vida*** tem contribuições negativas sendo o maior contribuinte para algumas categorias. Destaca-se a contribuição negativa na depleção abiótica, depleção abiótica de combustíveis fosseis, aquecimento global, oxidação fotoquímica e acidificação. Em contraste é o maior contribuinte nas categorias de ecotoxicidade de água doce com 75% e de ecotoxicidade de água marinha com 77%. Os impactes negativos são explicados pois o facto de uma percentagem da peça ser encaminhada para reciclagem diminui a necessidade de obtenção de matéria prima para a produção de granulado de PET e por outro lado o encaminhamento para incineração diminui a necessidade da utilização de combustíveis fosseis para a produção energética.

4.3.4. Resultados para a peça obtida por termoformação

A contribuição de cada uma das etapas da produção da peça por termoformação é apresentada na Figura 14.

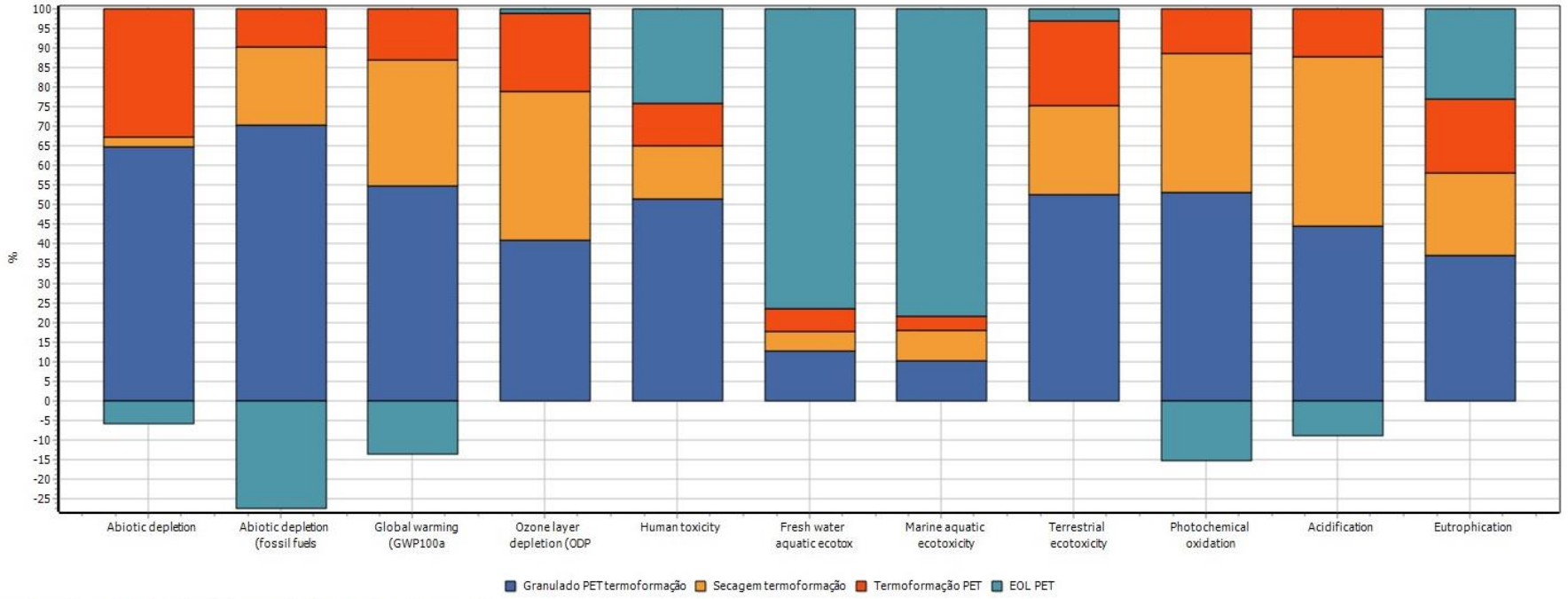


Figura 14 - Contribuição relativa de cada processo para o impacto global da termoformação

Os processos mais influenciadores, por ordem do que apresenta uma maior contribuição para as categorias de impacte e do que apresenta uma menor contribuição são: a produção do granulado, a secagem, a termoformação e o fim de vida.

Analisando a etapa de ***produção do granulado de PET*** observa-se que nas categorias de ecotoxicidade de água doce e ecotoxicidade de água marinha contribui com 13% e 10% respetivamente, categorias estas onde tem menos impacte. Nas restantes categorias tem impactes que variam entre 37% e 69%. Na etapa da ***secagem*** destacam-se pela positiva as categorias de depleção abiótica e ecotoxicidade de água fresca com impactes de 3% e 5% e pela negativa destaca-se a categoria de acidificação com um impacte de 47%. A ***termoformação*** é a etapa mais equilibrada na sua contribuição destacando-se o seu impacte na depleção abiótica, 35%. Tem um mínimo de 4% para a ecotoxicidade de água marinha e um máximo de 20% para a depleção da camada de ozono, excluindo a categoria previamente destacada. A etapa ***fim de vida***, tal como nos dois processos abordados previamente, tem impactes positivos e negativos. Do lado dos impactes negativos temos as categorias de depleção abiótica, depleção abiótica de combustíveis fosseis, aquecimento global, oxidação fotoquímica e acidificação. O resto das categorias tem impactes positivos, devendo-se realçar a contribuição nas categorias de ecotoxicidade de água doce 77% e ecotoxicidade de água marinha 78%. Os impactes negativos são explicados pois o facto de uma percentagem da peça ser encaminhada para reciclagem diminui a necessidade de obtenção de matéria prima para a produção de granulado de PET e por outro lado o encaminhamento para incineração diminui a necessidade da utilização de combustíveis fosseis para a produção energética.

4.3.5 Comparação de LCA dos diferentes processos

Primeiramente foi realizada uma comparação entre os 3 processos que utilizam PET comercial de forma a verificar quais dos métodos de produção apresentam melhores e piores resultados, sendo estes apresentados na Figura 15.

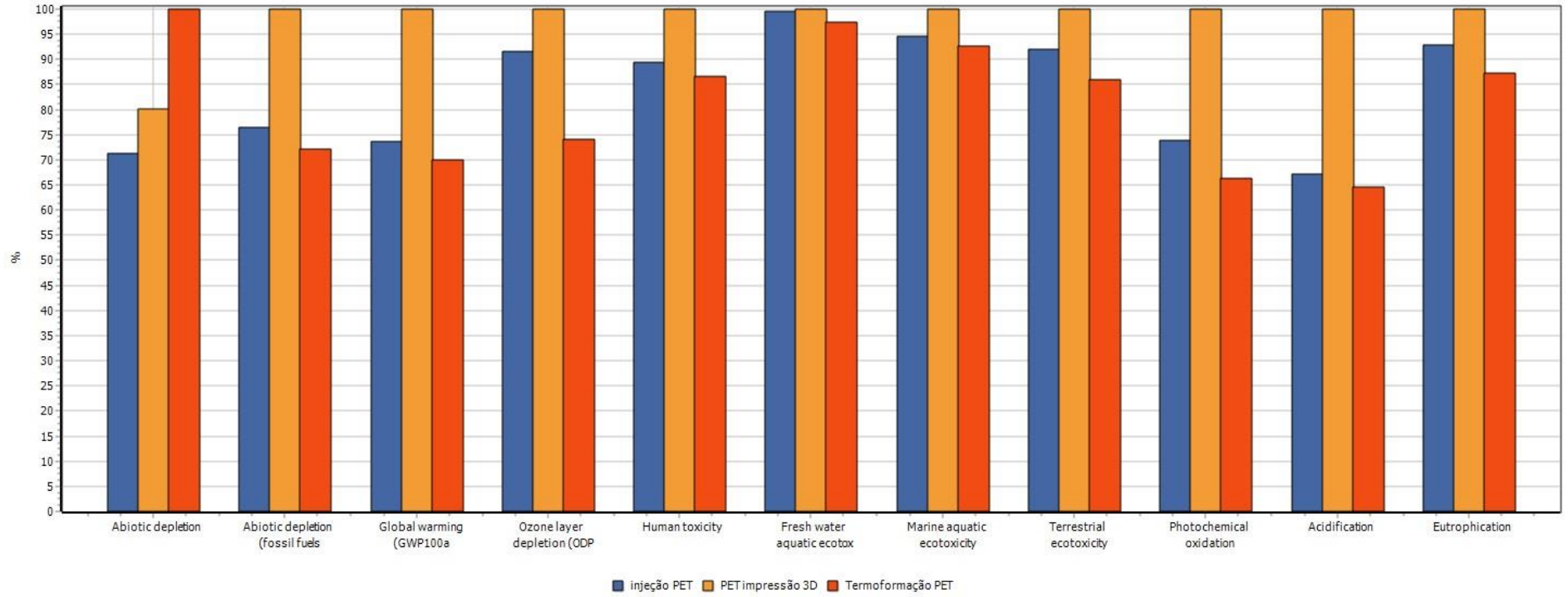


Figura 15 - Resultados das contribuições relativas para o máximo calculado por categoria para os três processos que utilizam PET comercial

É possível verificar que a impressão 3D de PET comercial contribui de uma forma mais acentuada para os impactes quando comparada com a injeção por moldação e a termoformação.

Depleção abiótica: Verifica-se que a termoformação tem um impacte superior aos outros dois métodos de produção, seguido da impressão 3D e da injeção por molde. Isso explica-se devido à maior utilização de zinco neste método de produção, pois foi na extração deste material que se verificou uma maior diferença de resultados.

Depleção abiótica de combustíveis fosseis: Verifica-se a impressão 3D que teve maiores impactes seguido da injeção por molde e termoformação. A superioridade dos impactes da impressão 3D, justificam-se pela necessidade de uma maior quantidade de granulado, o que leva a uma maior produção de xileno e etileno. Também o facto de ter um maior consumo energético e por consequente um maior consumo de carvão, aumentou estes impactes.

Aquecimento global: Também aqui a impressão 3D aparece destacada dos outros métodos de produção. Nesta categoria, o consumo energético é o principal responsável pelo elevado impacte da impressão 3D.

Depleção da camada de ozono: Foi a impressão 3D que apresentou os maiores impactes, seguida da injeção por molde e termoformação. Os principais processos que provocam estes impactes foi o transporte através de pipeline de gás natural e a produção de petróleo.

Toxicidade humana: Nesta categoria a impressão 3D foi quem obteve maiores impactes. O processo que maior impacte causa nesta categoria é a incineração como fim de vida da UF, mas é o consumo energético devido à produção de eletricidade recorrendo ao carvão que provoca as diferenças entre os métodos de produção,

Ecotoxicidade de água doce e ecotoxicidade de água marinha: Em ambas as categorias a impressão 3D é a que apresenta maiores impactes. Os impactes nestas categorias têm como principal responsável o mesmo processo, que é os resíduos provenientes da incineração na fase de fim de vida da UF. A diferença entre os impactes das diferentes formas de produção é provocada pelo consumo energético, no caso da ecotoxicidade de água doce pelos resíduos provenientes do tratamento dos resíduos de carvão, e no caso da ecotoxicidade de água marinha a produção de energia e posterior tratamento do carvão.

Ecotoxicidade terrestre: Nesta categoria a impressão 3D é a que apresenta maiores impactes. O principal causador destes impactes é a produção energética utilizando carvão como matéria prima, sendo também este o principal responsável pela diferença entre as diferentes formas de produção.

Oxidação fotoquímica e Acidificação: Também nestas categorias a impressão 3D é a que apresenta maiores impactes. Em ambas as categorias o principal responsável pelo impacte é a produção energética, sendo que a produção utilizando carvão é o principal causador e diferenciador dos impactes.

Eutrofização: A impressão 3D de PET comercial também foi quem apresentou maiores impactes nesta categoria. Nesta categoria o principal responsável foi o tratamento e deposição em aterros de diversos materiais como, o carvão utilizado para a produção de energia (principal responsável e diferenciador) e resíduos de plástico.

Em seguida, na Tabela 11 são apresentados os resultados dos impactes para a produção da peça por categoria.

Verifica-se que a impressão 3D de PET reciclado apresentou a menor contribuição para 5 das 11 categorias de impacte, seguido da termoformação com o menor impacte também em 5 das 11 categorias, sendo que nos últimos lugares ficaram a injeção por molde e a impressão 3D de PET comercial com os piores resultados.

Tabela 11 – Resultados dos impactes para a produção da peça

Categoria de impacte	Injeção por molde	Termoformação	PET comercial	PET reciclado
DA kg Sb eq	1,1E-06	1,6E-06	1,3E-06	2,1E-07
DA (cf) MJ	6,8E+00	6,4E+00	8,9E+00	6,9E+00
AG kg CO2 eq	4,2E-01	4,0E-01	5,7E-01	5,0E-01
DCO kg CFC-11 eq	3,8E-08	3,0E-08	4,1E-08	5,0E-08
TH kg 1,4-DB eq	2,5E-01	2,4E-01	2,8E-01	1,3E-01
EAD kg 1,4-DB eq	4,8E-01	4,6E-01	4,8E-01	9,7E-02
EAM kg 1,4-DB eq	2,3E+03	2,2E+03	2,4E+03	5,7E+02
ET kg 1,4-DB eq	7,7E-04	7,2E-04	8,4E-04	7,8E-04
OF kg C2H4 eq	1,1E-04	1,0E-04	1,5E-04	1,4E-04
A kg SO2 eq	2,3E-03	2,2E-03	3,4E-03	3,4E-03
E kg PO4--- eq	8,7E-04	8,2E-04	9,4E-04	7,6E-04

Legenda: DA = Depleção Abiótica; DA (cf) = Depleção Abiótica (combustíveis fosseis); AG = Aquecimento Global; DCO = Depleção da Camada de Ozono; TH = Toxicidade Humana; EAD = Eutrofização Água Doce; EAM = Eutrofização Água Marinha; ET = Eutrofização Terrestre; OF = Oxidação Fotoquímica; A = Acidificação; E = Eutrofização

Analisando a *impressão 3D de PET reciclado*, verifica-se que esta tem impactes muito reduzidos quando comparada com os outros processos nas categorias de depleção abiótica, toxicidade humana, ecotoxicidade de água doce e ecotoxicidade de água marinha. Estas diferenças devem-se ao facto de ter sido considerado que na impressão 3D de PET reciclado o processo é totalmente alimentado pelo processo de reciclagem do PET de garrafas. Pela negativa, *a impressão de PET reciclado* possui a maior depleção da

camada de ozono sendo que os principais contribuidores para esta categoria na etapa de lavagem, foram a utilização de um óleo de limpeza de travões e o tratamento de água. Na categoria de acidificação e oxidação fotoquímica verifica-se uma maior contribuição relativa deste processo originado pelo consumo energético associado, conseguindo na oxidação fotoquímica ter um impacte inferior ao da impressão 3D de PET comercial devido ao facto de não utilizar PET virgem.

Analisando agora a *impressão 3D de PET comercial*, é observável que apresenta os maiores impactes em maior parte das categorias, com exceção de depleção abiótica e depleção da camada de ozono. Estes valores são explicados pela produção do granulado de PET e secagem do mesmo em praticamente todas as categorias, com a exceção da ecotoxicidade de água fresca e ecotoxicidade de água marinha e eutrofização, onde a etapa de fim de vida foi o principal responsável.

Relativamente à *injeção por molde*, não apresenta a maior contribuição para nenhuma categoria de impacte, mas tem um dos maiores impactes na categoria de ecotoxicidade de água fresca devido à etapa de fim de vida, e tem um dos mais reduzido na categoria de acidificação, depleção abiótica de combustíveis fosseis e aquecimento global devido à contribuição negativa da etapa fim de vida.

Observando o *processo de termoformação*, é de notar que este tem o maior impacte na depleção abiótica devido à etapa de produção do granulado de PET e a termoformação propriamente dita. Também nas categorias de ecotoxicidade de água doce e ecotoxicidade de água marinha apresenta grandes impactes devido à etapa de EoL. Pela positiva verifica-se que o processo de termoformação tem os menores impactes na depleção abiótica de combustíveis fosseis, aquecimento global, depleção da camada de ozono, ecotoxicidade terrestre, oxidação fotoquímica, acidificação e eutrofização.

Embora se verifique que a produção por termoformação tem o impacte mais reduzido na maioria das categorias, é a produção por impressão 3D de RPET que tem os menores impactes. Estes menores impactes explicam-se, pois, em quase todos as categorias que a termoformação tem impactes mais baixo que a impressão 3D de RPET, a diferença não é considerável quando comparado com as categorias onde a impressão 3D de RPET tem os impactes mais baixos.

Comparando agora os dois processos equivalentes, a *impressão 3D de PET reciclado e impressão 3D de PET comercial*, é observável que a impressão 3D de PET reciclado tem um impacte ambiental inferior à impressão 3D de PET comercial. Isto é justificado pela fase de fim de vida da impressão 3D de PET reciclado ser a fase que produz o granulado para o processo. Já no caso da impressão 3D de PET comercial tem uma fase de fim de vida que provoca diversos impactes e acrescenta a esses impactes a produção do granulado.

Capítulo 5

Conclusões

Com vista à sustentabilidade dos processo e produtos, é necessário começar a olhar para a indústria de uma forma ecológica promovendo a sua circularidade. Para isso é necessário investigar os impactes da transformação da economia linear numa economia circular. Para mais, com a necessidade de evitar as emissões de plástico para o ambiente, nomeadamente, para os oceanos, e sendo o PET um dos principais plásticos nas embalagens, torna-se cada vez mais importante a procura de novos métodos de reciclar PET.

Neste estudo foi analisada a produção de uma peça por impressão 3D de PET reciclado, impressão 3D de PET comercial, injeção por molde e termoformação. Para tal foram consideradas as categorias de impacte de depleção abiótica, depleção abiótica de combustíveis fosseis, aquecimento global, depleção da camada de ozono, ecotoxicidade terrestre, toxicidade humana, ecotoxicidade de água doce, ecotoxicidade de água marinha, oxidação fotoquímica, acidificação e eutrofização.

A etapa Fim de vida foi uma das responsáveis pelo mau desempenho da injeção por molde, termoformação e impressão 3D com PET comercial na ecotoxicidade de água doce e ecotoxicidade de água marinha. Isto fez com que a impressão 3D de PET reciclado se destacasse pela positiva nesta categoria, uma vez que a sua etapa Fim de vida é o próprio processo de produção do granulado diminuindo assim os impactes.

Já a etapa de produção do granulado de PET foi responsável pela discrepância entre impressão 3D de PET reciclado e os outros processos na depleção abiótica, pois este processo não necessita da extração do granulado, sendo este produzido por reciclagem de garrafas PET.

Os processos que tiveram pior desempenho referentes à impressão 3D, quer de PET reciclado, quer de PET comercial, explicam-se pelo elevado consumo energético. Pois tendo a necessidade da produção do filamento por extrusão, impressão 3D e, no caso da

impressão 3D de PET reciclado, a trituração e lavagem, este consumo energético foi superior aos outros dois processos provocando piores resultados em diversas categorias tais como a aquecimento global, depleção da camada de ozono, ecotoxicidade terrestre, oxidação fotoquímica e acidificação.

Através do estudo efetuado, verificou-se que a utilização de PET reciclado apresenta benefícios em algumas categorias quando comparada com as outras formas de produção, nomeadamente na depleção abiótica, toxicidade humana, ecotoxicidade de água marinha e ecotoxicidade de água doce. Comparando com a produção por impressão 3D de PET comercial, a utilização de PET reciclado tem vantagens em todas as categorias com a exceção da depleção da camada de ozono onde os impactes são superiores e na acidificação onde os impactes são iguais. Tendo os processos de impressão 3D sido realizados à escala laboratorial, a comparação com os dois processos simulados (termoformação e injeção por molde) pode não ser a mais exata, pois aumentando a escala da impressão 3D para níveis industriais poderá diminuir os consumos energéticos, visto que os consumos por peça à escala industrial tendencialmente são mais reduzidos.

Capítulo 6

Propostas de trabalhos futuros

No seguimento do trabalho realizado no âmbito desta dissertação, apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros que poderão ter interesse na investigação quer no domínio da impressão 3D quer na área da reciclagem e valorização de resíduos de PET, nomeadamente provenientes de embalagens. Assim, propõe-se as seguintes estratégias de investigação:

- Verificar as propriedades físicas/mecânicas das peças produzidas de forma a compreender se existe a necessidade de aditivar o filamento produzido e em caso afirmativo considerar esses aditivos no estudo de ACV
- Recolher dados mais exatos e com os processos otimizados de forma a proceder a uma ACV conducente a resultados mais próximo da realidade. Por exemplo, os dados recolhidos pela base de dados Ecoinvent 3 nem sempre correspondem aos presentes na localidade onde ocorre o processo.
- Adicionar a fase de transporte de matérias-primas, pois o transporte numa produção de granulado reciclado tende a ser inferior ao transporte necessário para obter o granulado comercial.
- Realizar um estudo económico de forma a verificar a viabilidade dos processos produtivos e em que pontos é preferível otimizar na vertente económica e não só ambiental.

Referências Bibliográficas

3DPI"S. *The Free Beginner's Guide* [Online]. Available: https://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide#08-applications [Accessed 09/04 2018].

ADEL, M., ABDELAAL, O., GAD, A., NASR, A. B. & KHALIL, A. 2018. Polishing of fused deposition modeling products by hot air jet: Evaluation of surface roughness. *Journal of Materials Processing Technology,* 251**,** 73-82.

AL-SABAGH, A. M., YEHIA, F. Z., ESHAQ, G., RABIE, A. M. & ELMETWALLY, A. E. 2016. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. *Egyptian Journal of Petroleum,* 25**,** 53-64.

AL-SALEM, S. M., LETTIERI, P. & BAEYENS, J. 2010. The valorization of plastic solid waste (PSW) by primary to quaternary routes: From re-use to energy and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science,* 36**,** 103-129.

ARENA, U., MASTELLONE, M. L. & PERUGINI, F. 2003. Life Cycle assessment of a plastic packaging recycling system. *The International Journal of Life Cycle Assessment,* 8**,** 92.

ASG RECYCLING MACHINERY. Available: http://www.petbottlewashingline.com/pet-bottle-recycling/ [Accessed 03/04/2018].

ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS 2017. Plastics – the Facts 2017.

BARNES, P. & DAVIES, N. 5.6 Hardware and Software. *BIM in Principle and in Practice (2nd Edition).* ICE Publishing.

BASTIOLI, C. 2005. *Handbook of biodegradable polymers*, iSmithers Rapra Publishing.

BERMAN, B. 2012. 3-D printing: The new industrial revolution. *Business Horizons,* 55**,** 155-162.

BOSE, S., KE, D., SAHASRABUDHE, H. & BANDYOPADHYAY, A. 2018. Additive manufacturing of biomaterials. *Progress in Materials Science,* 93**,** 45-111.

BRANDAU, O. 2017. 6 - Fundamentals of the Blow Process. *Stretch Blow Molding (Third edition).* William Andrew Publishing.

CERDAS, F., JURASCHEK, M., THIEDE, S. & HERRMANN, C. 2017. Life Cycle Assessment of 3D Printed Products in a Distributed Manufacturing System. *Journal of Industrial Ecology,* 21**,** S80-S93.

CPMA, C. A. P. M. A.-. 2012. *http://cpmaindia.com/pet_about.php* [Online]. [Accessed].

EBNESAJJAD, S. & KHALADKAR, P. R. 10.4.6 Differential Scanning Calorimetry. *Fluoropolymer Applications in the Chemical Processing Industries - The Definitive User's Guide and Handbook (2nd Edition).* Elsevier.

ECOLOGY, C.-D. O. I. 2016. CML-IA Characterisation Factors.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. 2017. *Case Studies* [Online]. Available: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/case-studies [Accessed].

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION, W. E. F. M. C. 2016. The New Plastics Economy - Rethinking the future of plastics.

EPA 1991. Organic Chemical Process Industry AP42. Fifth ed.

EUROPEAN COMMISSION 2010. International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - Specific guide for Life Cycle Inventory data sets. *In:* SUSTAINABILITY, J. R. C.-I. F. E. A. (ed.) First ed. Luxembourg: Publications Office of the European Union.

EUROPEAN COMISSION 2018. Directive Of The European Parliment And Of The Council on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment. Brussels.

EUROSTAT. 2018. *Packaging waste by waste management operations and waste flow* [Online]. [Accessed].

FALUDI, J., BAYLEY, C., BHOGAL, S. & IRIBARNE, M. 2015a. Comparing Environmental Impacts of Additive Manufacturing vs. Traditional Machining via Life-Cycle Assessment. 21**,** 14-33.

FALUDI, J., HU, Z., ALRASHED, S., BRAUNHOLZ, C., KAUL, S. & KASSAYE, L. 2015b. Does Material Choice Drive Sustainability of 3D Printing?

FINNVEDEN, G., HAUSCHILD, M. Z., EKVALL, T., GUINÉE, J., HEIJUNGS, R., HELLWEG, S., KOEHLER, A., PENNINGTON, D. & SUH, S. 2009. Recent developments in Life Cycle Assessment. *Journal of Environmental Management,* 91**,** 1-21.

FOOLMAUN, R. & RAMJEAWON, T. 2008. Life Cycle Assessment (LCA) of PET bottles and comparative LCA of three disposal options in Mauritius. 2.

G. MEDINA, A. BOYANO, R. KAPS, J. ARENDORF, K. BOJCZUK, E. SIMS, R.MENKVELD, L.GOLSTEIJN & GAASBEEK, A. 2015. Revision of the European

Ecolabel Criteria for: Laundry detergents and industrial and institutional laundry detergents.

HUIJBREGTS, M. A. J., NORRIS, G., BRETZ, R., CIROTH, A., MAURICE, B., VON BAHR, B., WEIDEMA, B. & DE BEAUFORT, A. S. H. 2001. Framework for modelling data uncertainty in life cycle inventories. *The International Journal of Life Cycle Assessment,* 6**,** 127.

ICIS. 2007. *Polyethylene Terephthalate (PET) Production and Manufacturing Process* [Online]. Available: https://www.icis.com/resources/news/2007/11/06/9076427/polyethylene-terephthalate-pet-production-and-manufacturing-process/ [Accessed 23/05/2018].

ISO 14040 2006. *ISO 14040: Environmental management -- Life cycle assessment -- Principles and framework,* ISO.

ISO 14044 2006. *ISO 14044: Environmental Management - Life Cycle Assessment - Requirements and Guidelines,* ISO.

JAMIESON, C. 2018. *Bugatti has 3D-printed a brake caliper… from titanium* [Online]. Available: https://www.topgear.com/car-news/supercars/bugatti-has-3d-printed-brake-caliper-titanium [Accessed 11/04 2018].

KANG, D., AURAS, R. & SINGH, J. 2017. Life cycle assessment of non-alcoholic single-serve polyethylene terephthalate beverage bottles in the state of California. *Resources, Conservation and Recycling,* 116**,** 45-52.

KIETZMANN, J., PITT, L. & BERTHON, P. 2015. Disruptions, decisions, and destinations: Enter the age of 3-D printing and additive manufacturing. *Business Horizons,* 58**,** 209-215.

KUTZ, M. 2011. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*, William Andrew.

MCKEEN, L. W. 1.2.3.4.1 Mechanical Methods of Estimating Tg. *Effect of Temperature and Other Factors on Plastics and Elastomers (2nd Edition).* William Andrew Publishing/Plastics Design Library.

MRAZ, S. 2018. *The Medical Industry and 3D Printing: A Perfect Match* [Online]. [Accessed 11/04 2018].

NGO, T. D., KASHANI, A., IMBALZANO, G., NGUYEN, K. T. Q. & HUI, D. 2018. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering,* 143**,** 172-196.

PACKAGING EUROPE LTD. 2017. *PET PLASTIC BOTTLE CONSUMPTION SET TO GROW BY 3.9% OVER THE NEXT FIVE YEARS* [Online]. [Accessed].

PATTNI, V. 2018. *Porsche will 3D print spare parts for classic cars* [Online]. Available: https://www.topgear.com/car-news/classic/porsche-will-3d-print-spare-parts-classic-cars [Accessed].

PLASTIC INSIGHT. 2006. *Global Polyethylene Terephthalate (PET) Resin Market* [Online]. Available: https://www.plasticsinsight.com/global-pet-resin-market/ [Accessed].

PRAKASH, K. S., NANCHARAIH, T. & RAO, V. V. S. 2018. Additive Manufacturing Techniques in Manufacturing -An Overview. *Materials Today: Proceedings,* 5**,** 3873-3882.

RAGAERT, K., DELVA, L. & VAN GEEM, K. 2017. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management,* 69**,** 24-58.

REAP, J., ROMAN, F., DUNCAN, S. & BRAS, B. 2008a. A survey of unresolved problems in life cycle assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment,* 13**,** 374.

REAP, J., ROMAN, F., DUNCAN, S. & BRAS, B. 2008b. A survey of unresolved problems in life cycle assessment. *The International Journal of Life Cycle Assessment,* 13**,** 290.

ROBINSON PLC. 2018. *Extrusion blow moulding* [Online]. Available: http://robinsonpackaging.com/plastics/blow-moulding/ [Accessed].

SAIC & CURRAN, M. A. 2006. *Life-cycle assessment: principles and practice*, National Risk Management Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency Cincinnati, OH.

SINGH, J. & ORDOÑEZ, I. 2016. Resource recovery from post-consumer waste: important lessons for the upcoming circular economy. *Journal of Cleaner Production,* 134**,** 342-353.

SINGH, N., HUI, D., SINGH, R., AHUJA, I. P. S., FEO, L. & FRATERNALI, F. 2017. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering,* 115**,** 409-422.

THOMAS INDUSTRY. 2018. *Plastic Bottle Manufacturing* [Online]. Available: https://www.thomasnet.com/articles/materials-handling/plastic-bottle-manufacturing [Accessed].

UNIÃO EUROPEIA: COMISSÃO EUROPEIA 2015. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões (Fechar o ciclo – plano de ação da UE para a economia circular).

UNIÃO EUROPEIA: COMISSÃO EUROPEIA 2018. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões (Uma Estratégia Europeia para os Plásticos na Economia Circular).

VALENTINO, G. 2018. *Life cycle assessment of PET bottles : closed and open loop recycling in Denmark and Lombardy region.* Politecnico di Milano.

VERMA, R., VINODA, K. S., PAPIREDDY, M. & GOWDA, A. N. S. 2016. Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review. *Procedia Environmental Sciences,* 35**,** 701-708.

WAGNER JR, J. R., MOUNT III, E. M. & GILES JR, H. F. 2014. 1 - Extrusion Process. *Extrusion (Second Edition).* Oxford: William Andrew Publishing.

WANG, X., JIANG, M., ZHOU, Z., GOU, J. & HUI, D. 2017. 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. *Composites Part B: Engineering,* 110**,** 442-458.

WELLE, F. 2011. Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview. *Resources, Conservation and Recycling,* 55**,** 865-875.

WELLER, C., KLEER, R. & PILLER, F. T. 2015. Economic implications of 3D printing: Market structure models in light of additive manufacturing revisited. *International Journal of Production Economics,* 164**,** 43-56.

WILEY, V. C. H. 2016. Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes, 4 Volume Set. John Wiley & Sons.

WU, P., WANG, J. & WANG, X. 2016. A critical review of the use of 3-D printing in the construction industry. *Automation in Construction,* 68**,** 21-31.

ANEXOS

Anexo A – Esquema dos processos de produção da unidade funcional

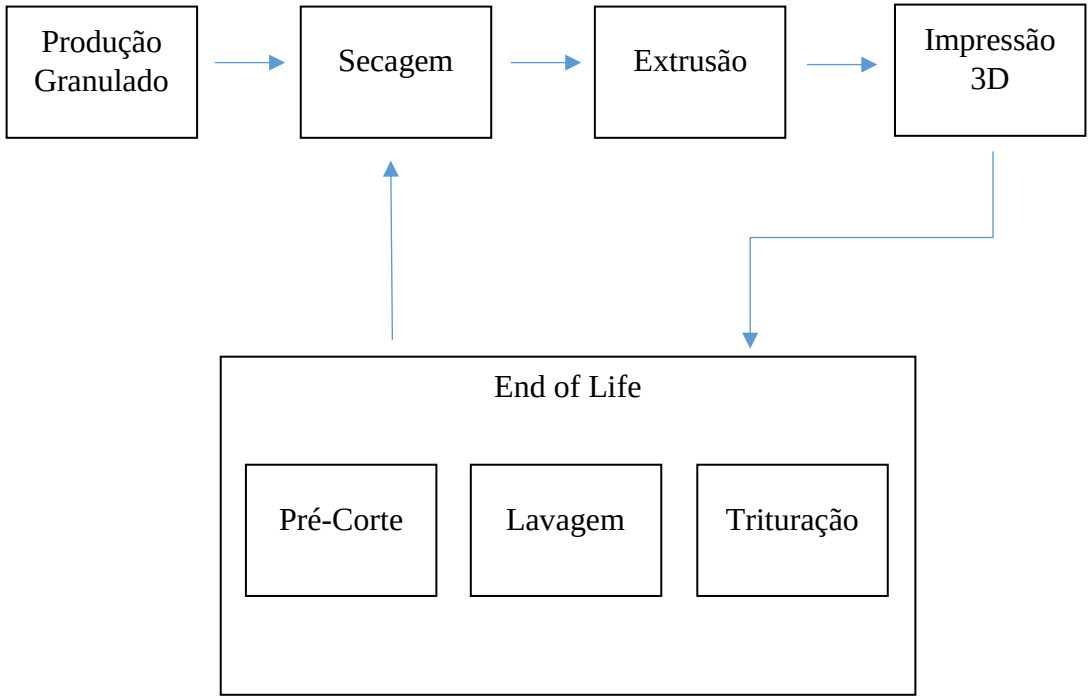


Figura A. 1- Esquema de produção da unidade funcional com PET reciclado

Anexo A – Esquema dos processos de produção da unidade funcional (cont.)

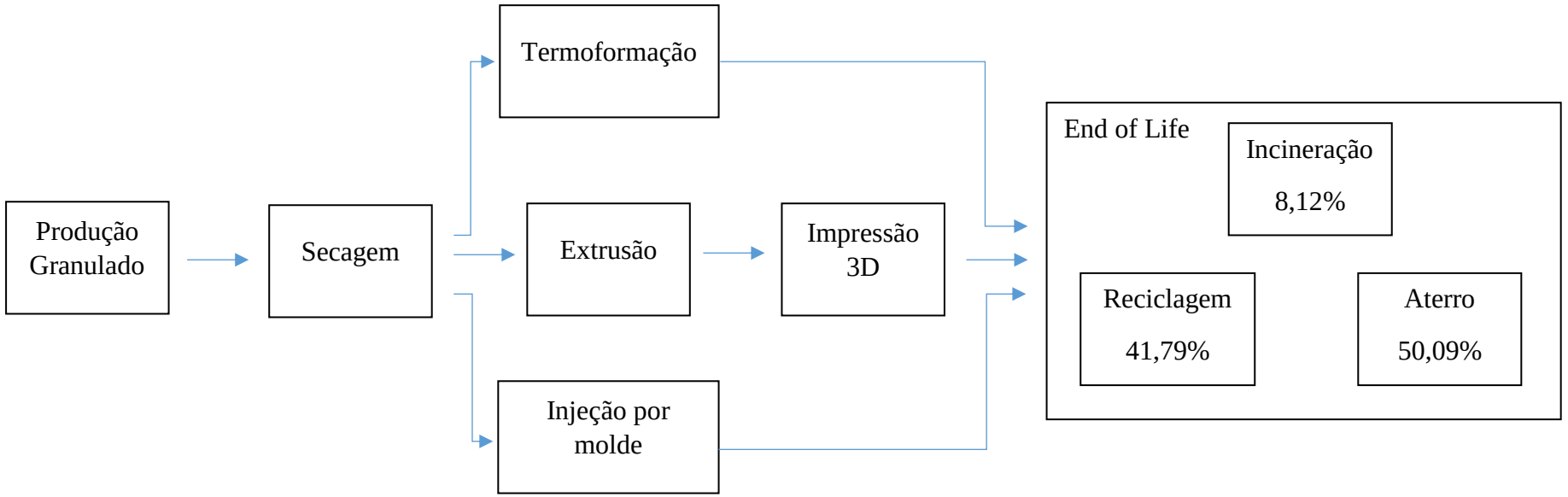


Figura A. 2 - Esquema de produção da unidade funcional com PET comercial

Anexo B – Desenho da peça

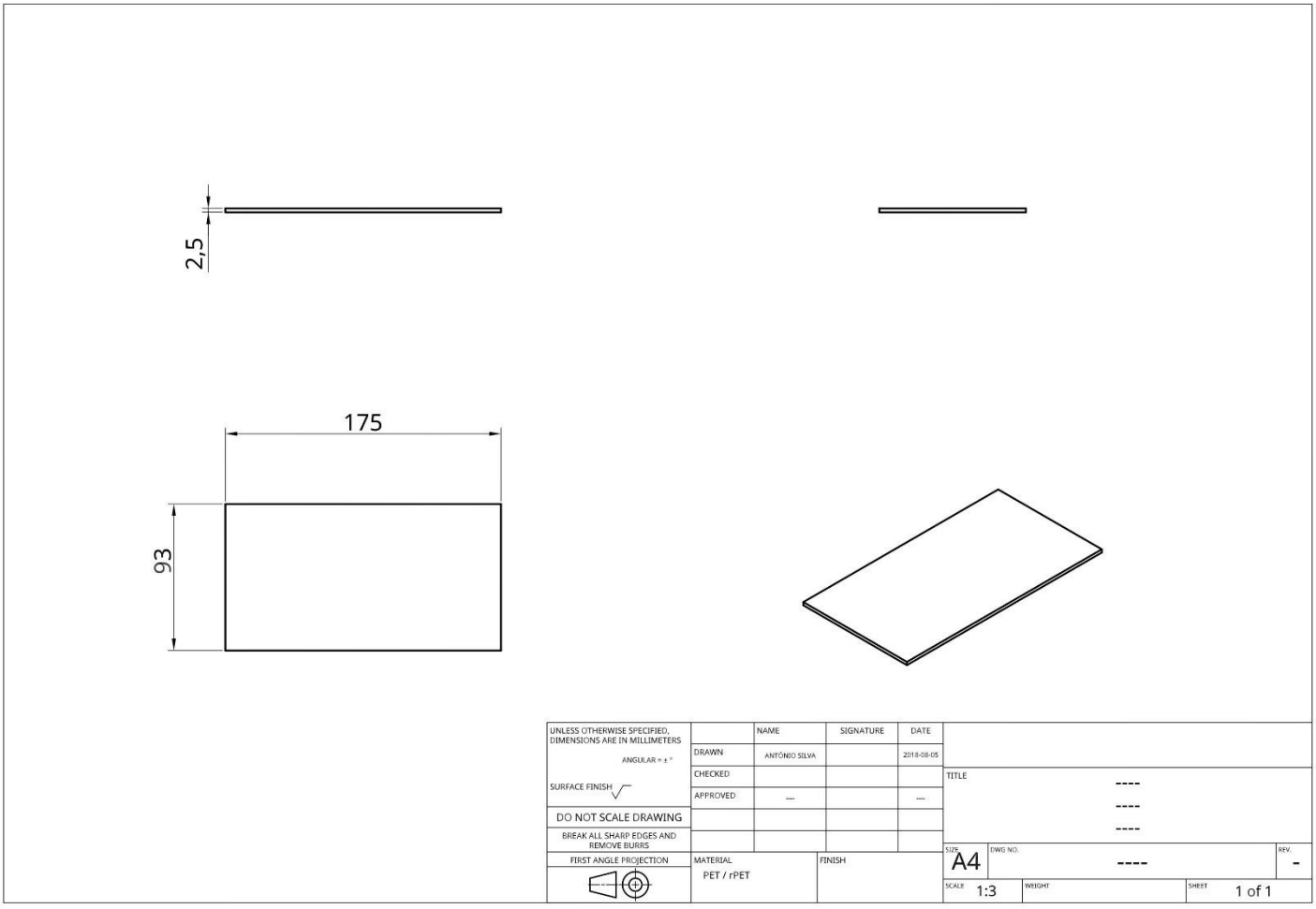


Figura B. 1 - Desenho da Unidade Funcional

Anexo C – Composição do detergente

Tabela C. 1 - Composição do detergente (dados do Ecoinvent)

Composto	Concentração (wt%)	Dados do Ecoinvent
Água	7,80	Water, completely softened, at plant/RER S
Carbonato de sódio	22,17	GLO: Sodium carbonate from NH3Ch production, at plant
Sulfato de sódio	19,89	Sodium sulphate, powder, production mix, at plant/RER S
Percarbonato de sódio	13,27	Sodium percarbonate, powder, at plant/RER S
sulfonatos de alquilbenzeno linear	8,69	Alkylbenzene, linear, at plant/RER S
Zeólito	7,04	Zeolite, powder, at plant/RER S
Silicato de sódio	4,71	Layered sodium silicate, SKS-6, powder, at plant/RER S
Bentonite	4,48	Bentonite, at processing/DE S
Alkylethoxusulphate	3,08	RER: fatty alcohol sulphate mix, at plant
Ácido acrílico de sódio	1,48	Empty process*
Carboximetilcelulose	1,23	Carboxymethyl cellulose, powder, at plant/RER S
Cítrico	0,99	Empty process*
Perfume	0,76	Empty process*
Polímero Policarboxilato	0,57	Polycarboxylates, 40 % active substance, at plant/RER S
Fosfonato	0,53	Empty process*
Enzimas	0,34	Empty process*
Cloreto de sódio	0,07	Sodium chloride, powder, at plant/RER S
Corante	0,01	Empty process*

*Processos não existentes na base de dados e como tal, não foram modelados na produção do detergente

Anexo D – Composição do spray utilizado na lavagem das garrafas PET

Tabela D. 1 - Composição do spray utilizado na lavagem (dados retirados da Datasheet)

Componente	**Quantidade**
Nafta	60-100%
Butano	5-10%
Isobutano	1-5%

Anexo E – Preparação PET reciclado

A reciclagem das garrafas PET dividiu-se em 5 etapas: pré-corte, lavagem, trituração, secagem e extrusão.

Na primeira etapa, foi realizado um pré-corte de forma a facilitar a lavagem das garrafas e aumentar a área superficial em contacto na lavagem. Este procedimento realizou-se com o auxílio de uma tesoura para diminuir o tamanho dos pedaços de PET, para o tamanho apresentado na *Figura E. 1*.



Figura E. 1- Garrafas PET após o pré-corte

De forma a eliminar a sujidade presente na garrafa e a cola utilizada para prender o filme das garrafas, procedeu-se à segunda etapa que correspondeu à lavagem. A etapa de lavagem começou com a utilização de um *spray* de limpeza de travão da marca Redex *Figura E. 2*. Este spray foi aplicado nas garrafas, deixando atuar durante aproximadamente 5 minutos, após este tempo as garrafas foram esfregadas com um esfregão e enxaguadas em água para tirar o que restava da cola dos filmes.



Figura E. 2 - Spray utilizado na limpeza da garrafa PET

Após lavagem com *spray*, foi realizada uma lavagem no programa 5 da máquina de lavar/secar roupa Indesit IWDC 6105, *Figura E. 3*, que dura 1:30h a 60ºC com a adição de 30g de detergente *Skip*. Posteriormente, o PET foi deixado a secar de um dia para o outro.



Figura E. 3 - Máquina Indesit IWDC 6105 onde foi realizada a lavagem das garrafas PET

Para que o PET possa ser introduzido na extrusora, foi necessário diminuir a granulometria do mesmo. Como tal, após a lavagem e secagem ao ar de um dia para o outro, iniciou-se a terceira etapa, a trituração. A trituração foi executada no moinho SHR3D IT da marca 3Devo *Figura E. 4*. Este moinho estava equipado com um granulador para uma primeira redução da granulometria, seguido de um triturador para obter a granulometria desejada e um crivo de 4mm de forma a apenas admitir no depósito, um material de granulometria uniforme *Figura E. 5*.



Figura E. 4 - Moinho SHR3D IT utilizado na trituração das garrafas PET



Figura E. 5 - PET após o processo de trituração

Devido ao PET ser um polímero higroscópico e a humidade causar elevados problemas na extrusão como, o surgimento de gases durante o processo que provocam irregularidades no filamento, foi necessária uma secagem prévia. Foi então realizada uma secagem a 140ºC com ventilação durante 4h no forno PYRO Clean da marca Thermoline, como apresentado na *Figura E. 6*.



Figura E. 6 – Forno PYRO Clean da marca Thermoline, onde foi realizada a secagem do PET

Por fim e de forma a produzir o filamento, foi executada a quinta e última etapa, a extrusão. Esta foi realizada na extrusora NEXT, Figura E. 7 fornecida pela empresa 3Devo.

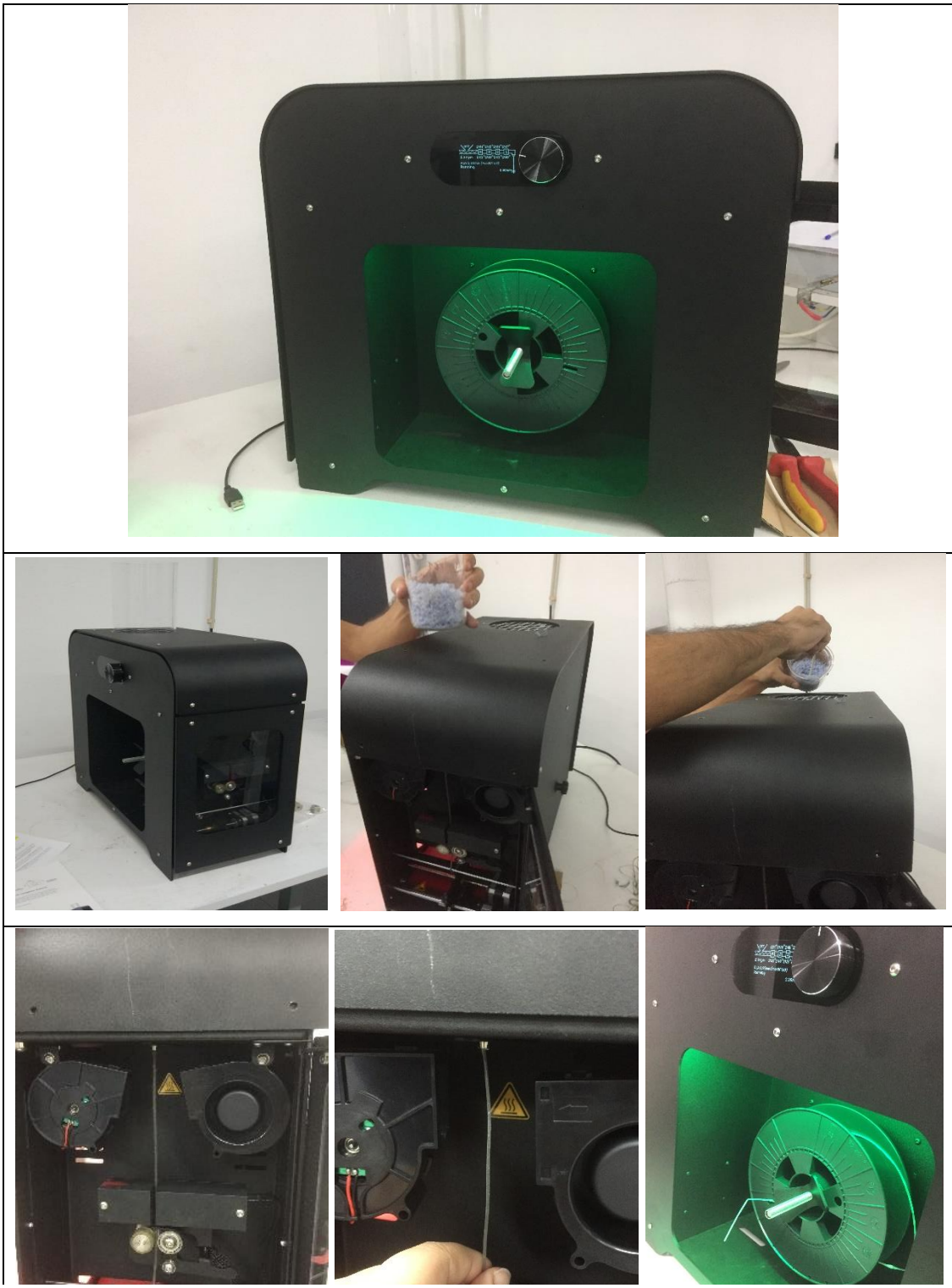


Figura E. 7 - Extrusora NEXT onde foi produzido o filamento de PET

Antes de se poder começar a extrusão é necessário a limpeza da extrusora. A limpeza da extrusora passa por uma purga, que não é mais do que a extrusão de aproximadamente 100 g de um material de limpeza, que pode ser HDPE ou um material fornecido pela empresa produtora da extrusora Devoclean Pro, sendo que no caso de se utilizar HDPE as temperaturas da extrusora devem variar entre 180º-280ºC. Após a limpeza estar completa, procedeu-se à programação da extrusora para a impressão de PET. Nesta extrusão não foi possível utilizar os valores recomendados pelo fornecedor, pois o PET tinha tendência a arrefecer na zona do bocal, por isso foi necessário adaptar os valores de temperaturas para ser possível a extrusão do filamento. Na *Tabela E. 1* estão apresentados os dados recomendados pelo fornecedor para extrusão de filamento de PET com 1,75mm de diâmetro e os valores utilizados, apresentados também na *Figura E. 8*..

Tabela E. 1 - Valores recomendados pelo fornecedor para a extrusão de PET com 1,75mm de diâmetro e valor utilizados para a extrusão

Definições (1,75mm)	Aquecedor 1		Aquecedor 2		Aquecedor 3		Aquecedor 4	
	R	U	R	U	R	U	R	U
Temperaturas	245	255	240	250	245	255	240	250
Rotações da extrusora (rpm)	5							
Velocidade das ventoinhas de arrefecimento do filamento	80%							

R – Recomendadas
U - Utilizadas

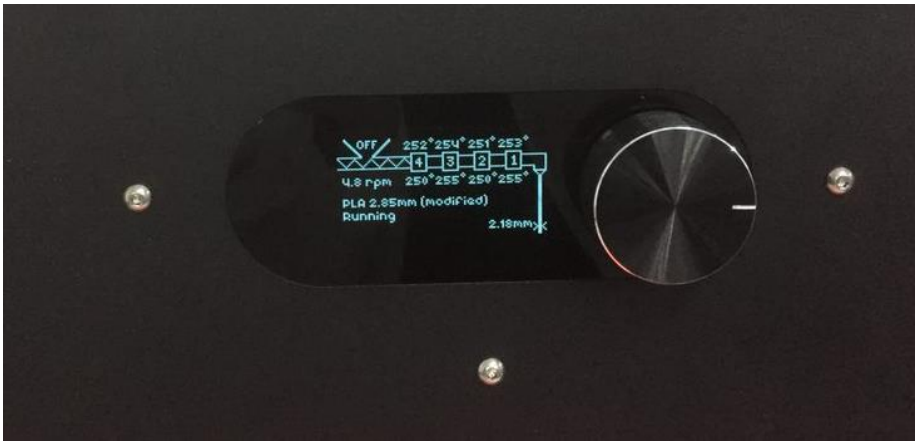


Figura E. 8 - Ecrã da extrusora onde é apresentado o perfil de temperatura na extrusora durante o processo de extrusão do PET granulado.

Após a extrusão do PET reciclado, procedeu-se então à impressão 3D das placas na impressora representada na Figura E. 9. Os parâmetros de impressão encontram-se listados na Tabela E. 2. Como exemplo, apresenta-se na Figura E. 10 a placa de PET comercial produzida.

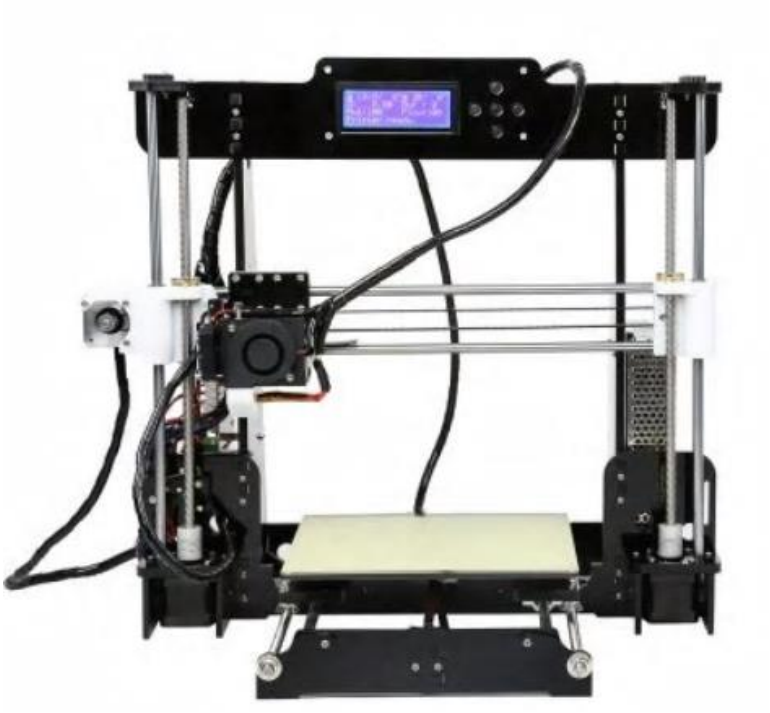


Figura E. 9 - Impressora 3D utilizada para a impressão das placas (Anet A8 Desktop 3D Printer)

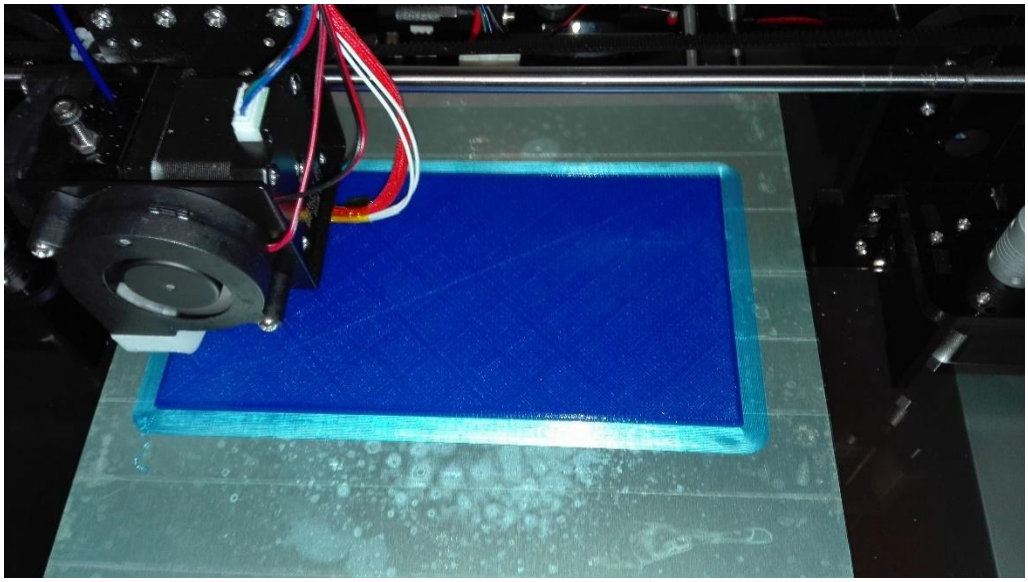


Figura E. 10 - Pormenor da impressão da placa de PET reciclado.

Tabela E. 2 - Parâmetros de impressão das placas de PET virgem e PET reciclado na impressora Anet A8 Desktop 3D Printer.

	Printing parameters	
	PET	rPET
Part Dimensions (mm)	175x93x2,5	175x93x2,5
Slice software	Ultimaker cura 3.4.1	Ultimaker cura 3.4.1
Quality	Draft	Draft
Layer Height (mm)	0,2	0,2
Infill Density (%)	90%	90%
Infill Pattern	Grid	Grid
Printing Temperature (ºC)	210	235
Build Plate Temperature (ºC)	70	70
Enable Print Cooling	yes	yes
Printing Time	05:14	05:14
Material (m)	26,76	26,76
Weight (g)	89	89
Printing Temperature (Ti)	29,2	35,6
Build Plate Temperature (Ti)	29,0	38,0
kWh	0,263	0,271
Time	05:27	05:26
Current W	5,0	4,8
Lo W	5,0	15,0
Hi W	188,0	188,0

Anexo F – Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Metodologia

DSC é uma técnica de análise térmica usada para medir as temperaturas e fluxos de energia relacionados com a transição de matérias em função do tempo e temperatura. Estes valores permitem obter informações sobre a transição de fases, temperatura de cristalização, ponto de fusão e temperatura de degradação, através das variações da capacidade térmica e variações que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos. (Ebnesajjad and Khaladkar)

Neste trabalho, o DSC foi elaborado de forma a verificar se garrafas de diferentes marcas tinham diferentes temperaturas de transição de fase e como forma de determinar a gama de temperatura de operação durante o processo de extrusão. Os ensaios de DSC foram executados no equipamento *Power Compensation Diamond DSC, Perkin Elmer com um Intracooler ILP*. Foi realizada uma análise a 3 garrafas de plástico de diferentes marcas, tendo sido elaborada uma réplica por amostra onde os porta-amostras eram cápsulas fechadas de alumínio cilíndricas com 50 µL de capacidade. Os ensaios foram realizados em atmosfera de azoto com um fluxo de 20mL/min e uma velocidade de varrimento de 10ºC/min.

O programa de temperaturas foi o seguinte:

1. 0 a 300 ºC: aquecimento a 10 ºC/min
2. 1 minuto a 300 ºC
3. 300 a 0 ºC: arrefecimento a 40 ºC/min
4. 1 minuto a 0 ºC
5. 0 a 300 ºC: aquecimento a 10 ºC/min

Resultados

Garrafa PET

No primeiro aquecimento da não foi possível detetar e determinar a temperatura de transição vítrea possivelmente devido às condições de processamento e armazenamento que podem afetar a temperatura de transição vítrea e a cristalinidade inicial do PET. Assim, o primeiro aquecimento serviu apenas para eliminar a história térmica da amostra.

No segundo aquecimento verificou-se o aparecimento de um pico exotérmico (para além da Tg e do pico endotérmico de fusão), possivelmente resultante da rápida velocidade usada no passo de arrefecimento (arrefecimento a 40 ° C/min) que não permitiu que a cristalização ocorresse totalmente durante essa etapa (processo chamado de *cold crystallization*).

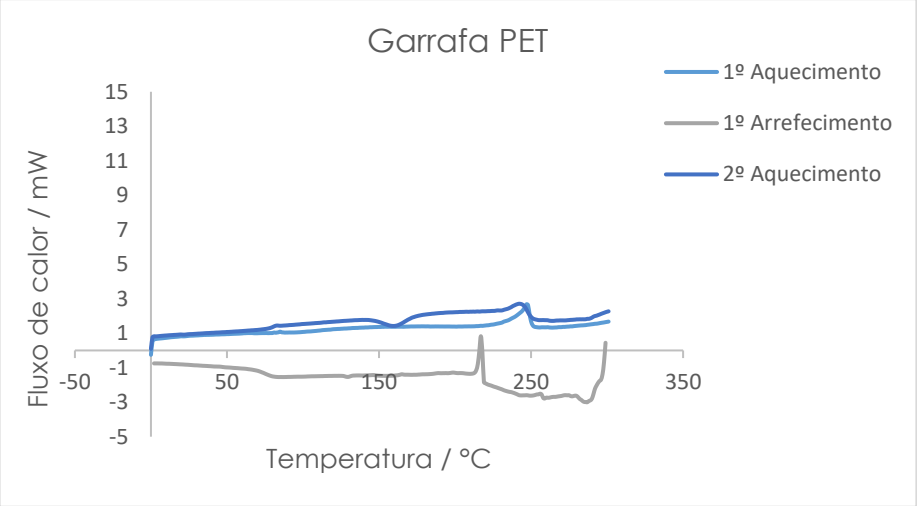


Figura F. 1 - Análise DSC da garrafa PET.

Outras marcas (Monchique, Vimeiro, Dia):

No primeiro aquecimento não foi possível detetar e determinar a temperatura de transição vítrea possivelmente devido às condições de processamento e armazenamento que podem afetar a temperatura de transição vítrea e a cristalinidade inicial do PET. Assim, o primeiro aquecimento serviu apenas para eliminar a história térmica da amostra.

Durante a etapa de arrefecimento apenas foi possível determinar a temperatura de transição vítrea, não sendo possível observar a ocorrência da cristalização.

No segundo aquecimento verificou-se o aparecimento de um pico exotérmico (para além da Tg e do pico endotérmico de fusão), possivelmente resultante da rápida velocidade usada no passo de arrefecimento (arrefecimento a 40 º C/min) que não permitiu que a cristalização ocorresse durante essa etapa (processo chamado de *cold crystallization*).

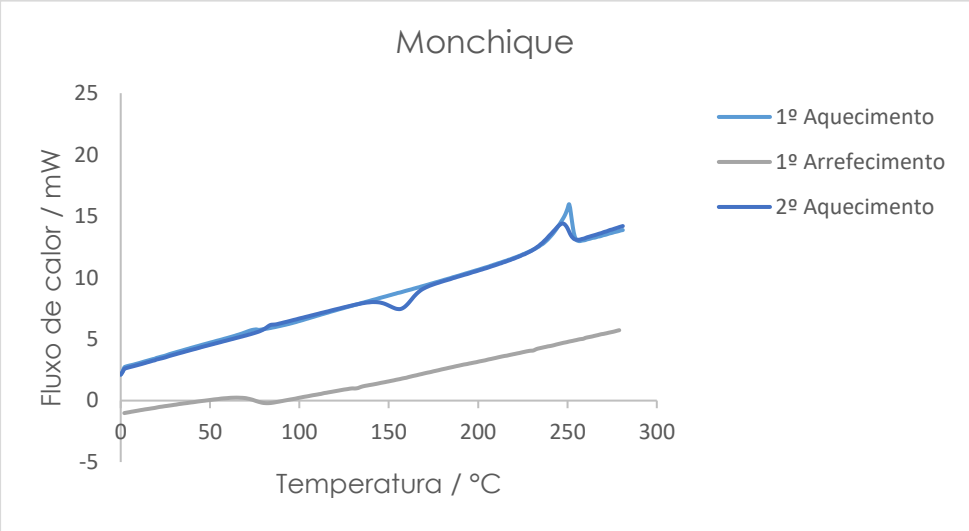


Figura F. 2 - Análise DSC da garrafa de água da marca de água Monchique.

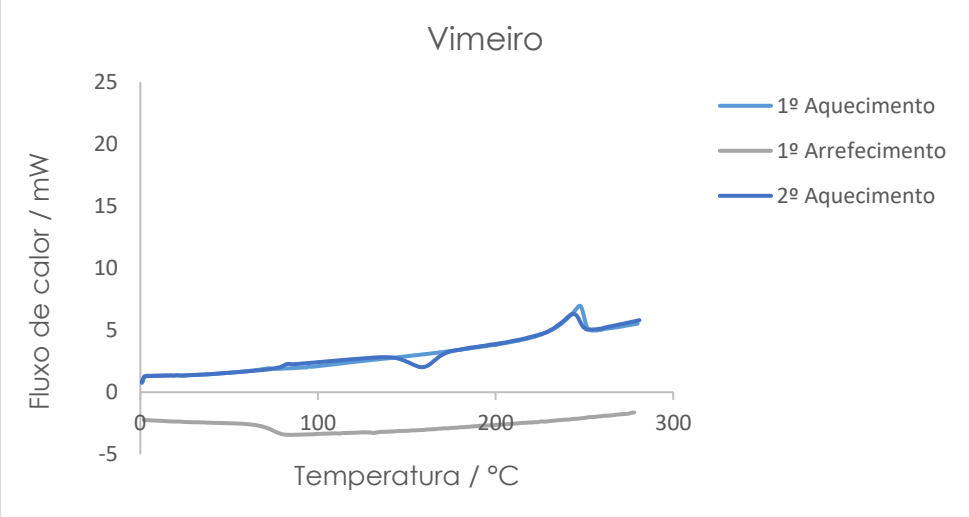


Figura F. 3 - Análise DSC da garrafa de água da marca Vimeiro.

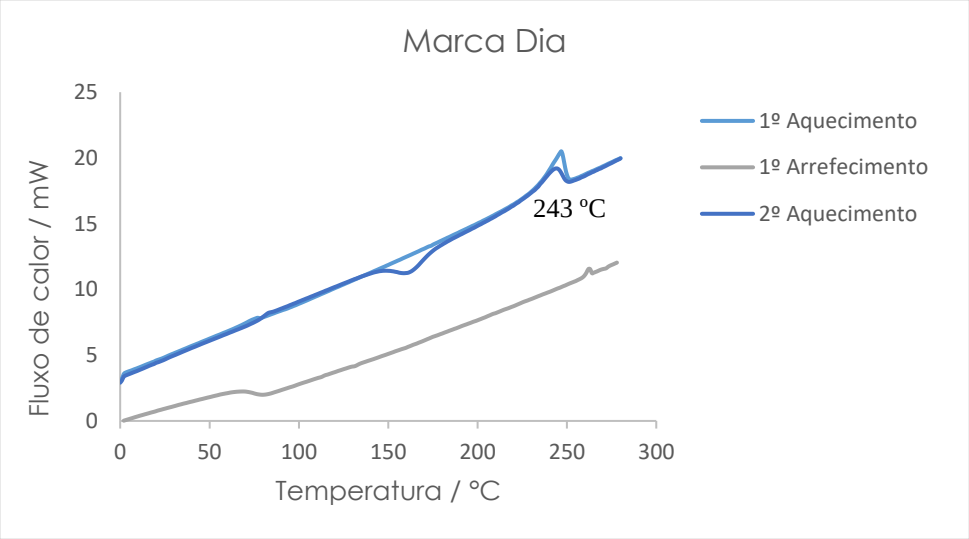


Figura F. 4 - Análise DSC da garrafa de água da marca Dia.

Na Tabela F. 1 são apresentados os picos de início de fusão, de pico de fusão, de fim de fusão e entalpia de fusão.

Tabela F. 1 - Temperaturas de início e fim dos picos de fusão, temperaturas de fusão e entalpia de fusão

Parâmetro	Monchique	Vimeiro	Marca Dia	Garrafa PET
1ºAquecimento	Pico 1	Pico 1	Pico 1	
T_{eih} (°C)	243	237	235	240
T_{ph} (°C)	251	247	244	248
T_{efh} (°C)	254	252	250	250
ΔH_h (J/g)	43.2	38.9	38.3	37.3
1ºArrefecimento	Pico 1	Pico 1	Pico 1	
T_{eic} (°C)	143	143	148	214
T_{pc} (°C)	157	160	162	217
T_{efc} (°C)	168	172	177	219
ΔH_c (J/g)	-31.2	-31.1	-28.1	4.6
2ºAquecimento	Pico 1	Pico 1	Pico 1	
T_{eih} (°C)	236	232	230	231
T_{ph} (°C)	**247**	**243**	**243**	**244**
T_{efh} (°C)	253	250	250	250
ΔH_h (J/g)	31.9	30.2	28.6	21.7

Legenda:

Parâmetro	Unidade	Definição
T_{eix}	˚C	Temperatura de onset de início de fusão, quando x=h, ou de cristalização, quando x=c
T_{px}	˚C	Temperatura do pico de fusão, quando x=h, ou de cristalização, quando x=c
T_{efx}	˚C	Temperatura de onset de fim de fusão, quando x=h, ou de cristalização, quando x=c
ΔH_x	J/g	Entalpia de fusão, quando x=h, ou de cristalização, quando x=c
T_{mg}	˚C	Temperatura de transição vítrea – método de cálculo: Half Cp extrapolated*

Já na *Tabela F. 2* apresenta-se as temperaturas da transição vítrea.

Tabela F. 2 - Temperaturas de transição vítrea

	Tg (°C)		
	1°aquecimento	Arrefecimento	2°aquecimento
Monchique	.	76	81
Vimeiro	.	73	79
Marca Dia	.	74	79
Garrafa PET	.	75	79

Anexo G – Determinação do Índice de Fluidez (MFI)

Metodologia

Esta técnica mede a capacidade de um polímero termoplástico fluir, tendo como unidades a massa de polímero que flui em 10 minutos (g/10min) através de um bocal com um determinado diâmetro, colocado a uma determinada distância e com a aplicação de um determinado peso, sendo que o método respeita a norma ISO 1133 e ASTM D1238. As condições aplicadas neste teste dependem do tipo de polímero, estando estas tabeladas (McKeen).

A medição do índice de fluidez (MFI) permite aferir a viscosidade que um polímero fundido apresenta, e como tal esta técnica poderá ser usada como forma de aferir a alteração de propriedades do polímero antes e após o processamento do material durante a extrusão. Esta determinação é efetuada através da extrusão do polímero num reómetro capilar, na extremidade do qual está montado um capilar de dimensões específicas. O reómetro é operado com pressão imposta, decorrente da aplicação de uma carga constante e bem definida no topo da coluna do fundido. De forma a garantir a integridade da amostra durante o ensaio, o tempo máximo recomendado de carregamento do material não deve exceder os 7 minutos, assim como 2 minutos de purga após o pré-aquecimento do material.

Os ensaios de determinação do índice de fluidez foram realizados de acordo com o método interno "Determinação do índice de fluidez de polímeros termoplásticos", otimizado com base da norma ASTM D1238: *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*.

Sendo uma análise a amostras de PET de garrafa, a temperatura selecionada foi de 260ºC, mantendo o pré-aquecimento de 120 segundos e o peso foi de 2,16 kg. A amostra foi previamente seca a 60ºC durante a noite e posteriormente seca a 120ºC durante 5 horas para remoção de humidade. A determinação do MFI foi efetuada utilizando o software CEASTview 5.94, Figura G. 1. Tendo em conta a quantidade de monofilamento de PET produzido pelo processo de extrusão, não foi possível realizar este ensaio para o material processado.



Figura G. 1 - Equipamento e software CEASTview 5.94 onde foi realizado a análise MFI

Resultados

O resultado obtido da amostra em estudo foi analisado através do software do equipamento (CEAST VIEW 5.94 4D). Esta inclui o índice de fluidez, em massa e volume, e a densidade do fundido para cada amostra analisada. Está também apresentada a massa do polímero fundido, medida imediatamente após o ensaio. Nos três ensaios realizados verificou-se que a amostra apresenta valores semelhantes entre si, sendo a média apresentada na Tabela G. 1.

Tabela G. 1 - Resultados da análise MFI

Amostra | Sample	T_{test} (°C)	*MFI* (g/10min)	*MVR* (cm^3/10min)	d_{melt} (g/cm^3)	m_{final} (g)
PET	260	31.45	30.48	1.032	2.2

Anexo H – Análise por Espetroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Metodologia

A técnica de espetroscopia de absorção no infravermelho foi utilizada para verificar a composição das amostras de PET das garrafas e investigar se o processamento por extrusão induz alguma degradação térmica no material. A espetroscopia de infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos nas moléculas, sendo que a vibração molecular ocorre como resultado da absorção de radiação IV (infravermelho). O espetro resultante representa a absorção e transmissão molecular, criando uma impressão digital molecular da amostra. De referir que a largura e a forma das bandas de absorção no infravermelho estão diretamente relacionadas com a forma como as moléculas relaxam a partir do estado vibracional excitado, após a absorção de radiação, e podem ser considerados como uma representação indireta das propriedades mecânicas do material.

Os espetros de FTIR dos materiais desenvolvidos nesta dissertação foram registados num espectrómetro Perkin, modelo Elmer Spectrum 100 (Figura H. 1), à temperatura ambiente, no intervalo de comprimentos de onda dos 650 aos 4000 nm, com uma resolução máxima de 4 cm-1 e um total de 16 varrimentos. Os dados obtidos foram comparados com a base de dados NICODOM (Nicodom IR Fibers. Copyright NICODOM 2007; Nicodom IR Polymers and Additives, 3954 spectra, Copyright Nicodom 201; www.ir-spectra.com) para identificação do grau de coincidência entre as amostras analisadas e amostras de referência. Os resultados obtidos para 3 tipos de amostras (“PET + triturado”, “PET - triturado” e “PET processado”) apresentam-se a seguir.



Figura H. 1 - Espetrómetro Elmer Spectrum 100 da Perkin, disponível nas instalações do CeNTI.

Resultados

A análise por espetroscopia FTIR confirmou a natureza química da amostra, maioritariamente PET. Com efeito, os espectros de FTIR da amostra de PET menos triturado (Figura H. 2) confirma a presença de um grupo carbonilo (C=O) em conjugação com o anel aromático aos 1714,20 cm-1. O segundo pico mais forte a 1241,51 cm-1 é devido ao estiramento assimétrico C-C-O envolvendo o carbono do anel aromático. As vibrações das ligações C-H do anel aromático são visíveis a 722,76 cm-1. O pico a 871,82 cm-1 corresponde à flexão da ligação C-H do anel aromático O alongamento assimétrico da ligação O-C-C aparece aos 1117,86 e 1017,38 cm-1. De registar ainda os picos a 2969,56 cm-1 (estiramento assimétrico C-H) 1505,66 cm-1 (estiramento C-C aromático) e 1453,19 cm-1 (flexão C-H). Os picos a 1409,01 cm-1 e 1339, 42 cm-1 correspondem à ligação C-H alcano. Os resultados obtidos para a amostra de PET mais triturado (Figura H. 3) são semelhantes, como esperado. Por outro lado, para a amostra de PET processado (Figura H. 4) verifica-se um ligeiro desvio do pico correspondente ao estiramento assimétrico C-C-O do carbono do anel aromático (de 1241,51 cm-1 para 1230,32 cm-1), que poderá justificar a variação do grau de coincidência entre amostras apresentado na Tabela H. 1. Esta ligeira deslocação do pico de absorção da ligação C-C-O do carbono do anel aromático pode indicar o princípio de degradação por efeito térmico do material PET durante o processo de extrusão, mas não se mostrou significativo no estudo efetuado. Contudo, os efeitos das condições de reprocessamento após vários ciclos de extrusão deverão ser considerados em estudos futuros.

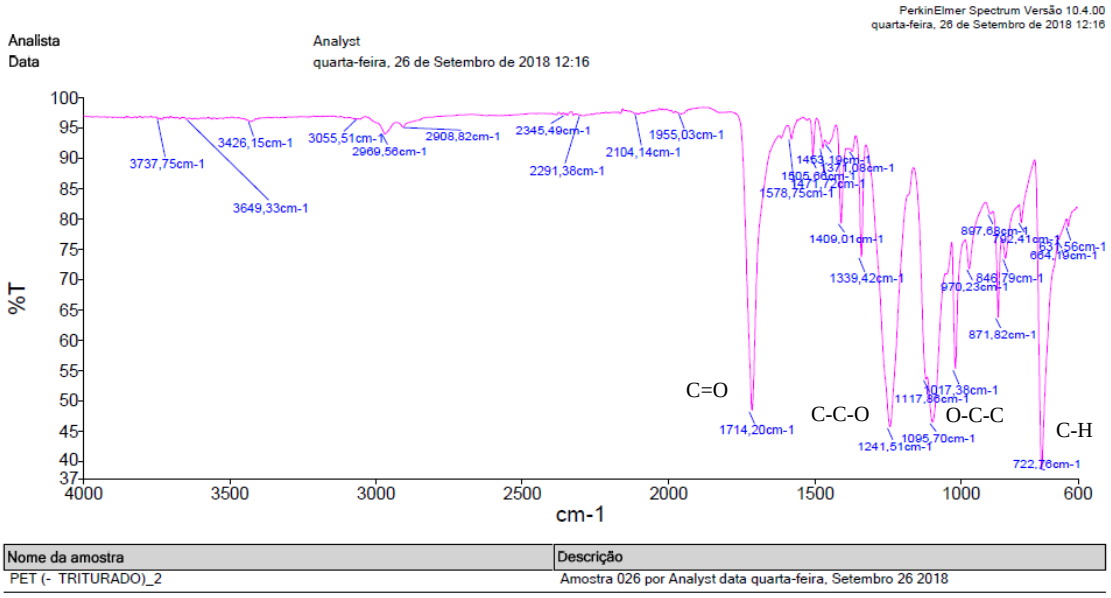


Figura H. 2 - Espetro FTIR para as amostras de PET de garrafa antes do processo de extrusão: "PET – triturado" (pedaços de PET com cerca de 4-5 mm).

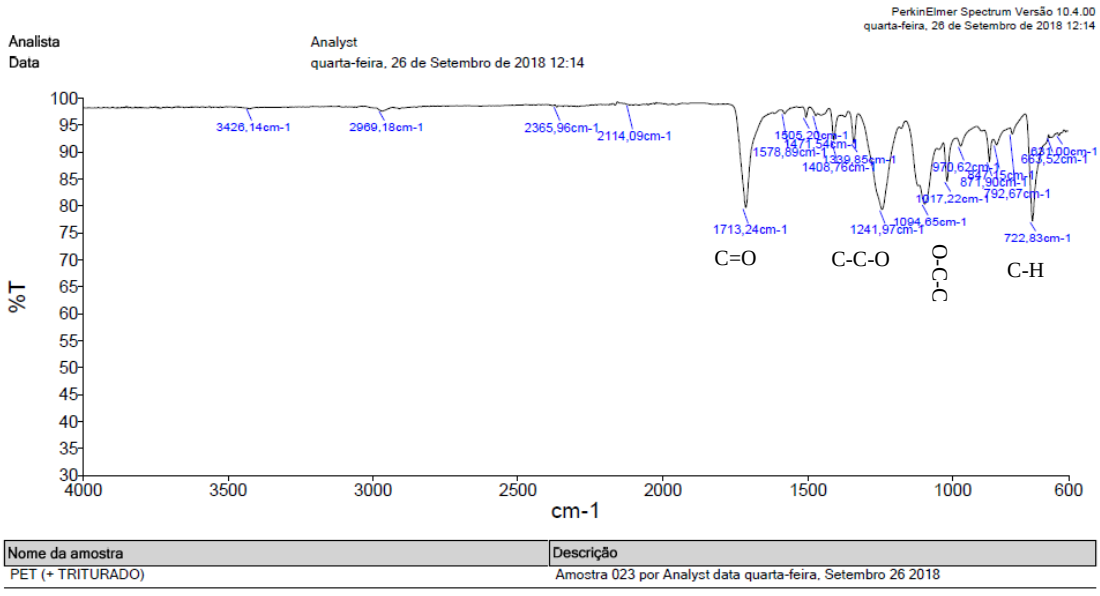


Figura H. 3 - Espetro FTIR para as amostras de PET de garrafa antes do processo de extrusão: "PET + triturado" (granulometria mais fina, pó)

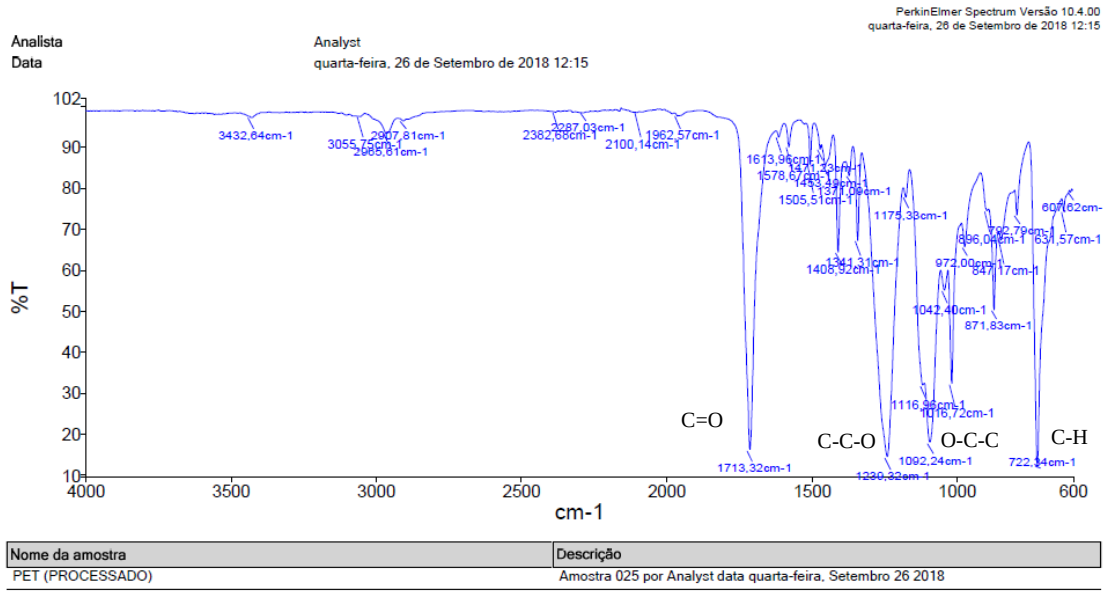


Figura H. 4 - Espetro FTIR para as amostras de PET de garrafa após o processo de extrusão: "PET processado" (amostra de monofilamento obtida no processo de extrusão)

Da análise da Tabela Tabela H. 1 e dos gráficos Figura H. 5 pode inferir-se que não existem diferenças significativas nos espetros das amostras com diferentes granulometrias, resultante do processo de trituração, uma vez que o grau de coincidência é de 99,1%. No entanto, ambas as amostras apresentam espetros ligeiramente do espetro da amostra de PET processada por extrusão. Assim, o espetro do monofilamento de PET, processado a uma temperatura próxima de 250 ºC, apresenta um grau de coincidência de 94,3% e 94,7% com os espetros de PET com maior e menor granulometria (antes do processo de extrusão), respetivamente. Esta variação do espetro FTIR não é muito significativa pelo que se pode concluir que o primeiro ciclo de processamento por extrusão, que antecede a etapa de impressão 3D, não provoca alterações importantes nas propriedades do material.

Tabela H. 1 - Grau de coincidência dos espetros das diferentes amostras de PET (triturado e monofilamento ("processado")).

Referência	Coincidência	Espetro
"PET - triturado"	99,1%	"PET + triturado"

	94,3%	“PET processado”
Referência	Coincidência	Espetro
“PET + triturado”	94,7%	“PET processado”

Nos gráficos seguintes comparam-se os espetros FTIR para as 3 amostras PET analisadas, onde se evidenciam os picos característicos do material e a semelhança entre estes, salientando-se um ligeiro desvio no pico característico da ligação C-C-O do carbono do anel aromático.

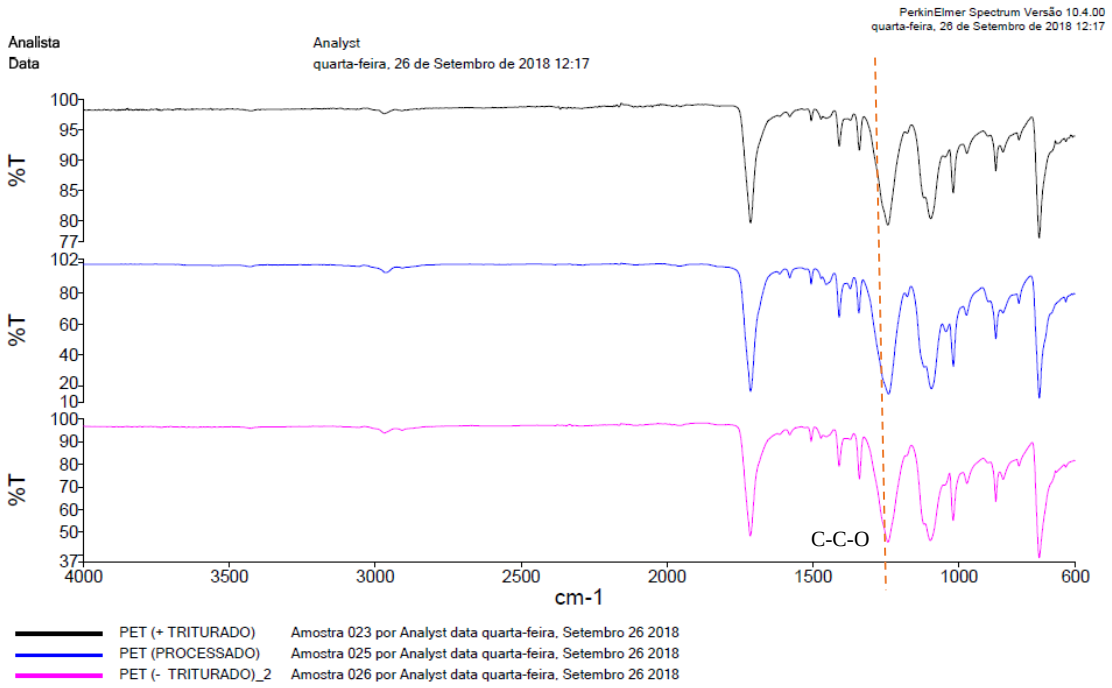


Figura H. 5 - Espetros FTIR para as amostras de PET de garrafa antes e após o processo de extrusão: “PET + triturado” (granulometria mais fina, pó), “PET – triturado” (pedaços de PET com cerca de 4-5 mm); “PET processado” (amostra de filamento obtida

Por fim, apresenta-se a comparação do espetro FTIR da amostra “PET + triturado” com amostras de referência da base de dados NICODOM. Da análise dos espetros das Figuras H. 5 a H. 7 e das tabelas correspondentes, pode concluir-se que as composições das amostras analisadas coincidem com a das amostras de referência (grau de coincidência superior a 99% para todas as amostras).

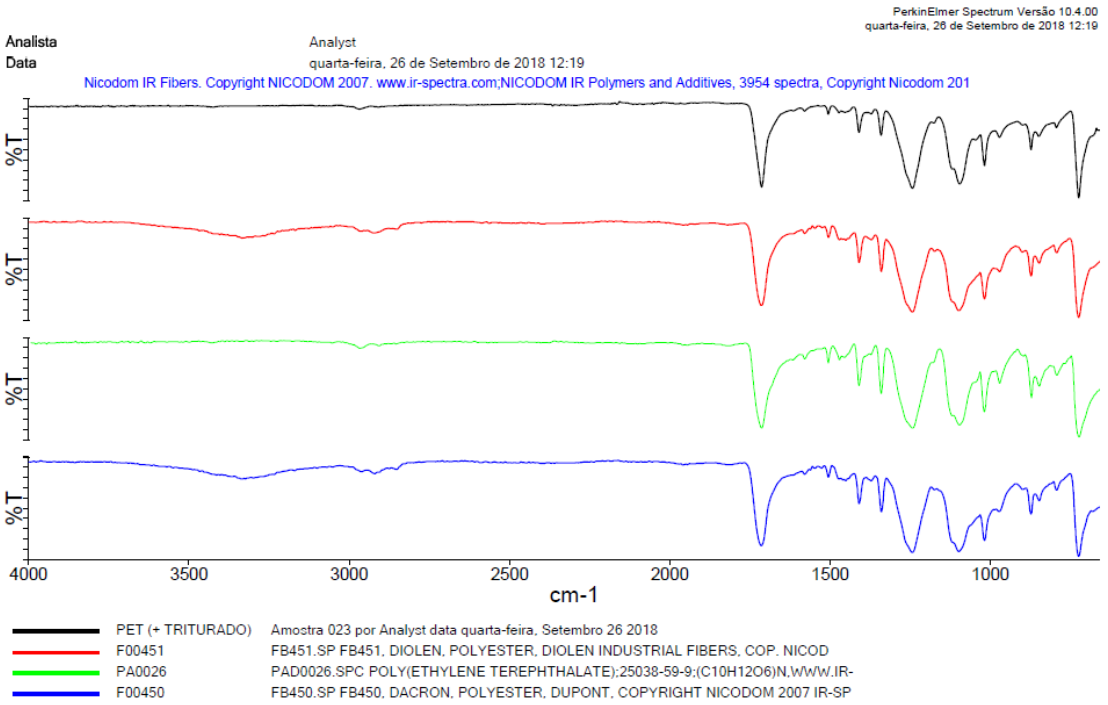


Figura H. 6 - Comparação do espetro FTIR para as amostras de “PET + triturado” com amostras de referência (base de dados NICODOM).

Tabela H. 2 - Grau de coincidência do espetro da amostra de "PET + triturado" com amostras de referência (base de dados NICODOM).

PerkinElmer Spectrum Versão 10.4.00
quarta-feira, 26 de Setembro de 2018 12:19

Espectros fonte		
Nome da amostra	Pesquisar melhores resultados	Pesquisar descrição dos melhores resultados
PET (+ TRITURADO)	PA0026	PAD0026.SPC POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE):25038-59-9;(C10H12O6) N,WWW.IR-

Referências pesquisadas					
Pesquisar pontuação	Pesquisar referência	Pesquisar descrição do espectro de referência	Pesquisar biblioteca	Search Library Path	Search Library Description
0,992675	PA0026	PAD0026.SPC POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE):25038 -59-9;(C10H12O6) N,WWW.IR-	NDPAD	C:\pel_data\libs\ndpad.dlb	
0,989357	F00451	FB451.SP FB451, DIOLEN, POLYESTER, DIOLEN INDUSTRIAL FIBERS, COP. NICOD	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,988355	F00450	FB450.SP FB450, DACRON, POLYESTER, DUPONT, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR-SP	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,98799	F00001	FB001.SP FB001, COMFORTREL, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICODOM 2007	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,98795	PA1516	PAD1516.SPC FABRIC POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE), NICODOM	NDPAD	C:\pel_data\libs\ndpad.dlb	
0,986845	A01602	SI2785.DX POLY (ETHYLENE GLYCOL TEREPHTHALATE)	POLYAM~1	C:\pel_data\libs\polyamb5 u.dlb	
0,986242	F00439	FB439.SP FB439, FILLWELL, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,984192	F00445	FB445.SP FB445, MICROLUX, POLYESTER, KOSA, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR-SP	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	

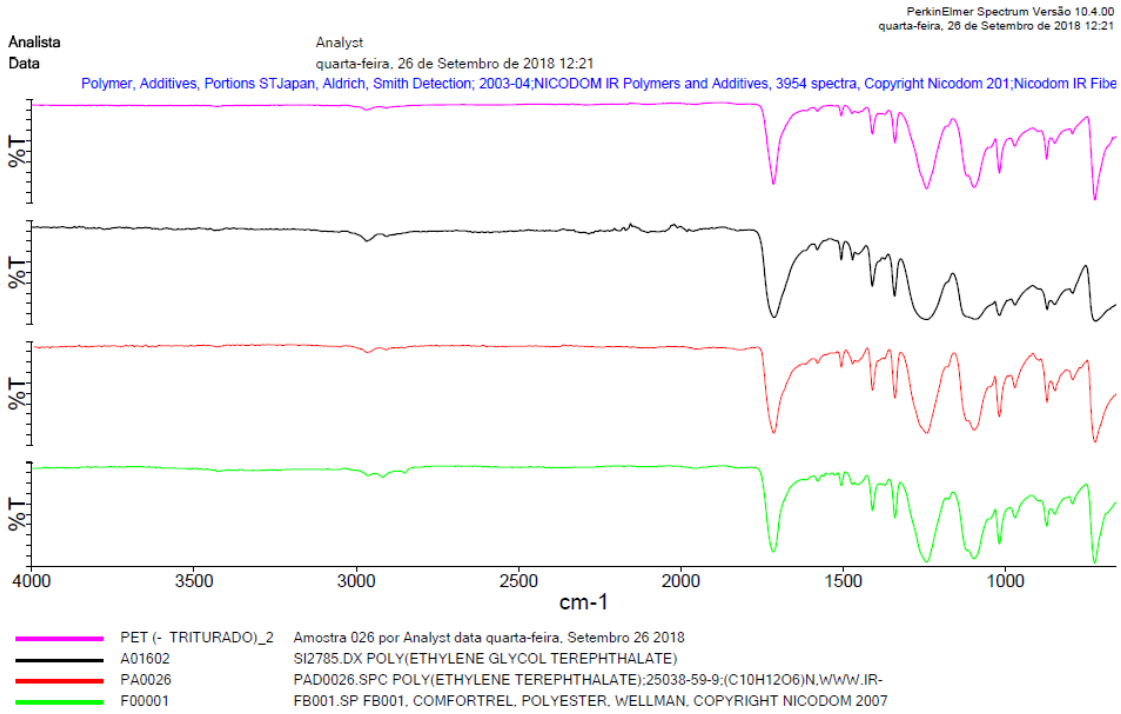


Figura H. 7 - Comparação do espetro FTIR para as amostras de “PET - triturado” com amostras de referência (base de dados NICODOM).

Tabela H. 3 - Grau de coincidência do espetro da amostra de "PET - triturado" com amostras de referência (base de dados NICODOM).

PerkinElmer Spectrum Versão 10.4.00
quarta-feira, 26 de Setembro de 2018 12:21

Espectros fonte		
Nome da amostra	Pesquisar melhores resultados	Pesquisar descrição dos melhores resultados
PET (- TRITURADO)_2	PA0026	PAD0026.SPC POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE):25038-59-9;(C10H12O6) N,WWW.IR-

Referências pesquisadas					
Pesquisar pontuação	Pesquisar referência	Pesquisar descrição do espectro de referência	Pesquisar biblioteca	Search Library Path	Search Library Description
0,993887	PA0026	PAD0026.SPC POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE):25038 -59-9;(C10H12O6) N,WWW.IR-	NDPAD	C:\pel_data\libs\ndpad.dlb	
0,988264	A01602	SI2785.DX POLY (ETHYLENE GLYCOL TEREPHTHALATE)	POLYAM~1	C:\pel_data\libs\polyamb5 u.dlb	
0,987113	F00001	FB001.SP FB001, COMFORTREL, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICODOM 2007	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,986616	PA1521	PAD1521.SPC FABRIC POLYESTER+LYCRA (9:1), NICODOM	NDPAD	C:\pel_data\libs\ndpad.dlb	
0,986287	PA1509	PAD1509.SPC COTTON+POLYESTER (65:35), NICODOM	NDPAD	C:\pel_data\libs\ndpad.dlb	
0,98497	F00451	FB451.SP FB451, DIOLEN, POLYESTER, DIOLEN INDUSTRIAL FIBERS, COP. NICOD	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,98485	F00450	FB450.SP FB450, DACRON, POLYESTER, DUPONT, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR-SP	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,984377	F00440	FB440.SP FB440, MICRODENIER SENSURA, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICO	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	

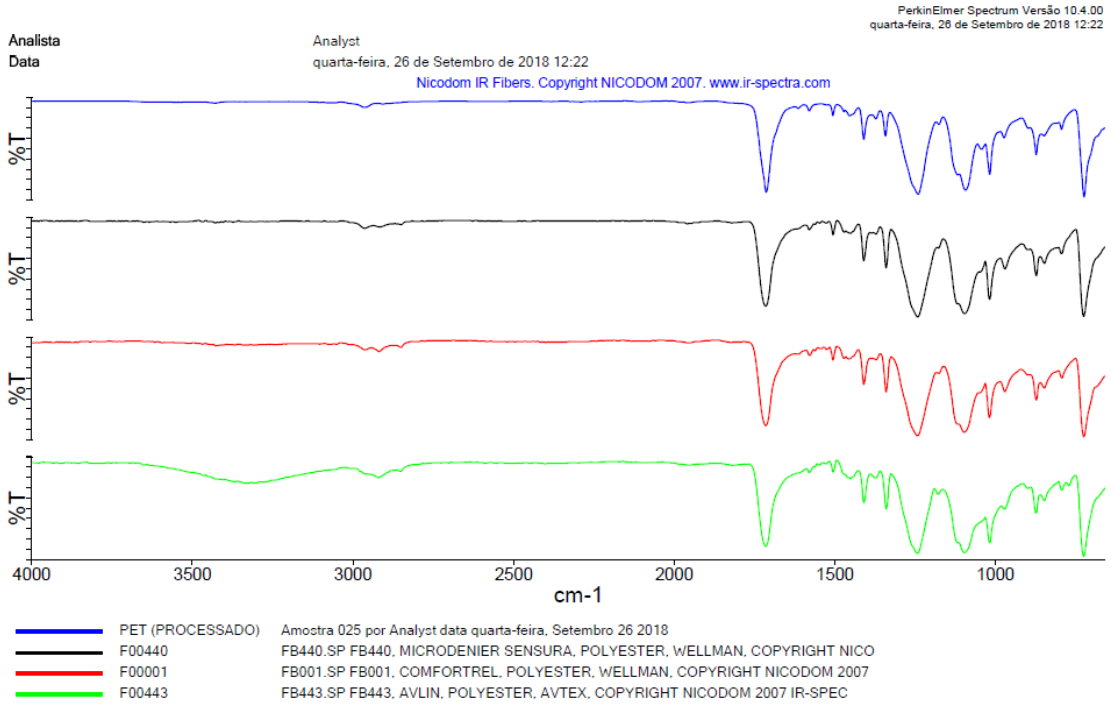


Figura H. 8 - Comparação do espetro FTIR para as amostras de "PET processado" com amostras de referência (base de dados NICODOM).

Tabela H. 4 - Grau de coincidência do espetro da amostra de "PET processado" com amostras de referência (base de dados NICODOM).

Espectros fonte		
Nome da amostra	Pesquisar melhores resultados	Pesquisar descrição dos melhores resultados
PET (PROCESSADO)	F00001	FB001.SP FB001, COMFORTREL, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICODOM 2007

PerkinElmer Spectrum Versão 10.4.00
quarta-feira, 26 de Setembro de 2018 12:22

Referências pesquisadas					
Pesquisar pontuação	Pesquisar referência	Pesquisar descrição do espectro de referência	Pesquisar biblioteca	Search Library Path	Search Library Description
0,984884	F00001	FB001.SP FB001, COMFORTREL, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICODOM 2007	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,983731	F00443	FB443.SP FB443, AVLIN, POLYESTER, AVTEX, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR-SPEC	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,982823	F00440	FB440.SP FB440, MICRODENIER SENSURA, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICO	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,981751	F00450	FB450.SP FB450, DACRON, POLYESTER, DUPONT, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR-SP	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,981355	F00451	FB451.SP FB451, DIOLEN, POLYESTER, DIOLEN INDUSTRIAL FIBERS, COP. NICOD	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,979894	F00439	FB439.SP FB439, FILLWELL, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,977927	F00323	FB323.SP FB323, WELLENE, POLYESTER, WELLMAN, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR-	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,977764	F00445	FB445.SP FB445, MICROLUX, POLYESTER, KOSA, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR-SP	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	
0,977675	F00392	FB392.SP FB392, AVORA FR, POLYESTER, KOSA, COPYRIGHT NICODOM 2007 IR-SP	NDFIBS	C:\pel_data\libs\ndfibs.dlb	