

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolver soluções para a remoção total ou parcial de odores de revestimentos para o interior automóvel

Dissertação de Mestrado

de

João Moreira Diz

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG / Grupo de Investigação Explorativa



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Orientador na TMG: Doutora Catarina Dias



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2018

“O valor das coisas
Não está no tempo
Que elas duram,
Mas na intensidade
Com que acontecem.
Por isso existem
Momentos inesquecíveis
Coisas inexplicáveis e
Pessoas incomparáveis.”

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Primeiramente um agradecimento a todos aqueles que contribuíram para a realização desta dissertação e que apoiaram mesmo nos momentos mais difíceis.

À Catarina Dias por todo o apoio e orientação que me deu ao longo deste percurso.

Ao professor Adélio Mendes pela paciência e disponibilidade imensurável e por sempre acreditar neste projeto mesmo quando eu não acreditei.

Ao professor Joaquim Faria por todo o apoio na fase inicial desta dissertação.

Ao grande Luís Carlos por ter sempre uma resposta para todos os desafios e estar sempre lá para os bons e maus momentos. Um brinde a ti!

A toda a equipa do LEPABE que sempre se mostrou disponível com um especial agradecimento ao Frederico Relvas e Samuel Queirós por toda a amizade e tempo disponibilizado.

À Carolina Silva, que só vai embora depois de ver terminado o processo Estagiário - engenheiro, por toda a paciência, acompanhamento e partilha de conhecimento.

À Mariana Marques por estar sempre presente e conseguir ter sempre tempo para me ajudar durante este percurso.

À Vera Mendes por toda a preocupação mostrada ao longo deste trabalho. Obrigado por toda a ajuda!

Ao Alfredo Araújo por ser sempre o primeiro a dar apoio e incentivo, obrigado!

À Ana, à Helena e em especial à Fátima Pinheiro, as três pessoas que mais companhia me fizeram e que permitiram que esta experiência se tornasse incrível.

Um agradecimento especial à Ana e à Glória, as duas pessoas que mais contribuíram para que todo este trabalho fosse possível.

Por fim, um grande obrigado a todos os colaboradores da TMG Automotive, em especial a toda a gente que me acompanha do Porto todos os dias, por terem recebido tão bem e por todo o apoio dado ao Estagiário.

O mais sincero obrigado a todos!

Resumo

O 'cheiro a carro novo' apresenta um desafio ao mercado automóvel. O crescimento da TMG Automotive encontra um obstáculo no que diz respeito ao odor no interior do automóvel proveniente da pele artificial. Este problema assume proporções elevadas na China, onde é um motivo frequente de reclamação por parte dos compradores. Num estudo interno foi determinado que os compostos que dão origem a este odor característico são 3 cetonas.

Esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de soluções que permitam a redução ou eliminação desse mesmo odor. A classificação do odor é dada pelo método VDA 270 C-3 que estabelece uma escala entre 1 (odor imperceptível) e 6 (odor insuportável). O estudo foi iniciado através do recurso a zeólitos (Zeólito A e Zeólito B). O objetivo consistia em que estes zeólitos adsorvessem as cetonas levando a uma eliminação do odor. Foram realizadas isotérmicas de adsorção de modo a determinar qual o zeólito adequado e a quantidade a ser usada. O Zeólito A apresentou a capacidade de adsorção mais elevada ($1,57 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) e seria necessário a presença de 0,03 g de zeólito para permitir a adsorção das cetonas mencionadas. O Zeólito A foi então implementado na laca numa quantidade de 5 % (fração mássica) e aplicado em artigo. No entanto, com a passagem do tempo a adsorção vai ocorrendo, mas com o aumento da temperatura ocorre a dessorção o que provoca um aumento na intensidade do odor. Outra abordagem passou pelo uso de uma carga lamelar com o intuito de diminuir a difusão destas moléculas, limitando a sua libertação para o exterior. Deste modo mica foi introduzida no artigo na mesma concentração mássica que a carga normalmente usada e, para estas experiências removida da formulação do artigo. Foram ainda realizados mais três ensaios em que a quantidade de mica foi aumentada em 3 %, 8 % e 23 %. Estes artigos foram posteriormente comparados ao artigo de referência. Este ensaio não permitiu a obtenção de resultados conclusivos, sendo necessário um estudo mais aprofundado nesta solução. Por fim, foi analisado o efeito da convecção forçada combinada com o aumento da temperatura. Este ensaio foi efetuado a diferentes temperaturas (80 °C e 100 °C) com diferentes tempos de residência na estufa (2, 4, 10, 30, 60, 120, 360 e 1440 minutos). Foram realizados ensaios a 120 °C com um tempo de residência máximo de 60 minutos. Este método permitiu uma redução eficaz do odor, sendo necessária a realização de mais ensaios para comprovar os resultados obtidos.

Este trabalho permitiu refutar o uso de adsorventes, implementados no artigo, para a eliminação do odor e permitiu validar o recurso à convecção forçada combinada com o aumento da temperatura como método mais adequado. Este método apresenta-se como o mais eficaz para a redução do odor, tendo apresentado diminuições de intensidade do odor superiores a 1 valor.

Palavras Chave (Tema):

Cheiro a carro novo; Odor; Cargas Lamelares; Zeólitos

Abstract

The new car smell presents a challenge to the automotive industry. The growth of TMG Automotive finds an obstacle due to the smell from the artificial leather from the car interior. This problem assumes bigger proportions in China where it represents a frequent complaint by the buyers. In an internal study it was found the three major compounds that are responsible for this new car smell. These compounds are three ketones.

The present work has as objective the development of solutions that reduce or eliminate this smell. The odour is qualified as it states in method VDA 270 C-3 which says that it should be classified between 1 (imperceptible) and 6 (unbearable). The first step of this work was the study of zeolites (Zeólito A and Zeólito B). The main goal consisted on the adsorption of these three ketones by the zeolites leading to an elimination of the odour. Adsorption isothermals were made to determine which zeolite has the higher adsorption capacity and to estimate the amount that should be used. Zeólito A showed the highest adsorption capacity ($1,57 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and it would take 0,03 g of this compound to be able to adsorb the mentioned ketones. After this the Zeólito A was added to the lacquer on a quantity of 5 %wt and applied on a TMG's product. However, as the time passes, these ketones will be adsorbed and with the increase of temperature desorption will occur and the smell will intensify. Another study was made where it was used a lamellar filler with the objective of reducing the diffusion of gases, preventing their release to the atmosphere. For this mica was incorporated in the article in the same mass concentration of the standard filler used in TMG, and for these experiments removed from the formulation. Three more trials were conducted in which the mass of mica was increased on 3%, 8 % and 23%. All these products were compared to the reference TMG product. Although this trial presented a good theoretical solution, the results obtained weren't conclusive meaning that more research is needed regarding this technique. Another approach consisted on the study of the effect of forced convection in addition to temperature increase on the smell of the product. These trials were taken at different temperatures (80 °C and 100 °C) where the effect of time was analysed (2, 4, 10, 30, 60, 120, 360 and 1440 minutes). Trials at 120 °C were also conducted with a maximum residence time of 60 minutes. This method allowed an effective odour reduction, however more trials are needed in order to verify the obtained results.

This study allowed to refute the use of zeolites, implemented in the article, with the goal to reduce the odour and to validate the use of forced convection in addition to temperature increase as the most adequate method. This last method exhibited the best results to odour reduction having obtained odour reductions over 1 value.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

(João Moreira Diz)

Índice

Índice	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	iv
Notação e Glossário	v
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Apresentação da Empresa	2
1.3 Contributos do Trabalho	2
1.4 Organização da Tese	3
2 Estado da Arte	5
2.1 Uso de adsorventes	5
2.2 Introdução de cargas lamelares	7
2.3 Remoção de COVs por tratamento térmico	9
2.4 Produtos e Processo Produtivo da TMG Automotive	10
2.5 Estado da arte da remoção de odores de artigos na TMG Automotive	12
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Método VDA 270 (Classificação do odor)	15
3.2 Caracterização dos adsorventes para captação de odores	16
3.3 Introdução de zeólitos na laca	16
3.4 Introdução de cargas lamelares nos artigos	19
3.5 Remoção de COVs por tratamento térmico dos artigos	21
4 Resultados e Discussão	23
4.1 Caracterização dos adsorventes para captação de odores	23
4.2 Introdução do zeólito na laca	26
4.3 Introdução de cargas lamelares nos artigos	31
4.4 Remoção de COVs por tratamento térmico dos artigos	31
4.4.1 Efeito da convecção forçada e aumento de temperatura	32

4.4.2	Convecção forçada.....	35
5	Conclusões.....	37
6	Avaliação do trabalho realizado.....	39
6.1	Objetivos Realizados	39
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	39
6.3	Apreciação Final.....	40
	Referências.....	41
Anexo 1	Isotérmicas de adsorção - Modelos Matemáticos.....	45

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Comparação do percurso difusional percorrido pelo gás no material polimérico (a) com o percurso difusional percorrido no material polimérico com cargas lamelares na sua constituição (b)...</i>	8
<i>Figura 2 - Representação de diferentes orientações da carga lamelar na matriz polimérica.....</i>	8
<i>Figura 3 - Constituição do material.</i>	10
<i>Figura 4 - Etapa recobrimento - Blade coating method (adaptado de Cad Crowd, 2017).....</i>	11
<i>Figura 5 - Esquema representativo da distinção entre emissões e odores.....</i>	13
<i>Figura 6 - Equipamento usado para a lacagem dos artigos.....</i>	17
<i>Figura 7 - Fotografia da vareta usada na lacagem dos artigos.</i>	17
<i>Figura 8 - Aplicação da laca no artigo.</i>	18
<i>Figura 9 - Espalhamento da laca com o auxílio da vareta.</i>	18
<i>Figura 10 - Ford Cup</i>	19
<i>Figura 11 - Brilhómetro BYK micro-glass 60° - s</i>	19
<i>Figura 12 - Processo de recobrimento a nível laboratorial.....</i>	20
<i>Figura 13 - Isotérmicas de adsorção de MEK no Zeólito A a 80 °C.</i>	24
<i>Figura 14 - Isotérmica de adsorção de MEK no Zeólito B a 80 °C.....</i>	24
<i>Figura 15 - Isotérmica de adsorção de Acetona vs. Isotérmica de adsorção de MEK no Zeólito A a 80 °C</i>	25
<i>Figura 16 - Fotografia das lacas solvente produzidas em laboratório com incorporação de zeólitos. É visível o escurecimento da laca com o aumento de concentração.</i>	27
<i>Figura 17 - Resultados obtidos pelo método VDA 270 C-3 para o Produto A exposto a 80 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,33).</i>	32
<i>Figura 18 - Resultados obtidos pelo método VDA 270 C-3 para o Produto A exposto a 100 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,51).</i>	32
<i>Figura 19 - Resultados obtidos pelo método VDA 270 C-3 para o Produto A exposto a 120 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,49).</i>	33
<i>Figura 20 - Tendência obtida para o Produto A exposto a 80 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,33).</i>	34
<i>Figura 21 - Tendência obtida para o Produto A exposto a 100 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,51).</i>	34
<i>Figura 22 - Tendência obtida para o Produto A exposto a 120 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,49).</i>	34

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Concentração e limite de detecção dos compostos característicos do odor.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 2 - Composição Química da Micro Mica (por XRF)</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 3 - Massa volúmica obtida pela picnometria de hélio para cada amostra usada.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 4 - Resultados obtidos através do ajuste dos pontos da isotérmica obtida em relação ao modelo de Toth para cada ensaio.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 5 - Quantidade de Zeólito A e Zeólito B necessária para a remoção do odor provocado pelas cetonas de uma folha A4 de artigo.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 6 - Comparação das propriedades entre a laca padrão e a laca com zeólito.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 7 - Resultados obtidos para o efeito da adição de Zeólito A à laca, face ao produto de referência lacado.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 8 - Resultados obtidos para o efeito da adição de Zeólito A à laca, face ao produto de referência lacado.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 9 - Resultados obtidos pelo VDA 270 para artigos com mica comparativamente ao produto de referência.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 10 - Resultados obtidos pelo método VDA 270 C-3 para o Produto A com e sem ventilação.</i>	<i>35</i>

Notação e Glossário

q	Quantidade adsorvida	mol·kg ⁻¹
b	Constante de afinidade entre adsorvente e adsorbato	bar ⁻¹
k e h	Constantes associadas às isotérmicas	

Índices

max	Valor máximo
<i>i</i>	índice ou contador
LF	Constante associada à isotérmica de Langmuir-Freundlich
T	Constante associada à isotérmica de Toth
F	Freundlich

Lista de Siglas

AEDA	<i>Aroma Extraction Dilution Analysis</i>
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
GC	Cromatografia Gasosa
GC-O	Cromatografia Gasosa Olfativa
GU	<i>Gloss Units</i>
LEPABE	<i>Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy</i>
MEK	Metil Etil Cetona
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
PVC	Policloreto de Vinil
RH	Humidade Relativa
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves
VDA	<i>Verband der Automobilindustrie</i>
XRF	<i>X-ray Fluorescence</i>

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A TMG Automotive é uma empresa do grupo TMG (Têxtil Manuel Gonçalves) que atua na indústria de tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel. Esta organização exporta 99 % daquilo que produz tendo como principal cliente o mercado alemão, nomeadamente as empresas BMW, Mercedes e Mini. Atualmente cerca de 7,5 % das exportações são para a China, através de clientes como a Daimler (grupo do qual a Mercedes e a Smart fazem parte), BMW e Volvo.

O mercado chinês apresenta novos desafios à indústria automóvel que são agora sentidos pela TMG Automotive. Um destes desafios prende-se com uma diretiva do governo chinês que obriga a produzir os plastificados localmente para os carros produzidos para este mercado. O segundo fator relaciona-se com o odor sentido no interior do carro, normalmente associado a 'cheiro a carro novo'. Este odor não é atrativo para muitos apresentando uma maior incidência na China onde é um fator de decisão no ato de compra do carro. Este foi o motivo de reclamação mais vezes apresentado neste país no ano de 2017, onde 16 em cada 100 clientes apresentava esta reclamação. Isto significa que a maioria dos compradores chineses dão maior importância ao odor no carro do que a problemas associados ao motor, ao barulho associado ao contacto do veículo com o pavimento (*road noise*) ou ao próprio consumo do automóvel. (J.D. Power, 2016) De forma a garantir a competitividade da TMG Automotive no mercado chinês é então necessário o desenvolvimento de uma solução que permita a remoção do odor dos revestimentos para interiores do automóvel produzidos pela TMG Automotive.

É fulcral haver uma distinção entre emissões e odor: emissões são todos os compostos que são libertados pelo produto que podem ou não ser causadores de odor. De modo a que esta solução possa ser encontrada é necessário determinar quais são os compostos que dão origem ao odor.

Um estudo interno permitiu a determinação de quais os principais compostos responsáveis pelo odor através da análise de artigos de pele artificial. Neste estudo foram desenvolvidas técnicas de isolamento de frações de voláteis e análise das mesmas por várias técnicas de cromatografia gasosa. Este estudo permitiu a identificação de 3 compostos que apresentam o odor mais incomodativo, sendo que estes pertencem todos ao grupo químico das cetonas.

Este projeto tem como objetivo desenvolver soluções para remoção total ou parcial do odor dos artigos produzidos pela TMG Automotive. Para alcançar este fim serão estudadas três

abordagens distintas: utilização de adsorventes (Burgess, Parsons and Stuetz, 2001) que permitam a adsorção das cetonas mencionadas; através da criação de uma barreira com recursos a cargas lamelares que não permita a difusão dos gases (Zhang et al., 2010; Yoo et al., 2013) e através da promoção da emissão de COVs com recurso à convecção forçada combinada com o aumento da temperatura.

1.2 Apresentação da Empresa

Em 1937 foi criada, a partir da visão de Manuel Gonçalves, em São Cosme do Vale (Vila Nova de Famalicão) a Fábrica da Fiação e Tecidos do Vale de Manuel Gonçalves. A fábrica passa em 1965 a sociedade anónima e a partir da década de 70 assume a posição de maior empresa têxtil a nível nacional.

Inicialmente concentrada na indústria têxtil, a TMG iniciou cedo a expansão para outros setores de mercado. Atualmente, encontra-se em setores tão distintos como retalho e distribuição de vestuário desportivo (Lightning Bolt), meios aéreos (HeliPortugal), sistemas e soluções para energia, engenharia, ambiente e transportes (Efacec), produção e distribuição vinícola (Caves Transmontanas e Casa de Compostela), produção de energia através de cogeração e hídrica, participações na área financeira e, por fim, encontra-se também ligada à indústria automóvel, através da produção de tecidos plastificados e outros revestimentos. A TMG Automotive, empresa com sede em Campelos, dedicada exclusivamente ao setor automóvel, tinha em 2009 como principal cliente a OPEL seguida da Toyota. Atualmente, o melhor cliente é a Mercedes seguida da BMW. Em 2009 a empresa faturava 20 milhões de euros, sendo que em 2016 o volume de negócios atingiu os 93 milhões de euros.

Em 2017 foi realizado um novo investimento na construção de uma nova fábrica situada nas antigas instalações da Têxtil Manuel Gonçalves, em Vale de São Cosme, Famalicão. Esta fábrica iniciou o processo de fabrico em janeiro de 2018 tendo como objetivo aumentar a capacidade de produção, permitindo um crescimento, não só com os atuais clientes, mas expandindo para novos.

1.3 Contributos do Trabalho

A realização deste trabalho permitiu aumentar o conhecimento da TMG Automotive sobre as tecnologias disponíveis para a remoção total ou parcial dos odores resultantes destes revestimentos, nomeadamente por incorporação de substâncias adsorvedoras de odor, por aplicação de compostos, como cargas lamelares, que permitam um efeito barreira à libertação de COVs e por promoção da libertação dos COVs através do recurso à convecção forçada combinada com o aumento da temperatura.

Este trabalho permitiu refutar a utilização de adsorventes e de comprovar que a melhor solução para a eliminação do odor nos artigos produzidos pela TMG a ser aplicada consiste na libertação dos COVs com recurso à convecção forçada com o aumento da temperatura. Este método garante uma resolução eficaz do problema não sendo necessário o recurso a aditivos. No entanto, é necessário investimento para que esta solução possa ser aplicada em escala industrial. Foi ainda estudada uma abordagem em se recorreu ao uso de cargas lamelares com o intuito de diminuir a permeabilidade dos artigos de pele artificial de modo a reduzir a emissão de COVs provenientes do mesmo. Neste caso, apesar dos resultados não serem conclusivos, apresenta uma possível solução para o problema.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação encontra-se dividida da seguinte forma:

No primeiro capítulo encontra-se a descrição geral do problema associado ao odor, assim como este problema afeta empresas como a TMG Automotive. Por fim é descrito o objetivo da tese e a que métodos se irá recorrer de modo a que estes possam ser alcançados.

No segundo capítulo são apresentadas as técnicas para o tratamento de odores utilizadas a nível industrial, seguidas de uma descrição dos métodos atualmente usados pela indústria têxtil para a remoção de odores. Por fim, são explicados os mecanismos associados aos três métodos de estudo escolhidos (uso de adsorventes, introdução de cargas lamelares e remoção dos COVs por tratamento térmico). Neste capítulo é feita uma breve descrição do processo produtivo da TMG, assim como do produto fabricado pela mesma. É ainda mencionado um estudo realizado pela própria TMG Automotive de modo a determinar quais são as etapas críticas do processo produtivo em termos de odor. É ainda feita uma breve introdução ao sentido olfativo. Daqui procede-se para a descrição dos compostos que caracterizam o designado 'cheiro a carro novo'.

No terceiro capítulo são descritos os materiais e métodos usados para a obtenção dos resultados pretendidos. Neste capítulo encontram-se uma descrição sobre os métodos e os equipamentos usados, tanto para o fabrico das pastas, das lacas e do próprio artigo, como para o estudo da capacidade de adsorção dos zeólitos usados através da realização de isotérmicas de adsorção. Neste capítulo são descritas as metodologias usadas para a introdução de zeólitos na laca, para o recurso a cargas lamelares para uma diminuição da difusão dos VOCs desde o interior do material até ao exterior e para a remoção dos COVs através do recurso à convecção forçada combinada com o aumento da temperatura.

O quarto capítulo corresponde ao capítulo dos resultados e sua discussão, onde se encontram os principais resultados obtidos na realização deste projeto. No início deste capítulo encontram-se os resultados obtidos na realização das isotérmicas e análise da significância

destes resultados. De seguida são então analisados os resultados obtidos, segundo a classificação estipulada pelo método VDA 270 C-3, para o artigo com e sem zeólito. São também apresentados os resultados obtidos para a implementação de uma carga lamelar no artigo, assim como os resultados obtidos para o aumento da temperatura combinada com a convecção forçada.

O quinto capítulo apresenta as principais conclusões a serem retiradas desta dissertação.

Por fim, no sexto capítulo encontra-se uma sugestão para trabalho futuro e uma opinião pessoal sobre o trabalho desenvolvido.

2 Estado da Arte

As últimas décadas têm sido marcadas por uma preocupação crescente, por parte dos clientes da indústria automóvel, associada aos odores e à percepção da qualidade do ar no interior automóvel. O ‘cheiro a carro novo’ tornou-se um fator de decisão no processo de compra, no entanto o controlo do odor no interior do automóvel permanece um tópico complexo, uma vez que o odor é causa da interação de vários compostos distintos. Estas interações dificultam o uso de técnicas de análise química, sendo que não permitem a consideração as interações entre os vários compostos. Deste modo o recurso ao sentido olfativo do ser humano como método de análise permanece indispensável. (Verriele et al., 2012) No presente capítulo são apresentados os processos usados e os produtos fabricados na TMG Automotive assim como o know-how previamente obtido pela empresa sobre este tópico.

Os odores apresentam um problema para diversos setores a nível mundial. Várias tecnologias são utilizadas para a remoção de odores, sendo que estas se encontram distribuídas por 3 grupos, cada um associado a um método diferente.

- Bioquímicos
 - Filtros biológicos
 - *Bioscrubbers*
 - Lamas ativadas
- Químicos
 - *Chemical scrubbers*
 - Oxidação térmica
 - Oxidação catalítica
 - Ozonização
- Físicos
 - Condensação
 - Adsorção
 - Absorção

A escolha do método depende de alguns fatores, como as características do local, incluindo as capacidades de operação e de manutenção, assim como as características e a intensidade do próprio odor. (Burgess, Parsons and Stuetz, 2001)

2.1 Uso de adsorventes

Vários métodos de adsorção têm sido testados com objetivo de eliminar o odor humano, com grande foco na área militar e na caça. (Shivik, 2002; Schreuder-Gibson et al., 2003) Na

área militar o uso restringe-se à proteção do utilizador à exposição a compostos orgânicos tóxicos sob a forma de vapores. Vários equipamentos existiam que permitiam impermeabilizar o vestuário através do uso de materiais completamente impermeáveis, tais como plásticos. No entanto, este tipo de vestuário pode apenas ser usado por curtos períodos de tempo sem causar desconforto ou fadiga, devido à retenção do calor emitido pelo próprio corpo do usuário. Assim surgiu a necessidade de garantir a ventilação destes materiais, permitindo que estes sejam permeáveis ao ar e impermeáveis a agentes tóxicos. A distribuição uniforme de carbono pelo tecido permite a adsorção dos compostos tóxicos da, tendo este material 12 miligramas de carbono por centímetro quadrado. (C. Henry et al., 1973), (Giglia and Battistelli, 1990) No setor da caça estes materiais têm como objetivo eliminar os odores humanos de modo a que os caçadores não possam ser detetados pelas presas. Empresas como a *ScentLok* implementam adsorventes tais como carvão ativado e zeólitos no vestuário, permitindo que este adsorva o odor emitido pelo corpo humano. (Shivik, 2002) É importante salientar que os estudos efetuados para comprovar a eficácia destes materiais não são conclusivos. Para a caça encontra-se ainda patenteado um produto que permite a cobertura do sapato com uma camada que contém carvão ativado na sua constituição permitindo a adsorção do odor libertado por esta zona do corpo. Este produto apresenta uma espessura fina e maleável que permite que esta ‘meia’ seja facilmente armazenada. (A. Pestrue and D. Lee, 2007). Outras peças de vestuário têm sido testadas, como a aplicação de carvão ativado de modo a remover ou reduzir o odor proveniente do suor. Estas são peças de calçado fabricadas a partir de uma resina sintética, tal como o poliéster. O carvão ativado está presente sob a forma de pó numa percentagem que varia desde 20 % a 40 %. (L. Rispoli, 1980)

À semelhança do que ocorre na indústria têxtil, recorrer a adsorventes que possam ser implementados no material polimérico que permita a retenção dos compostos responsáveis pelo odor pode ser uma solução viável. A adsorção é um processo no qual as moléculas do adsorbato aderem à superfície sólida do adsorvente através de ligações de *Van der Waals*. O objetivo do uso de adsorventes é que estes permitam a retenção das 3 cetonas responsáveis pelo odor (separação de gases). Os adsorventes normalmente usados são sólidos com uma elevada área superficial causada pela sua alta porosidade. Estes adsorventes são:

- Carvão ativado - Este material é uma forma de carbono que, após um processamento, permite um aumento na porosidade do material.
- Silica Gel - material de sílica (SiO_2) poroso e amorfo, obtido após um tratamento ácido de uma solução de silicato de sódio seguido de secagem.
- Zeólitos - Aluminossilicatos cristalinos, onde a adsorção ocorre dentro dos cristais. Este material apresenta tamanhos de poros mais uniformes. Estes poros permitem que haja a separação de moléculas com base no seu tamanho. Partículas de pequenas dimensões

irão penetrar no material que poderão ser posteriormente adsorvidas, sendo que as de maiores dimensões ficam retidas à entrada destes mesmos poros. (Smith, 2016)

A capacidade de adsorção depende da temperatura, sendo mais baixa para temperaturas mais altas. Isto significa que, após adsorver uma determinada quantidade a uma temperatura, com o aumento desta irá ocorrer dessorção. Com a dessorção o odor será sentido. O objetivo é que a libertação destes compostos, provocada pelo aumento da temperatura, seja lenta. Esta velocidade de dessorção irá significar a diferença entre um valor de concentração acima ou abaixo do limite de deteção do ser humano, resultando num odor perceptível ou não perceptível. Assim, o uso de adsorventes tem como objetivo diminuir a libertação dos compostos necessários, mas não de impedir.

Neste trabalho será apenas discutida a utilização de zeólitos, uma vez que ensaios com carvão ativado em pó já foram efetuados pela TMG. Os resultados obtidos indicaram que seria necessário a aplicação de quantidades elevadas (fração mássica superior a 10 %) deste material de modo a obter uma remoção eficaz do odor. Verificou-se que a incorporação de quantidades de carvão ativado superiores a 10 % tem um impacto significativo nas propriedades mecânicas e estéticas do material.

2.2 Introdução de cargas lamelares

A difusão dos COVs, que constituem o odor, desde o interior do material até ao exterior origina o cheiro que o material apresenta. A difusão destes compostos através do material pode ser traduzida através da Lei de Fick:

$$\frac{\delta C_A}{\delta t} = D(\nabla^2 C_A) \quad (1)$$

onde $\delta C_A/\delta t$ representa a taxa de variação da concentração de um composto, D representa o coeficiente de difusão e ∇^2 é o operador de Laplace de C_A (direções x , y e z). A difusividade através de um meio poroso é designada de difusividade efetiva (D_e) e depende de fatores como a porosidade (ε_t) e a tortuosidade (τ):

$$D_e = \frac{D \cdot \varepsilon_t}{\tau} \quad (2)$$

Da análise da equação (2) é então possível concluir que com o aumento da tortuosidade é possível garantir uma diminuição da difusividade das moléculas através do material. Assim, as emissões podem ser reduzidas através da inclusão de cargas lamelares impermeáveis que provoquem uma alteração do percurso difusional percorrido pelas moléculas de gás que se difundem através do material (Figura 1).

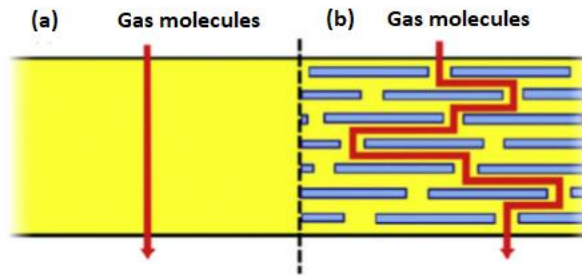


Figura 1 - Comparação do percurso difusional percorrido pelo gás no material polimérico (a) com o percurso difusional percorrido no material polimérico com cargas lamelares na sua constituição (b).

Tal como pode ser observado na (Figura 1b) há uma redução significativa da permeabilidade do material que reduz significativamente a capacidade de difusão do gás pelo material. A eficácia desta barreira é determinada por 4 fatores:

- Propriedades da carga - a carga deve ser impermeável ao gás;
- Propriedades do polímero - o polímero que envolve as cargas deverá aderir completamente à sua superfície de forma a não formar nanovesículas uma vez que estas facilitam o transporte de massa;
- Grau de dispersão - a carga para ser eficaz deve ser capaz de apresentar a estrutura que se encontra representada na (Figura 1b), ou seja, deve apresentar um bom nível de dispersão de modo a cobrir todo o material.
- Orientação da carga - de modo a garantir que a colocação da carga é eficaz, é necessário certificar que a esta possui a orientação correta. Uma orientação perpendicular ao polímero levará a que o efeito que esta terá sob a permeabilidade seja reduzido ou mesmo negativo - Figura 2.

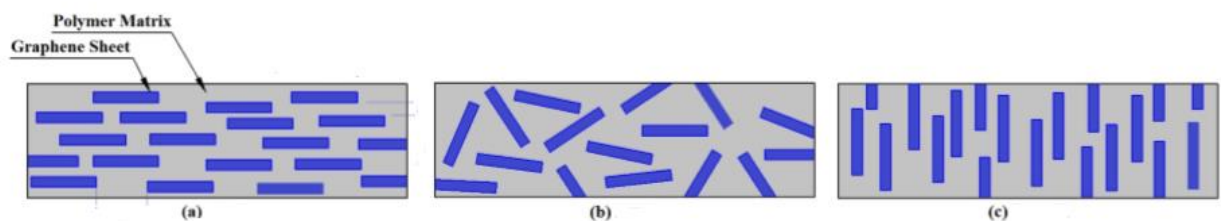


Figura 2 - Representação de diferentes orientações da carga lamelar na matriz polimérica

Tendo em conta a (Figura 2a) é possível, através de uma comparação com a (Figura 2b), perceber que de modo a garantir um aumento significativo da tortuosidade do material é necessário que as cargas se encontrem alinhadas com o material (Figura 2a). Para além destes fatores, é necessário garantir que a adesão entre a carga e o polímero (Cui, Kundalwal and Kumar, 2016) e/ou a forma de dispersão da carga no polímero, não levam à formação de vazios,

referidas como nanovesículas. Vários materiais são atualmente usados como cargas lamelares permitindo um efeito de barreira à passagem de gases. Destes destacam-se as nanopartículas de argila montmorillonita, nanotubos de carbono e nanofolhas de grafeno. (Priolo et al., 2013; Liu et al., 2011; Pinto et al., 2012; Yoo et al., 2013) No entanto, todos estes materiais apresentam custos elevados o que dificulta a sua aplicação na indústria. Assim surgem cargas lamelares tais como o talco e a mica, sendo que ambos são atualmente usados em artigos de PVC como cargas que permitem o reforço mecânico do material. (Kulshreshtha and Vasile, 2002) Estes materiais, devido ao reduzido tamanho de partícula, permitem a formação de camadas finas que funciona como barreira. (Sekelik et al., 1999) Vários autores apresentam resultados conclusivos sobre o efeito destas cargas na redução da permeabilidade. Numa patente atribuída a W. R. Grace, 1967 é indicado um compósito de polietileno com 30 % em massa de mica, que permite a redução da permeabilidade em 8 vezes comparativamente ao polietileno sem presença de carga. Bissot, 1990 reduziu a permeabilidade de etileno vinil álcool em 3 vezes através da adição de 30 % em massa de mica. O trabalho de Bissot está na base de um material atualmente comercializado pela DuPont. (Ward et al., 1991) A presença de mica no polímero leva a um aumento do módulo de elasticidade em 200 % comparativamente ao material de PVC sem cargas. No entanto, a mica apresenta desvantagens no que diz respeito ao alongamento à rutura, uma vez que provoca uma diminuição significativa deste parâmetro. Com percentagens mássicas de 10 % de mica são obtidos valores de alongamento na rutura entre 3 a 7 % face aos 127 % obtidos quando é usado carbonato de cálcio. (Bataille, Boisse and Schreiber, 1984)

2.3 Remoção de COVs por tratamento térmico

O uso de adsorventes e de cargas lamelares apresentam uma possível solução para a redução do odor. No entanto, estas levam à alteração dos artigos produzidos, uma vez que incluem a implementação ou alteração de matérias primas na formulação. Vários estudos apresentam resultados que provam que a temperatura e a convecção forçada têm um forte impacto na emissão de COVs.

O aumento da temperatura leva a um aumento das emissões de COVs que pode ser justificado pelo efeito da temperatura na pressão de vapor (equação (3)) e na difusividade (equação (4)) destes compostos.

$$\log P = a - \frac{\Delta H_{vap}}{R \cdot (c + T)} \quad (3)$$

onde P é a pressão de vapor do composto, T representa a temperatura absoluta e a e c são parâmetros > 0 . ΔH_{vap} representa o calor de vaporização e R representa a constante dos gases perfeitos.

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (4)$$

onde D é o coeficiente de difusão, D_0 é o coeficiente de difusão máximo e E_A é a energia de ativação necessária para que ocorra a difusão. A partir destas equações é possível concluir que um aumento na temperatura leva a um aumento da pressão de vapor dos COVs e um aumento na difusividade destes compostos através do material.

A convecção forçada provoca também um aumento na emissão de COVs, uma vez que a renovação do ar à superfície do artigo leva a um decréscimo da concentração de COVs na fase gasosa. Este efeito leva ao aumento do gradiente de concentrações entre o ar envolvente e a superfície do artigo que provoca um aumento do fluxo molar, devido ao aumento da força diretriz, de COVs entre estas duas regiões. (Lin et al., 2009) Este aumento é explicado pela equação de transferência de massa (equação (5)).

$$E_{mA} = k_A \cdot (C_s - C_a) \quad (5)$$

onde E_{mA} corresponde à taxa de emissão do composto A que é dada em função do coeficiente de transferência de massa multiplicado pela diferença entre a concentração do composto A à superfície do material (C_s) e na camada de ar em contacto com o mesmo (C_a).

2.4 Produtos e Processo Produtivo da TMG Automotive

Como referido, a TMG fabrica tecidos plastificados para o interior do automóvel aos quais se dá o nome de pele artificial. A pele artificial é um material compósito e é aplicado maioritariamente nas zonas onde o conforto é a característica mais relevante, tais como o assento, o apoio para o braço e o suporte para a cabeça. Este material é ainda usado para o painel da porta. A pele artificial é constituída por 3 camadas distintas (Figura 3). A camada superficial (camada de laca), a camada intermédia (camada compacta e camada de espuma) e a camada do avesso (malha). Sobre a última camada é colocada a malha.

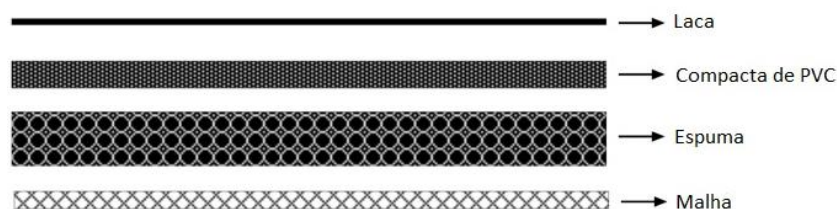


Figura 3 - Constituição do material.

O processo de fabrico da TMG Automotive passa por quatro fases fundamentais:

1. Preparação das pastas

Aqui, cada camada tem a sua formulação base, sendo que as matérias primas e as concentrações variam de artigo para artigo. Depois de preparadas, as pastas seguem para a etapa de recobrimento.

2. Recobrimento (aplicação da camada de espuma e camada compacta)

Nesta fase um substrato segue para a primeira estufa onde, à entrada, se encontra o balseiro em que estará colocada a primeira pasta (compacta). Esta pasta passa por uma faca que limita a espessura de pasta que é colocada sobre o substrato (Figura 4).

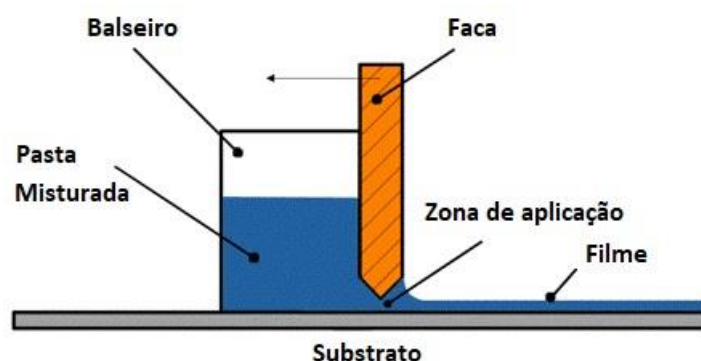


Figura 4 - Etapa recobrimento - Blade coating method (adaptado de Cad Crowd, 2017)

Após a saída da primeira estufa, onde ocorre a gelificação da pasta, é colocada a segunda camada (espuma) através do mesmo método anteriormente mencionado. Neste processo, à saída da estufa, a malha é laminada imediatamente após a aplicação da última camada passando depois na última estufa.

3. Lacagem

A lacagem é o processo em que se aplica a laca sob o produto final (acabamento superficial). O acabamento superficial é o principal responsável por características como o brilho e a resistência à abrasão, características com elevada exigência na indústria automóvel. No processo de lacagem a laca está colocada num balseiro e, através da pressão exercida por um rolo, é aplicada sobre o produto que segue para a estufa para secar.

4. Gravação

Após a aplicação da laca estar finalizada atinge-se a fase final do processo, a gravação. Esta etapa é responsável por fornecer a textura final ao material. Nesta etapa o artigo é sujeito a um pré-aquecimento após o qual o artigo é pressionado entre dois cilindros. Através da pressão exercida pelo cilindro metálico o artigo assume a textura deste.

A TMG realizou um estudo de forma a determinar a proveniência do odor identificando qual as etapas de fabrico mais críticas para o odor do artigo final. Foi determinado que grande parte do odor tem origem na etapa de recobrimento, ou seja, das camadas compacta e de espuma. Este odor sofre alterações ao longo da lacagem e da gravação, mas não sofre nenhum aumento de intensidade (ensaio realizado de acordo com a norma VDA 270 C-3).

2.5 Estado da arte da remoção de odores de artigos na TMG Automotive

O olfato, à semelhança do paladar, faz parte do sistema sensorial humano. A capacidade de sentir odores provém de células sensoriais que se encontram dentro da cavidade nasal. Estas células encontram-se diretamente ligadas ao cérebro. Cada célula olfativa tem um recetor, sendo que estes são estimulados quando entram em contacto com determinadas moléculas. Após a deteção, uma mensagem é enviada ao cérebro que permite a perceção do odor. A distinção dos odores ocorre pela ativação de recetores específicos. As moléculas podem alcançar as células sensoriais através de dois caminhos diferentes: através do nariz e através de um segundo canal que permite a ligação da garganta ao nariz. (PubMed Health, 2014)

Apesar do sistema olfativo ser comum em todos os humanos é importante realçar que efeitos sociais, culturais e pessoais podem ter efeito na agradabilidade ou ausência desta na deteção de determinado aroma. Isto significa que um determinado aroma pode ser agradável num local e desagradável noutra. Um exemplo deste fator é o odor designado por ‘cheiro a carro novo’. Este aroma é apreciado nos Estados Unidos da América, mas não na China. (Krishna, 2013)

O ‘cheiro a carro novo’ é uma causa da emissão de COVs (compostos orgânicos voláteis) a partir tanto dos revestimentos que constitui o assento automóvel como de todo o material que se encontra à superfície no interior do automóvel. No entanto, nem todos os compostos emitidos resultam em odor, sendo necessário analisá-los de forma distinta. Esta distinção é apresentada na (Figura 5).

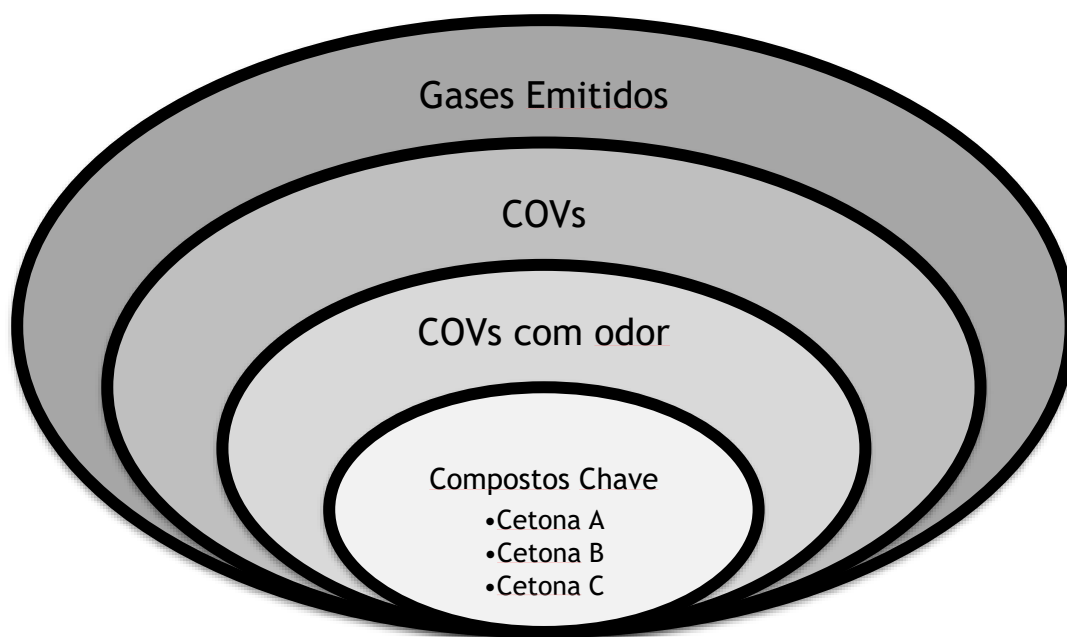


Figura 5 - Esquema representativo da distinção entre emissões e odores.

Tendo em conta que nem todos os COVs emitidos são responsáveis pelo odor é necessário distinguir quais os principais causadores deste. Assim, métodos como o GC-O (cromatografia gasosa olfativa) permitem, para além da separação de todos estes compostos, uma determinação e distinção dos possíveis responsáveis pelo odor. Num estudo interno foi usada uma tecnologia de análise através de uma destilação de voláteis (SAFE), de uma pele artificial. Após o isolamento da fração volátil a partir do artigo plastificado, esta solução proveniente do SAFE é alimentada diretamente ao GC-FID-O equipado com uma coluna DB-FFAP. O efluente da coluna é posteriormente dividido numa razão de 1:1 que segue para dois pórticos de deteção diferentes. Um FID que origina automaticamente o cromatograma com picos respetivos e um olfativo que permite ao utilizador a deteção do aroma de cada composto. Este estudo permitiu identificar os compostos de odor ativo.

Após a determinação dos compostos com odor foi feita uma hierarquização destes de modo a determinar quais os mais intensos a nível odorífero. Esta análise foi feita através de uma metodologia denominada de fator de diluição de aroma, que representa o valor obtido no ensaio de extração diluída de aroma (AEDA). Este ensaio consiste na diluição do extrato numa razão de 1:1, sendo este injetado novamente na coluna cromatográfica. Enquanto o odor do composto persistir o ensaio é repetido, havendo nova diluição. Apenas 3 persistiram após uma diluição de 64 vezes (FD de 64), sendo por isso classificados como compostos com odor intenso/desagradável. Esta identificação foi confirmada por três detetores diferentes, tempo de retenção do FID, espectro de massa do MS e correlação dos odores com compostos de

referência por olfatométrica. Estes compostos foram identificados como sendo 3 compostos do grupo químico das cetonas.

A partir da identificação destes compostos foi realizada uma reconstituição do odor que permitiu comprovar que estas cetonas são, de facto, os compostos responsáveis pelo odor associado a ‘carro novo’. Esta reconstituição foi realizada tendo em conta as concentrações encontradas no estudo por GC. Estes valores encontram-se na Tabela 1, encontrando-se também os valores associados ao limite de deteção de cada composto. Este valor corresponde a concentração a partir da qual o ser humano percebe o odor.

Tabela 1 - Concentração e limite de deteção dos compostos característicos do odor.

<i>Composto</i>	<i>Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)</i>	<i>Limite de deteção ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)</i>
Cetona A	$0,40 \pm 0,01$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
Cetona B	5600 ± 26	26
Cetona C	$41,0 \pm 1,0$	$1,6 \cdot 10^{-2}$

Esta análise permitiu verificar que, de facto, as cetonas identificadas neste estudo se encontram acima do limite de deteção. É importante realçar que a Cetona A apresenta um limite de deteção muito baixo, o que significa que mesmo numa concentração ínfima o odor será perceptível.

3 Materiais e Métodos

Após consideradas as opções disponíveis para se reduzir ou remover o odor sentido no interior do automóvel, proveniente dos revestimentos do interior automóvel, foram então definidos os materiais e os métodos para a realização de ensaios que permitam confirmar ou refutar tanto a introdução de adsorventes ou cargas lamelares como a remoção de COVs por tratamento térmico.

3.1 Método VDA 270 (Classificação do odor)

Este ensaio é realizado de acordo com a norma VDA 270:2017-02, condição C-3 que dita as condições de realização do teste aos artigos no que diz respeito ao seu odor. Este ensaio tem o seguinte procedimento:

1. Amostras cortadas em rodelas de 6 cm de diâmetro. Suficientes para corresponder a 1 cm de espessura.
2. Amostras levadas à estufa a uma temperatura de 80 °C durante 2 h.
3. Amostras são analisadas a uma temperatura de 60 °C por pelo menos 3 pessoas.

O critério de avaliação das amostras consiste numa escala de 1 a 6 em que estes valores variam de não perceptível (1) a insuportável (6). A escala completa encontra-se em baixo apresentada (valores):

1. Não perceptível
2. Perceptível, mas não incomodativo
3. Claramente perceptível, mas não incomodativo
4. Incomodativo
5. Fortemente incomodativo
6. Insuportável

Nota: Caso os valores individuais diferirem em mais de 2 valores, o procedimento deve ser repetido para se fazer uma nova avaliação do odor, com um mínimo de 5 avaliadores.

Por imposição dos clientes, o ensaio é realizado após o acondicionamento dos artigos durante 7 dias em ambiente com condições atmosféricas controladas ($(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 6) \% \text{RH}$).

É importante realçar que o ensaio referido na norma VDA 270 tem um erro associado elevado uma vez que a avaliação é dada com base no olfato do ser humano e fatores exteriores podem ter grande influência no resultado final. Apesar da equipa responsável pela realização do método VDA 270 se encontrar certificada com um desvio padrão de 0,25 valores, de forma a eliminar a subjetividade do ensaio é necessário o uso de um equipamento que permita a

classificação de odores e a eliminação da subjetividade associada ao ensaio, tal como um nariz eletrónico. (Kalman et al., 2000)

3.2 Caracterização dos adsorventes para captação de odores

Para a análise do efeito da adsorção na remoção de odores foram estudados o Zeólito A e Zeólito B. Estes adsorventes foram introduzidos na laca de modo a que pudessem promover a adsorção dos compostos orgânicos voláteis na última camada do artigo.

Foram obtidas isotérmicas de adsorção para estimar a massa de adsorvente necessária para a adsorção das 3 cetonas, como mencionado no capítulo 2.5. As isotérmicas foram obtidas no laboratório E202b do LEPABE - FEUP. A determinação das capacidades de adsorção foi realizada usando o método volumétrico. (Santos, *et al.*, 2008)

Após a determinação dos pontos correspondentes à adsorção das cetonas nestes adsorventes, as equações de adsorção de Langmuir (equação (6)), Sips (equação (7)) e Toth (equação (8)) foram ajustadas aos valores experimentais; a equação com melhor ajuste foi a de Toth. Uma explicação mais detalhada destes modelos encontra-se disponível no Anexo 1.

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i}{1 + b_i P_i} \quad (6)$$

$$q_i = \frac{q_{max,i} (b_i P_i)^{\frac{1}{k_{LF}}}}{1 + (b_i P_i)^{\frac{1}{k_{LF}}}} \quad (7)$$

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i}{\left[1 + (b_i P_i)^{\frac{1}{k_T}} \right]^{1/k_T}} \quad (8)$$

3.3 Introdução de zeólitos na laca

Após a realização das isotérmicas foi possível ter uma ideia da quantidade de zeólito necessária para que possa ocorrer uma eficaz remoção do odor. Nesta fase é importante destacar que fenómenos como a adsorção seletiva não foram levados em conta na realização das isotérmicas, uma vez que as isotérmicas foram estudadas apenas com a presença de um composto. De modo a que fosse testada a eficácia da incorporação de zeólitos na laca na eliminação do odor do artigo, foram produzidas em laboratório 4 lacas diferentes com as quantidades de zeólitos de (fração mássica): 0 %, 1 %, 2 % e 5 %. Sendo o zeólito uma substância inerte, pretende-se que este permaneça em solução sem que ocorra a sua deposição.

O processo de lacagem a nível laboratorial procura recriar o que ocorre a nível industrial (explicado no capítulo 2.4). Este processo de lacagem pode ser feito através de dois métodos diferentes. Através do uso da *MATHIS* (Figura 6), máquina de lacar, ou através do uso de uma vareta (Figura 7). Ambos os métodos permitem a aplicação de uma camada fina de laca em que é controlada a quantidade de laca aplicada. Existem várias varetas, cada uma para uma respetiva gramagem.



Figura 6 - Equipamento usado para a lacagem dos artigos.



Figura 7 - Fotografia da vareta usada na lacagem dos artigos.

Esta vareta é colocada num dos limites do artigo em que este é seguro com o auxílio de um peso. A laca é posteriormente depositada em frente à vareta (Figura 8).

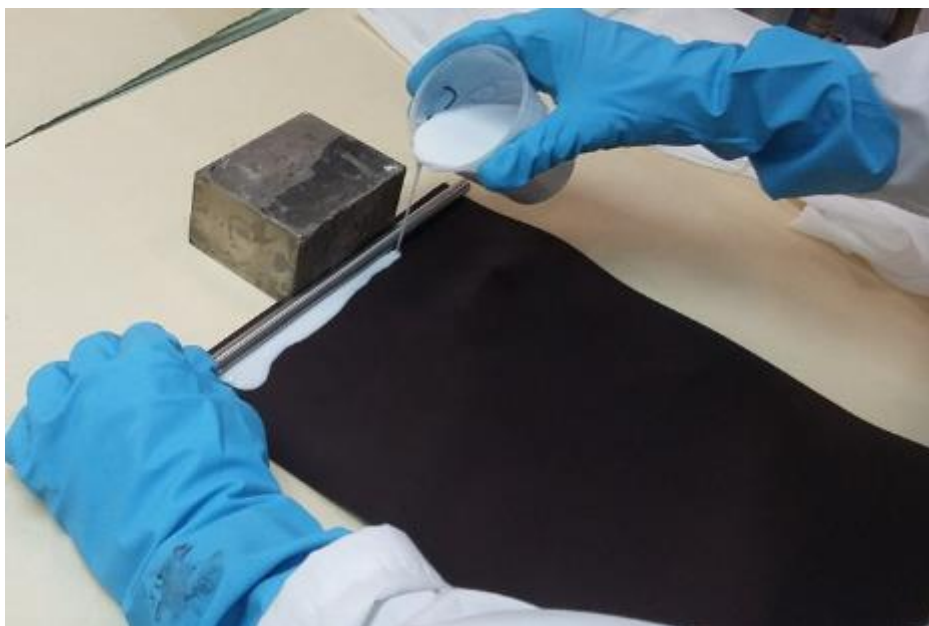


Figura 8 - Aplicação da laca no artigo.

Por fim, agarrando a vareta em ambas as pontas, esta é arrastada ao longo do artigo permitindo o espalhamento desta camada (Figura 9).

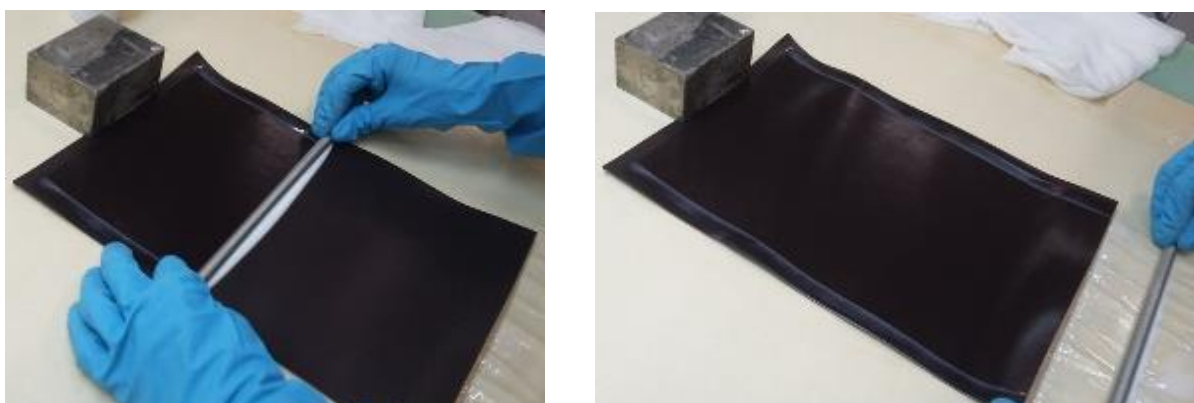


Figura 9 - Espalhamento da laca com o auxílio da vareta.

Após a aplicação da laca, o artigo segue para a estufa para permitir a sua secagem. Assim que o produto está seco o processo é repetido de forma a que novas camadas de laca sejam aplicadas. Foi ainda feita uma comparação entre artigos com 2, 3 e 4 camadas de laca, de modo a verificar se o aumento do número de camadas pode ou não ter efeito no odor do artigo.

A presença de zeólitos na laca pode provocar uma alteração nas propriedades da mesma. Assim, é necessário garantir que os parâmetros da laca não são alterados e que esta mantém as mesmas características da laca padrão. Tendo isto em conta foram analisados o tempo de escoamento e o brilho da laca. O tempo de escoamento é obtido através do recurso a um *ford cup* (Figura 10) e um cronómetro. A medição do brilho é realizada através de um brilhómetro BYK micro-glass 60° - s (Figura 11). Este equipamento permite a medição do brilho conferida

pela laca. Esta deteção consiste na relação entre a luz refletida pelo vidro negro que está presente na caixa do equipamento e a luz refletida pela amostra. O vidro negro representa o padrão com um índice de refração definido. A medição é dada em unidades de brilho (GU - gloss units) e consiste na razão entre a luz refletida e recebida pela amostra, comparativamente ao padrão. Este ensaio deve ser realizado após as lacagens em filme e no próprio artigo. Estes valores permitem validar a laca produzida. A lacagem em filme é realizada através de um cilindro que permite a aplicação de uma camada de laca definida pela distância deste cilindro à superfície. Após a aplicação da laca o filme é colocado numa placa de aquecimento, seguindo depois para a estufa.



Figura 10 - Ford Cup



Figura 11 - Brillómetro BYK
micro-glass 60° - s

3.4 Introdução de cargas lamelares nos artigos

O uso de talco ou mica, tal como mencionado no capítulo 2.2, permite o aumento da tortuosidade dos materiais poliméricos. Sendo que não está identificada a camada responsável pelo odor foram executados ensaios em que estas cargas foram colocadas em todas as camadas de modo a analisar o seu impacto. Neste ensaio foram comparados cinco artigos. Estes cinco artigos foram produzidos em laboratório, quatro em que a carga utilizada foi substituída por mica em diferentes percentagens e um artigo de referência em que foi usada a carga padrão. Estes artigos foram posteriormente submetidos ao método VDA 270 de modo a classificar o seu odor.

Os artigos foram produzidos em laboratório com recurso às estufas. O procedimento no laboratório procura recriar o que ocorre na produção. Assim, as pastas produzidas (compacta, espuma e espuma adesiva) são produzidas segundo a formulação estipulada pela própria

empresa. De seguida, estas pastas seguem para o agitador antes de avançarem para o processo de filtragem. Após a produção das pastas estas seguem então para o processo de recobrimento. Este processo é feito nas estufas em que o tempo de residência e a temperatura varia dependendo da camada que é aplicada. Primeiramente é colocada sobre o papel e junto à faca a primeira camada (compacta). A faca é posteriormente arrastada de modo a formar um filme (Figura 12A). O tabuleiro é posteriormente inserido na estufa que leva à gelificação desta camada. Após a passagem do tempo estabelecido é feito o mesmo procedimento para a segunda camada onde esta é colocada sobre a primeira e arrastada com o auxílio da faca de modo a formar o segundo filme. Estes dois filmes são inseridos na estufa que permite a pré-expansão da camada de espuma. Por fim é aplicada, do mesmo modo, a terceira camada (espuma adesiva) (Figura 12B) e é imediatamente aplicada a malha com o auxílio de um rolo. Após a colocação da malha o artigo segue novamente para a estufa. Esta estufa permite a gelificação da última camada e a completa expansão tanto da espuma como da espuma adesiva. Por fim, o artigo é arrefecido através da exposição ao ar (Figura 12C) e é posteriormente separado do papel.

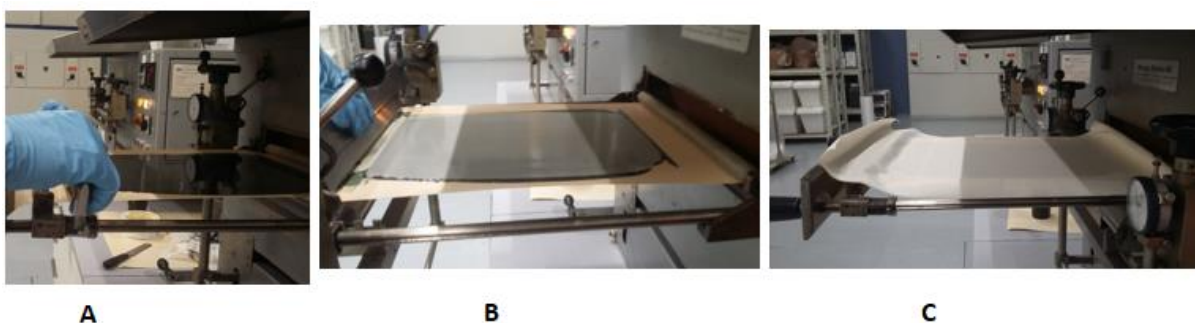


Figura 12 - Processo de recobrimento a nível laboratorial

Tendo em conta o procedimento mencionado foram então produzidos artigos com diferentes percentagens de carga de modo a analisar o efeito da variação da permeabilidade aos COVs no odor do artigo. Optou-se por produzir um artigo com a percentagem padrão de carga em que apenas foi substituída a carga usada na TMG Automotive pela carga lamelar. Foram ainda produzidos mais três artigos em que a quantidade de mica foi aumentada em 3 %, 8 % e 23 %. Este valor máximo de 23 % prende-se com o facto de esta ser aproximada à quantidade de mica mais elevada encontrada na literatura para a diminuição da permeabilidade de um material polimérico com o recurso a mica. (Ward et al., 1991) Para além destes foi ainda produzido um artigo padrão, ou seja, um artigo em que foi respeitada a formulação estipulada pela TMG Automotive. A mica usada apresenta um tamanho médio de partícula de 10 μm e com a composição química apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição Química da Micro Mica (por XRF)

Principais componentes	
SiO ₂	47 %
Al ₂ O ₃	32 %
K ₂ O	9,3 %
Fe ₂ O ₃	3,5 %
Na ₂ O	0,7 %
MgO	0,6 %

3.5 Remoção de COVs por tratamento térmico dos artigos

Tal como referido no capítulo 2.3 o recurso à convecção forçada combinada com o aumento de temperatura promove a remoção de COVs presentes nos artigos. Deste modo optou-se por promover a transferência de calor com circulação de ar pelo artigo durante períodos de tempo de 2, 4, 10 e 30 minutos e 1, 2, 6 e 24 horas. O artigo em estudo vindo da etapa de recobrimento, foi cortado em A4 e inserido numa estufa. O mesmo ensaio foi realizado para temperaturas de 80 °C, 100 °C e 120 °C, sendo que, no último caso, o tempo de residência máximo foi de 1 hora. Este valor deve-se ao facto de um período de residência de 2 horas levar a alterações no artigo havendo perda de gravado no artigo final o que inviabiliza esta aplicação.

Paralelamente a este estudo foi ainda realizado um ensaio em que apenas foi levado em consideração a convecção forçada. Este ensaio consistiu na colocação de um artigo em frente a uma ventoinha de modo a garantir que, devido ao efeito da convecção forçada, houvesse a renovação da camada de ar que se encontra sobre o artigo, promovendo a libertação dos COVs devido a um aumento da força diretriz. Este ensaio foi realizado devido ao arejamento dos artigos ser feito sem que haja uma corrente de ar que circule diretamente sobre o artigo.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos adsorventes para captação de odores

As capacidades de adsorção do Zeólito A e Zeólito B a determinados compostos foram testadas. O objetivo deste estudo consistiu na análise da capacidade de adsorção às 3 cetonas mencionadas. No entanto, devido ao ponto de ebulição elevado destes compostos (superior a 100 °C), seria necessário recorrer a uma gama de pressões muito baixas para que, à temperatura do ensaio (80 °C), o composto se pudesse manter no estado gasoso. Assim, o composto com maior semelhança apresentada face aos compostos que se pretendia estudar foi a butanona, também conhecida por MEK (metil etil cetona).

Para uma melhor caracterização do adsorvente foram então realizadas isotérmicas de adsorção. Os ensaios de picnometria de hélio permitiram determinar a massa volúmica dos materiais utilizados. Tanto o Zeólito A como o Zeólito B foram submetidos a este ensaio encontrando-se os resultados em baixo descritos (Tabela 3).

Tabela 3 - Massa volúmica obtida pela picnometria de hélio para cada amostra usada.

	Zeólito A		Zeólito B	
Massa Volúmica / g·cm ⁻³	2,54 ± 0,11	2,54 ± 0,11	2,45 ± 0,10	2,51 ± 0,11

Estes ensaios foram realizados e foram obtidas as isotérmicas que se encontram em baixo apresentadas (Figura 13, Figura 14 e Figura 15).

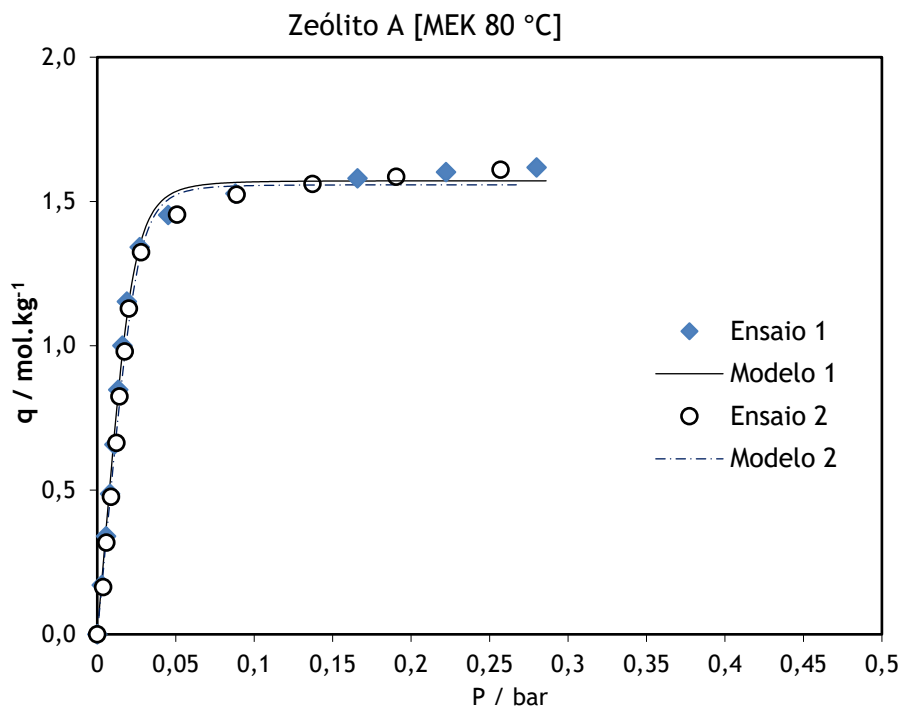


Figura 13 - Isotérmicas de adsorção de MEK no Zeólito A a 80 °C.

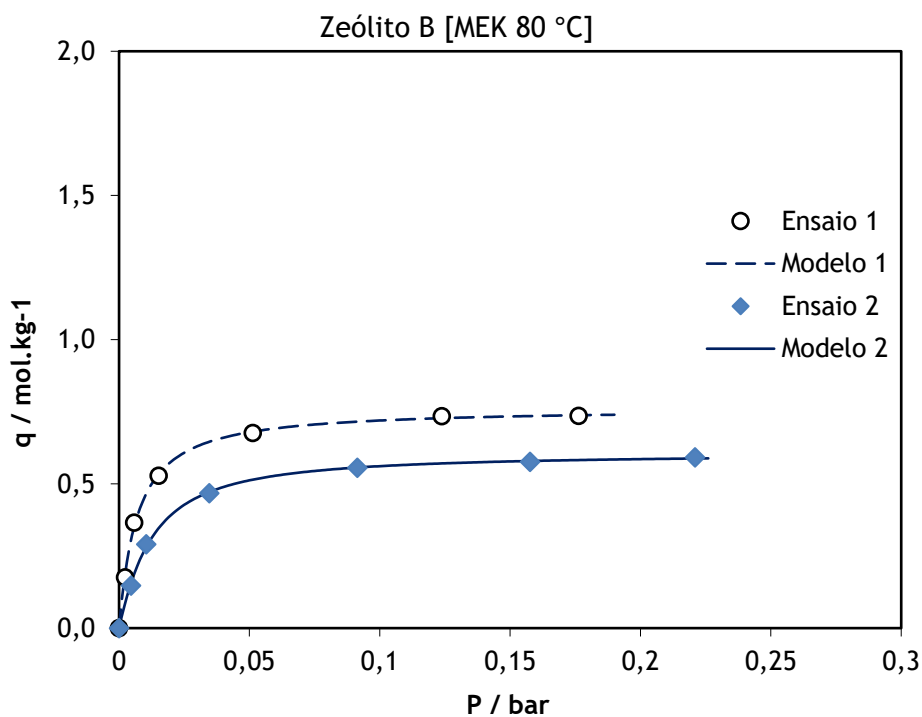


Figura 14 - Isotérmica de adsorção de MEK no Zeólito B a 80 °C

Através das isotérmicas é visível que o Zeólito A tem uma maior capacidade de adsorção de MEK comparativamente ao Zeólito B, onde a concentração de saturação é de apenas metade face ao primeiro. Foi feito ainda um ensaio em que se realizou uma isotérmica de adsorção usando acetona e o Zeólito A de modo a determinar qual a seletividade do mesmo para o MEK

e de que modo o uso de um composto diferente do pretendido pode alterar o significado dos resultados obtidos. Esta isotérmica encontra-se apresentada na Figura 15.

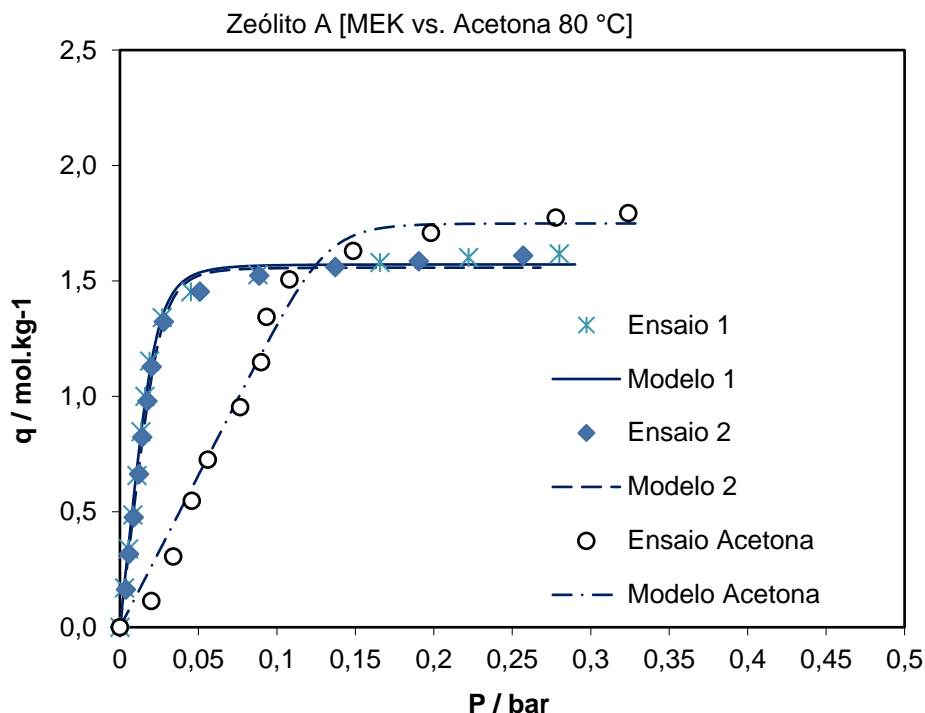


Figura 15 - Isotérmica de adsorção de Acetona vs. Isotérmica de adsorção de MEK no Zeólito A a 80 °C

Como anteriormente explicado, os modelos matemáticos apresentados por Langmuir, Sips e Toth foram ajustados aos dados experimentais obtidos, onde o que permitia um melhor ajuste aos pontos obtidos foi o modelo escolhido para a descrição da adsorção.

Em todas as isotérmicas estudadas o modelo matemático que melhor se adequou foi o modelo de Sips. No entanto, devido a este modelo ser termodinamicamente inconsistente, foi usado o modelo de Toth que é descrito pela equação (8). Na Tabela 4 encontram-se apresentados os valores das variáveis associadas a esse modelo obtidas através da minimização do quadrado dos resíduos.

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i}{\left[1 + (b_i P_i)^{\frac{1}{k_T}} \right]^{1/k_T}} \quad (8)$$

Tabela 4 - Resultados obtidos através do ajuste dos pontos da isotérmica obtida em relação ao modelo de Toth para cada ensaio.

Material		Modelo de Toth		
		$q_{\max} / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	b / bar^{-1}	n_T
Zeólito A	Ensaio 1 (MEK)	1,57	41,20	3,40
	Ensaio 2 (MEK)	1,56	37,05	3,85
	Ensaio 1 (Acetona)	1,75	7,53	9,53
Zeólito B	Ensaio 1 (MEK)	0,76	136,48	1,07
	Ensaio 2 (MEK)	0,61	66,64	1,23

Os valores obtidos para cada adsorvente foram significativamente distintos, sendo que a concentração de saturação de MEK no Zeólito A é significativamente mais elevada do que no Zeólito B. Os resultados permitem ainda determinar que, relativamente aos ensaios realizados com MEK e com acetona, a concentração de saturação de acetona no Zeólito A é cerca de 15 % a 16 % superior comparativamente aos ensaios realizados com MEK. Através destes ensaios conclui-se que o Zeólito A é o zeólito que deverá ser introduzido nas lacas, uma vez que este é o zeólito que permite a adsorção de maior quantidade de cetonas.

4.2 Introdução do zeólito na laca

A partir dos resultados obtidos através da realização das isotérmicas de adsorção é possível fazer uma estimativa da quantidade de adsorvente necessária para a remoção das cetonas mencionadas. Estes resultados encontram-se descritos na Tabela 1 do capítulo 2.5.

A partir dos valores presentes na Tabela 3 e Tabela 4, e sabendo a massa molar de cada composto, obtém-se então a quantidade de adsorvente necessária para a adsorção das cetonas A, B e C com o intuito de culminar na eliminação do odor. É de realçar que estes valores foram determinados tendo em conta as isotérmicas de adsorção realizadas para o MEK. Isto significa que não é possível uma correta extrapolação para o que ocorreria se o composto usado fosse

alguma das cetonas identificadas pelo estudo descrito no capítulo 2.5. Estes valores encontram-se apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Quantidade de Zeólito A e Zeólito B necessária para a remoção do odor provocado pelas cetonas de uma folha A4 de artigo.

Composto	Quantidade presente no artigo (mol)	Quantidade de zeólito necessária (g)	
		Zeólito A	Zeólito B
Cetona A	$4,08 \cdot 10^{-9}$	0,03	0,08
Cetona B	$4,66 \cdot 10^{-7}$		
Cetona C	$3,25 \cdot 10^{-7}$		

A partir destes valores foram então produzidas em laboratório as lacas com as frações mássicas de Zeólito A, 0 %, 1 %, 2 % e 5 %. Utilizaram-se lacas de base aquosa e de base solvente. Após o seu fabrico observa-se que o zeólito, na laca de base solvente, imediatamente após a agitação, deposita no fundo do copo. Com o aumento da concentração do zeólito ocorre o aumento da viscosidade da laca acoplada de um escurecimento da mesma (Figura 16). Devido à ocorrência deste fenómeno optou-se por usar apenas lacas de base aquosa. A laca de base aquosa, por sua vez, permitiu uma boa dispersão do zeólito.



Figura 16 - Fotografia das lacas solvente produzidas em laboratório com incorporação de zeólitos. É visível o escurecimento da laca com o aumento de concentração.

Todas as lacas foram posteriormente filtradas, no entanto, o zeólito apresentava elevados níveis de retenção no filtro. De modo a garantir que não ocorrem desperdícios do zeólito optou-se por proceder à agitação e à filtragem da laca antes da adição do zeólito. Após a adição do zeólito a laca é novamente agitada.

As características da laca foram analisadas de modo a verificar de que maneira a incorporação deste adsorvente altera este acabamento superficial. Após a produção das lacas

estas foram aplicadas em filme de modo a analisar o aspeto desta camada antes da aplicação da mesma em artigo. Através da aplicação em filme foi possível determinar que o zeólito é visível ao longo desta camada, no entanto, na aplicação em artigo este já não é visível. Estes filmes foram então analisados através do Brilhómetro BYK micro-glass 60° - s e o tempo de escoamento da laca foi medido através do *ford cup*. Estes resultados encontram-se apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação das propriedades entre a laca padrão e a laca com zeólito.

Laca de base aquosa	Brilho / GU	Tempo de escoamento (100 mL a 23 °C) /s
Limites laca padrão	4.8 - 6.8	20 - 60
5 % em massa	5.0	59

Para além destas medições, foi lacado um artigo proveniente do recobrimento onde foi comparado o brilho do artigo com 2 camadas de laca com e sem zeólito. Ambos os artigos apresentam um valor de brilho de 0.5 GU. Isto significa que a laca estaria dentro dos limites estabelecidos pela TMG Automotive e que não causa nenhuma alteração no artigo final.

Após definido o método de produção da laca, foram lacadas amostras do produto com e sem introdução de zeólito. Após lacagem foi avaliado o odor de acordo com o método VDA 270 C-3. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas abaixo (Tabela 7 e Tabela 8).

Tabela 7 - Resultados obtidos para o efeito da adição de Zeólito A à laca, face ao produto de referência lacado.

		VDA 270 C-3 / 7 dias de Acondicionamento						
Camadas de Laca	2 camadas			3 camadas			4 camadas	
Quantidade de Zeólito A introduzido (fração mássica)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6	Ensaio 7	Ensaio 8
5 %	+1,0	0,0	+1,0	+1,3	+0,5	+1,0	+0,5	+0,7

Os resultados apresentados na Tabela 7 apresentam um aumento do odor do artigo com 5 % em massa de Zeólito A comparativamente ao artigo sem zeólito. Estes resultados podem ser justificados através da ocorrência de dessorção. O Zeólito A permite a adsorção dos COVs durante os 7 dias de acondicionamento a 23 °C. Com a realização do método VDA 270 C-3, o artigo passa a estar exposto a uma temperatura de 80 °C durante 2 horas. Esta alteração de temperatura provoca uma diminuição da capacidade de adsorção do Zeólito A o que leva à dessorção levando à libertação dos COVs que foram adsorvidos durante os 7 dias de acondicionamento. De modo a comprovar esta teoria foram realizados ensaios em que o artigo foi submetido ao método VDA 270 C-3 sem passar pelo processo de acondicionamento. Estes resultados encontram-se *apresentados na Tabela 8*.

Tabela 8 - Resultados obtidos para o efeito da adição de Zeólito A à laca, face ao produto de referência lacado.

	VDA 270 C-3 / 0 dias de Acondicionamento		
Camadas de laca	2 camadas		3 camadas
Quantidade de Zeólito A introduzido (fração mássica)	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
5%	-0,5	-0,2	-1,0

Através dos resultados apresentados nas tabelas anteriores é possível observar que a laca com uma fração mássica de 5 % de Zeólito A leva a uma redução do odor, comparativamente à laca sem zeólito, se o artigo não for sujeito a acondicionamento. Estes resultados permitem comprovar a teoria anteriormente apresentada. Ou seja, o Zeólito A permite uma redução do odor, como pode ser comprovado pela análise da Tabela 8, no entanto, após a exposição deste a aumentos de temperatura irá promover a dessorção dos compostos até então adsorvidos. Este fator inviabiliza a incorporação de zeólitos nos revestimentos como técnica para a remoção do odor.

Uma solução possível seria a colocação do zeólito numa instalação com condições de pressão e temperatura controladas, onde houvesse posterior passagem do artigo. Isto permitiria que o adsorvente removesse os compostos emitidos e, após a saída do artigo da instalação, fosse exposto a condições de pressão e temperatura que permitissem a sua regeneração. Este método permitiria a remoção dos odores sem a ocorrência de oscilações térmicas, um fator

incontrolável na incorporação de zeólitos no acabamento superficial para revestimentos para interiores automóveis.

4.3 Introdução de cargas lamelares nos artigos

Outra abordagem ao problema consistiu no uso de uma carga lamelar que permitisse o aumento da tortuosidade do material, dificultando a difusão de COVs. Foram produzidas pastas, como já mencionado no capítulo 2.4, com diferentes percentagens de mica. Estas pastas foram posteriormente usadas para a produção de artigos, segundo método descrito no capítulo 3.4. O odor dos artigos produzidos foi avaliado de acordo com o método VDA 270 C-3. Os resultados deste ensaio encontram-se apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Resultados obtidos pelo VDA 270 para artigos com mica comparativamente ao produto de referência.

Produzido em laboratório.	
Carga	Resultado obtido pelo método VDA 270
Carga TMG	-
Mica (quantidade padrão)	+ 0,7
Mica (quantidade padrão + 3 %)	- 0,3
Mica (quantidade padrão + 8 %)	0,0
Mica (quantidade padrão + 23 %)	+ 0,7

Os resultados obtidos não permitem tirar qualquer conclusão sobre o efeito da mica na diminuição do odor. Para verificar se o insucesso desta solução como barreira à difusão de COVs se relaciona com a orientação da mica na matriz polimérica é necessário realizar um ensaio de SEM (scanning electron microscope). Para este ensaio seria necessário haver um corte com recurso a nitrogénio líquido de modo a não danificar a zona de corte. (Deshmukh et al., 2010)

4.4 Remoção de COVs por tratamento térmico dos artigos

O aumento de temperatura promove a libertação dos compostos voláteis que dão origem ao odor através de um aumento da difusividade efetiva. Com a combinação da convecção forçada, através do recurso a uma estufa com ventilação, é possível promover, não só a difusão, como a transferência de massa que ocorre à superfície do material devido à renovação da camada de ar que se encontra à superfície.

4.4.1 Efeito da convecção forçada e aumento de temperatura

De modo a comprovar qual o valor de temperatura e o tempo ótimo ao qual o artigo pode estar exposto de modo a reduzir o odor foram realizados ensaios, tais como descritos no capítulo 3.5, em que o artigo foi exposto a três valores de temperatura diferentes. O efeito da temperatura e da convecção forçada no odor do artigo foi avaliado a diferentes tempos de residência. Os resultados encontram-se apresentados nas figuras abaixo (Figura 17, Figura 18 e Figura 19).

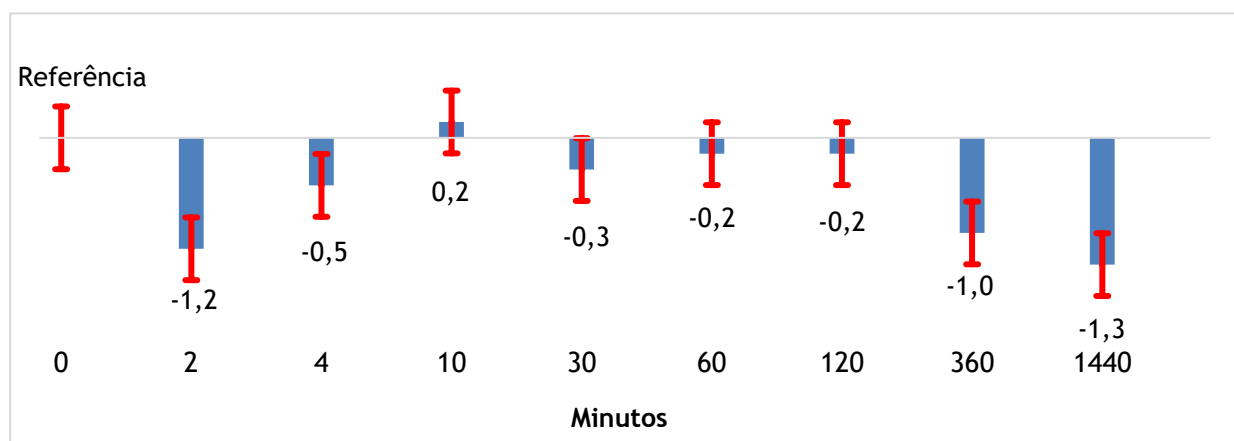


Figura 17 - Resultados obtidos pelo método VDA 270 C-3 para o Produto A exposto a 80 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,33).

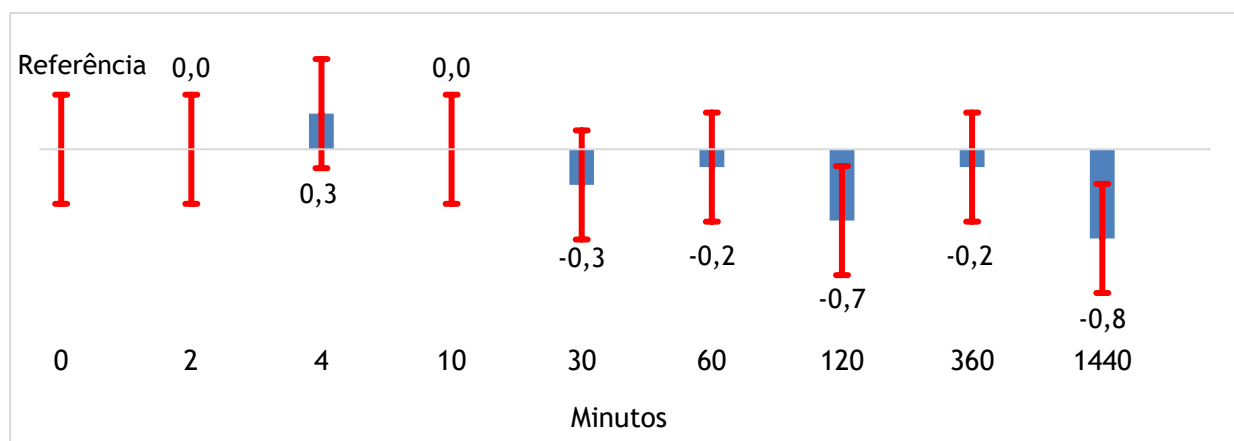


Figura 18 - Resultados obtidos pelo método VDA 270 C-3 para o Produto A exposto a 100 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,51).

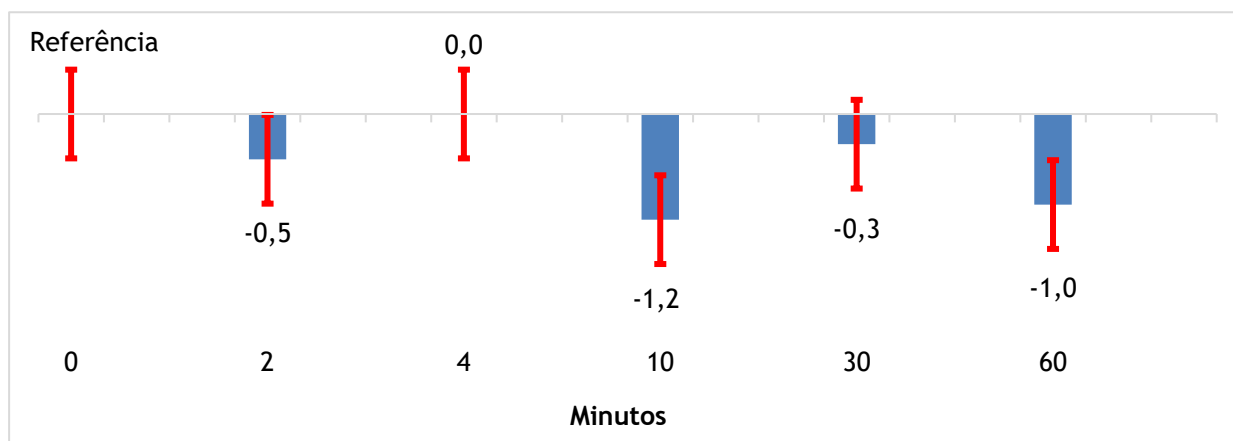


Figura 19 - Resultados obtidos pelo método VDA 270 C-3 para o Produto A exposto a 120 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,49).

O desvio padrão foi calculado para cada temperatura e não para cada ensaio devido à baixa quantidade de ensaios realizados. Assim, não faria sentido apresentar o desvio padrão associado a cada ensaio, mas sim a média dos desvios padrões para cada temperatura.

Através dos resultados obtidos é possível concluir que o aumento de temperatura associado a um tempo de residência elevado permite a redução significativa do odor. O melhor resultado obtido foi para o artigo que foi colocado durante 24 horas a uma temperatura de 80 °C. Isto permitiu uma redução do odor, segundo a classificação estipulada pelo método VDA 270, de 1,3 valores. Tratamento térmico a uma temperatura de 80 °C durante 360 minutos apresenta também um valor promissor com uma redução de 1 valor. A redução de 0,8 valores ocorre para um tratamento de 100 °C durante 24 horas. Os ensaios realizados a 120 °C permitiram também a obtenção de resultados promissores, tendo havido uma redução do odor de 1,2 e de 1 valor para os tempos de residência de 10 e 60 minutos, respetivamente. De modo a ser verificado o efeito da combinação da temperatura com a convecção forçada estes resultados foram dispostos numa escala semi-logarítmica de modo a avaliar a existência de uma tendência para a redução do odor com o aumento do tempo de residência no interior da estufa. Esta tendência pode ser observada nos gráficos apresentados (Figura 20, Figura 21 e Figura 22).

Para a construção destes gráficos foi descartado o resultado obtido ao instante 2 minutos do tratamento a 80 °C.

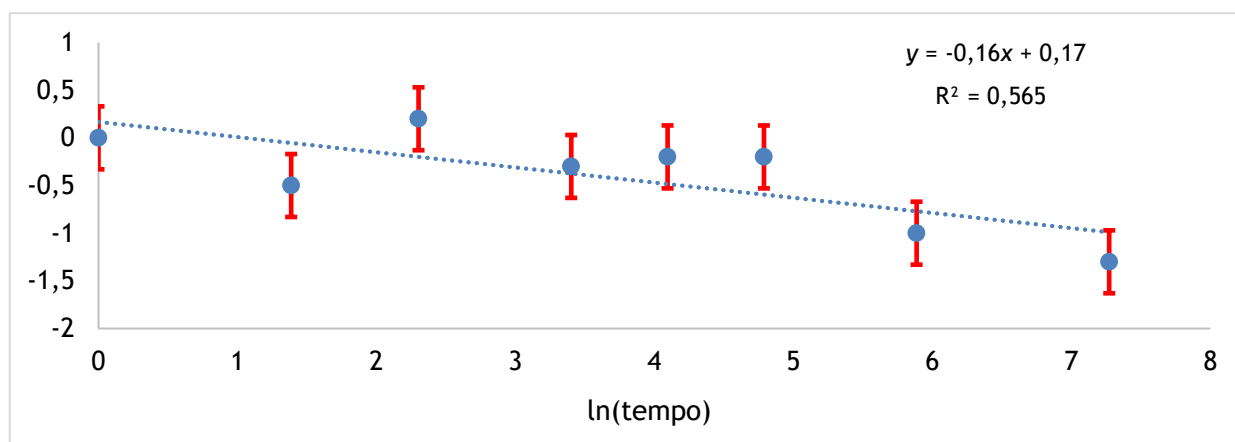


Figura 20 - Tendência obtida para o Produto A exposto a 80 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,33).

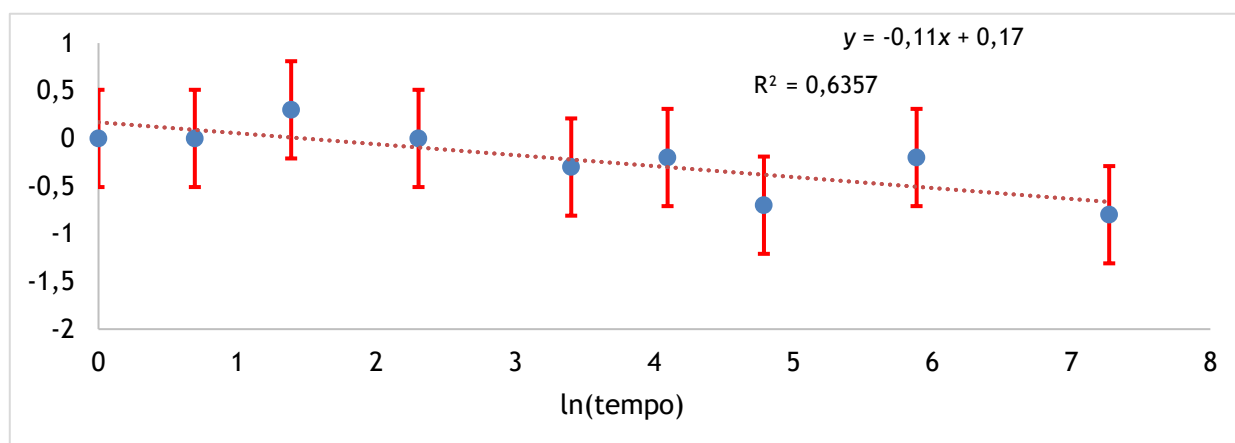


Figura 21 - Tendência obtida para o Produto A exposto a 100 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,51).

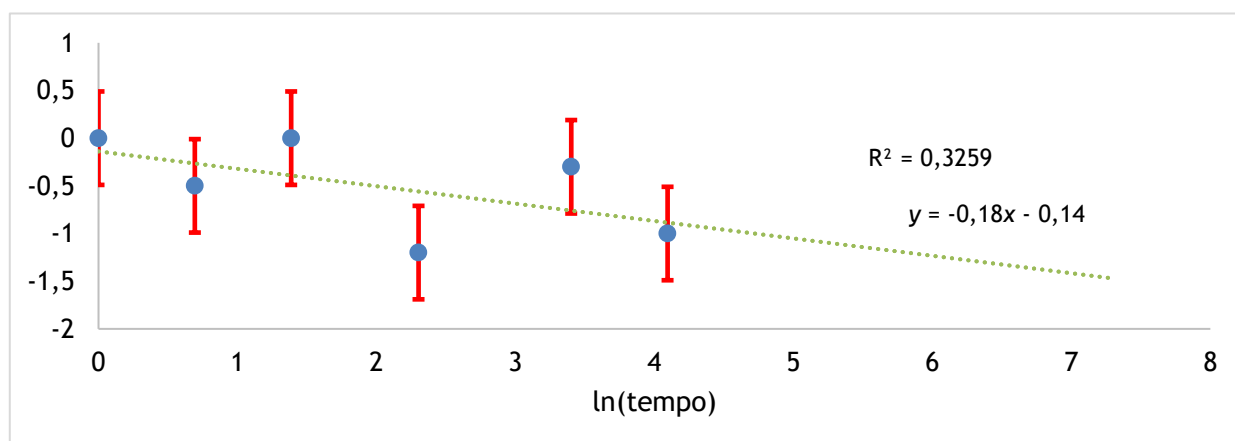


Figura 22 - Tendência obtida para o Produto A exposto a 120 °C e diferentes tempos de residência na estufa com ventilação (desvio padrão de 0,49).

Os resultados obtidos e apresentados nas figuras 20, 21 e 22 permitem concluir que há uma tendência para a diminuição do odor com o aumento da temperatura. Apesar de não haver uma boa correlação entre os valores e a linha de tendência obtida, é necessário ter em conta que o ensaio realizado, método VDA 270 C-3, tem um erro associado muito elevado. É ainda visível o aumento do declive da reta (valor absoluto) obtida entre as temperaturas de 80 °C e 120 °C e entre as temperaturas de 100 °C e 120 °C. No entanto, o declive da reta de ajuste não aumentou do ensaio realizado a 80 °C e 100 °C, como seria de esperar. Este facto foi atribuído aos erros elevados na quantificação do odor libertado; para confirmar estes resultados seria necessário a repetição destes ensaios.

É ainda importante realçar que para que seja possível uma melhor compreensão do efeito da convecção forçada combinada com o aumento da temperatura é necessário que haja um controlo da quantidade de COVs emitidos assim como a sua composição. Para esta análise seria necessário o uso de uma estufa acoplado a um GC-MS-O, permitindo a discriminação e a caracterização dos COVs.

4.4.2 Convecção forçada

De modo a determinar o efeito isolado da convecção forçada no odor final do artigo foi realizado o ensaio que se encontra descrito no capítulo 3.5. O artigo que esteve colocado diretamente em frente à ventoinha durante 7 dias foi comparado a um artigo que cumpriu 7 dias de acondicionamento nas condições descritas no capítulo 3.1. Ambos os artigos cumpriram estes prazos no laboratório, ou seja, com condições atmosféricas controladas. Os resultados deste estudo encontram-se apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados obtidos pelo método VDA 270 C-3 para o Produto A com e sem ventilação.

7 dias de Acondicionamento	
Sem Ventilação	Com Ventilação
-	-0,5

Este estudo permitiu determinar que a convecção forçada permite a redução do odor em 0.5 valores. Isto significa que um arejamento que garanta uma renovação eficaz da camada de ar que se encontra à superfície do artigo permite uma diminuição do odor sentido.

5 Conclusões

O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de soluções que permitam uma redução, ou até a eliminação, do odor libertado pelos artigos produzidos pela TMG Automotive. O odor destes artigos é sentido devido à libertação de COVs que migram do interior para o exterior. No entanto, nem todos os vapores que são libertados afetam o odor do artigo. Num estudo interno foram identificados os compostos como sendo 3 cetonas que mais contribuem para o odor sentido.

De modo a diminuir o odor foram estabelecidas três abordagens distintas: a) a incorporação de adsorventes no acabamento superficial; b) a implementação de cargas lamelares no artigo e; c) o efeito combinado do aumento de temperatura com a convecção forçada. A avaliação do odor foi realizada de acordo com o método VDA 270 C-3.

Inicialmente foi estudado o uso de adsorventes. Para validar esta abordagem foram obtidas isotérmicas de adsorção que permitiram comparar as capacidades de adsorção entre o Zeólito A e o Zeólito B. Foi ainda realizado um ensaio de picnometria de hélio para determinar a massa volúmica de cada adsorvente estudado. As isotérmicas foram obtidas usando metil etil cetona onde foi observado que o Zeólito A apresentava uma concentração de saturação de $1,56 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Tendo em conta este resultado foi decidido usar o Zeólito A como adsorvente para a retenção dos COVs responsáveis pelo odor. O ensaio consistiu na adição de 5 % em massa do adsorvente a uma laca aquosa; esta laca foi posteriormente aplicada num artigo e avaliado o odor. Observou-se uma redução de odor comparativamente ao artigo padrão (sem zeólito) sem acondicionamento. No entanto, após o acondicionamento este comportamento inverteu-se, ou seja, o odor no artigo com zeólito foi superior. Este comportamento foi atribuído à dessorção dos compostos adsorvidos, levando a um aumento de concentração de COVs e, conseqüentemente, a um aumento da intensidade do odor.

As cargas lamelares foram introduzidas no artigo na mesma concentração mássica que a carga normalmente usada e, para estas experiências removida da formulação do artigo. A mica foi introduzida para aumentar o efeito barreira à difusão dos odores. Foram ainda realizados mais três ensaios em que a quantidade de mica foi aumentada em 3 %, 8 % e 23 %. Os resultados obtidos não apresentaram nenhuma tendência, o que não permitiu concluir que a adição de mica não estava a contribuir para o aumento do efeito barreira à difusão dos odores.

Por fim, estudou-se o efeito da convecção forçada combinada com o aumento da temperatura. Os ensaios realizados permitiram concluir que, de facto, ocorre uma diminuição efetiva do odor a todas as temperaturas testadas, 80 °C, 100 °C e 120 °C. Foi ainda visível a tendência na diminuição do odor tanto com o tempo de residência na estufa como com o aumento de temperatura. Assim, o objetivo principal desta dissertação foi alcançado e concluí-

se que a melhor abordagem, face às abordagens tomadas, consiste no aumento da temperatura combinada com o efeito da convecção forçada.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Esta dissertação tinha como objetivo o desenvolvimento de soluções para a remoção total ou parcial de odores de revestimentos para o interior automóvel. Tendo em conta os resultados obtidos pode concluir-se que, de facto, uma solução foi encontrada que consiste no recurso à convecção forçada combinada com o aumento da temperatura. Tal como pode ser analisado através dos resultados anteriormente apresentados é notável a redução do odor a temperaturas de 80 °C, 100 °C e 120 °C. Para além desta conclusão foi possível descartar o uso de adsorventes uma vez que, com a passagem do tempo esta solução leva a um aumento da intensidade do odor.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Todo o trabalho realizado foi baseado em aproximações, tal como no estudo das capacidades de adsorção, e em ensaios com um erro associado elevado, VDA 270 C-3. Todos estes fatores apresentaram um grande desafio para a análise dos resultados. Outro grande desafio prende-se com o facto de o painel de pessoas certificadas para efetuar o método VDA 270 C-3 apenas puder efetuar um reduzido número de ensaios por dia, o que limitou em muito o trabalho que poderia ser realizado.

Os ensaios tiveram grandes dificuldades associadas, não só pelo tempo para a sua realização, que era escasso, como devido à falta de equipamento. Deste último destaca-se a ausência de um equipamento que permitisse a realização de isotérmicas de adsorção com compostos com pontos de ebulição mais elevados. Equipamentos com um controlador de pressão mais preciso e com capacidade de obtenção de valores de temperatura superiores permitiriam a obtenção de resultados mais concretos e não de uma aproximação como foi efetuado.

Neste trabalho, apesar de resultados positivos terem sido obtidos aquando da convecção forçada combinada com o aumento da temperatura e resultados negativos terem sido obtidos no uso de adsorventes, tendo em conta a aplicação pretendida, o uso de cargas lamelares não apresentou resultados conclusivos. No entanto, este método apresenta, em teoria, uma possível solução para a redução do odor. Assim, é necessário recorrer a novos ensaios para que seja possível comprovar ou refutar esta teoria. Recorrer ao molhamento antes da adição da carga levaria a que não houvesse a presença de ar na matriz polimérica o que limitaria a libertação dos compostos. Outra hipótese seria recorrer a ensaios com outras cargas lamelares, tal como talco, ou efetuar o mesmo ensaio novamente com mica, mas com tamanhos de partícula

diferentes. Isto permitiria estabelecer uma relação entre o tamanho de partícula e o tipo de carga com a libertação de COVs do interior do artigo. Seria ainda fundamental o recurso a um ensaio de SEM de modo a confirmar qual a orientação da carga na matriz polimérica. Para este ensaio seria necessário haver um corte com recurso a nitrogénio líquido de modo a não danificar a zona de corte.

Por fim, a convecção forçada combinada com o aumento da temperatura apresentou resultados positivos no que diz respeito à redução do odor do artigo, no entanto, é necessário a realização de novos ensaios de modo a verificar a tendência de diminuição do odor com o aumento tanto do tempo de residência como com o aumento da temperatura.

6.3 Apreciação Final

Este trabalho permitiu um grande contacto com o mundo empresarial e quais as principais limitações a este associado. Esta dissertação permitiu ainda o melhoramento da autonomia e perceção daquilo que uma pessoa é capaz de alcançar. Foi um trabalho extremamente desafiante que se mostrou uma ferramenta essencial como introdução ao mundo do trabalho.

Referências

- A. Pestrue, J. and D. Lee, S. (2007). Footwear cover with scent-suppressing carbon additive. US 2007/0151122 A1.
- Bataille, P., Boisse, S. and Schreiber, H. (1984). Mica as filler for PVC compounds: Effects of particle size and surface treatment. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 6(4), pp.147-151.
- Bissot, T. (1990). Performance of High-Barrier Resins with Platelet-Type Fillers. *ACS Symposium Series*, pp.225-238.
- Burgess, J., Parsons, S. and Stuetz, R. (2001). Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnology Advances*, 19(1), pp.35-63.
- Cad Crowd. (2017). Three-dimensional simulations for improving complex blade coating processe. [online] Disponível em: <https://www.cadcrowd.com/gallery/project/three-dimensional-simulations-for-improving> [Acedido a 26 de março de 2018].
- C. Henry, M., N. Macnair, R. and L. Erickson, R. (1973). Protective Clothing Fabric. 3,744,534.
- Cui, Y., Kundalwal, S. and Kumar, S. (2016). Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*, 98, pp.313-333.
- Deshmukh, S., Rao, A., Gaval, V. and Mahanwar, P. (2010). Mica-Filled PVC Composites: Effect of Particle Size, Filler Concentration, and Surface Treatment of the Filler, on Mechanical and Electrical Properties of the Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 24(5), pp.583-599.
- Giglia, R. and Battistelli, E. (1990). 4904343 Non-woven activated carbon fabric. *Carbon*, 28(6), p.IV.
- Ho, Y., Porter, J. and McKay, G. (2002). Equilibrium Isotherm Studies For The Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel, and Lead Single Component Systems. *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1/4), pp.1-33.
- J.D. Power. (2016). 2016 China Initial Quality Study (IQS). [online]. Disponível em: <http://www.jdpower.com/press-releases/2016-china-initial-quality-study-iqs> [Acedido a 20 de março de 2018].
- Kalman, E., Löfvendahl, A., Winqvist, F. and Lundström, I. (2000). Classification of complex gas mixtures from automotive leather using an electronic nose. *Analytica Chimica Acta*, 403(1-2), pp.31-38.

- Krishna, A. (2013). Introduction: What Is Sensory Marketing?. *Customer Sense*, pp.1-18.
- Kulshreshtha, A. and Vasile, C. (2002). *Handbook of polymer blends and composites*. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire [England]: Rapra Technology Lt., p.48.
- L. Rispoli, J. (1980). *Deodorizer Footwear*. 4,228,549.
- Lin, C., Yu, K., Zhao, P. and Whei-May Lee, G. (2009). Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests. *Building and Environment*, 44(3), pp.525-533.
- Liu, A., Walther, A., Ikkala, O., Belova, L. and Berglund, L. (2011). Clay Nanopaper with Tough Cellulose Nanofiber Matrix for Fire Retardancy and Gas Barrier Functions. *Biomacromolecules*, 12(3), pp.633-641.
- Liu, Y. and Liu, Y. (2008). Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Separation and Purification Technology*, 61(3), pp.229-242.
- Pinto, A., Cabral, J., Tanaka, D., Mendes, A. and Magalhães, F. (2012). Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polymer International*, 62(1), pp.33-40.
- Priolo, M., Holder, K., Greenlee, S., Stevens, B. and Grunlan, J. (2013). Precisely Tuning the Clay Spacing in Nanobrick Wall Gas Barrier Thin Films. *Chemistry of Materials*, 25(9), pp.1649-1655.
- PubMed Health. (2014). Olfactory System - National Library of Medicine - PubMed Health. [online]. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmedhealth/PMHT0025088/> [Acedido a 20 de fevereiro de 2018].
- Santos, J., Magalhães, F. and Mendes, A. (2008). Contamination of Zeolites Used in Oxygen Production by PSA: Effects of Water and Carbon Dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(16), pp.6197-6203.
- Schreuder-Gibson, H., Truong, Q., Walker, J., Owens, J., Wander, J. and Jones, W. (2003). Chemical and Biological Protection and Detection in Fabrics for Protective Clothing. *MRS Bulletin*, 28(08), pp.574-578.
- Sekelik, D., Stepanov, E., Nazarenko, S., Schiraldi, D., Hiltner, A. and Baer, E. (1999). Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(8), pp.847-857.

- Shivik, J. (2002). Odor-Adsorptive Clothing, Environmental Factors, and Search-Dog Ability. *Wildlife Society Bulletin*, [online] 30(3), pp.721-727. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/3784224> [Acedido a 1 de março de 2018].
- Smith, R. (2016). *Chemical process design and integration*. Chichester: Wiley & Sons, pp.189-192.
- Verrielle, M., Plaisance, H., Vandebilcke, V., Locoge, N., Jauber, J. and Meunier, G. (2012). Odor evaluation and discrimination of car cabin and its components: application of the “field of odors” approach in a sensory descriptive analysis. *Journal of Sensory Studies*, 27(2), pp.102-110.
- Ward, W., Gaines, G., Alger, M. and Stanley, T. (1991). Gas barrier improvement using vermiculite and mica in polymer films. *Journal of Membrane Science*, 55(1-2), pp.173-180.
- Yoo, B., Shin, H., Yoon, H. and Park, H. (2013). Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(1).
- Zhang, Y., Liu, Q., Zhang, Q. and Lu, Y. (2010). Gas barrier properties of natural rubber/kaolin composites prepared by melt blending. *Applied Clay Science*, 50(2), pp.255-259.

Anexo 1 Isotérmicas de adsorção - Modelos Matemáticos

Várias equações matemáticas são usadas para descrever a adsorção de um composto, ou vários, numa superfície. Em 1906, Freundlich apresenta uma relação matemática para a adsorção. Esta equação (equação (9)), é uma equação empírica e apenas pode ser usada numa gama de pressões limitada uma vez que não permite uma descrição eficaz da adsorção a valores elevados de pressão.

$$q_i = h_F P_i^{1/k_F} \quad (9)$$

Onde q_i representa a quantidade adsorvida em moles por unidade de massa e h_F e k_F são parâmetros específicos da equação de Freundlich.

Em 1916 surgiu Langmuir, apresentando um modelo matemático termodinamicamente consistente (equação (10)). Este modelo permitiu uma grande concordância com os valores até então obtidos no estudo de isotérmicas de adsorção. Este modelo permitiu ainda uma coerência com a lei de Henry para pressões reduzidas e prevê um valor máximo, limite de capacidade de adsorção, para pressões elevadas. (Ho, Porter and McKay, 2002)

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i}{1 + b_i P_i} \quad (10)$$

onde q_{max} é a concentração máxima adsorvida que corresponde ao total preenchimento da monocamada, ou seja, do preenchimento de toda a superfície com apenas uma camada de gás, sendo desprezadas as interações entre as moléculas de gás. P representa a pressão e b representa a constante de afinidade entre o adsorvente e o adsorbato.

Em 1948, Sips desenvolveu um modelo matemático que consistia na união entre os modelos de Langmuir e o modelo de Freundlich, sendo também o nome Langmuir-Freundlich ser usualmente atribuído a esta equação (11).

$$q_i = \frac{q_{max,i} (b_i P_i)^{\frac{1}{k_{LF}}}}{1 + (b_i P_i)^{\frac{1}{k_{LF}}}} \quad (11)$$

em que k_{LF} representa uma constante associada à isotérmica.

Esta equação garante a convergência de Freundlich para pressões baixas e leva à criação de um patamar na isotérmica associado à saturação do adsorvente. Por fim, em 1962, Toth apresentou uma equação, derivada da teoria potencial, que se mostrou eficaz na descrição do fenómeno da adsorção em sistemas heterogéneos tais como compostos fenólicos em carbono. Esta equação é apresentada na equação (12).

$$q_i = \frac{q_{max,i} b_i P_i}{\left[1 + (b_i P_i)^{\frac{1}{k_T}} \right]^{1/k_T}} \quad (12)$$

na qual b e k_T representam duas constantes. (Liu and Liu, 2008), (Ho, Porter and McKay, 2002)