

# **CORTIÇA PARA DESEMPENHO ESTÉTICO E FUNCIONAL PARA INTERIOR AUTOMÓVEL**

**ANA RITA SANTOS ALMEIDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 16/10/2020

ENGENHARIA QUÍMICA



---

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Cortiça para desempenho estético e funcional para interior automóvel*

### Dissertação de Mestrado

de

Ana Rita Santos Almeida

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG Automotive



Orientador na FEUP: Prof. Doutor Adélio Mendes

Orientador na TMG Automotive: Eng. Luís Filipe Silva

Coorientadora na TMG Automotive: Doutora Helena Silva



outubro de 2020



## Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero começar por agradecer ao meu orientador na FEUP, Prof. Adélio Mendes, por todo o apoio ao longo da dissertação. O Prof. Adélio Mendes, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Aos meus orientadores na TMG Automotive, Luís Silva e Helena Silva, o meu muito obrigada. Desde o primeiro dia que sempre se disponibilizaram para me ajudar e acompanhar, tanto na empresa como durante o tempo de quarentena, de forma a que conseguisse acabar as tarefas a tempo. De realçar o apoio que a Helena Silva me deu ao longo de todo este projeto, tendo acompanhado de perto todo o processo. A ela, o meu muito obrigada pela amizade e pelo apoio. Quero ainda deixar uma palavra de apreço a todos os colaboradores na empresa que de uma forma, ou de outra, sempre se disponibilizaram para me auxiliar, seja em arranjar o material que eu precisava, a ensinarem-me as técnicas base, ou até mesmo a ambientar melhor nesta nova realidade do mercado de trabalho.

Para além dos intervenientes diretos no processo da dissertação, quero deixar o meu agradecimento aos meus amigos da faculdade. Por me acompanharem em tudo desde o primeiro ano. Por continuarmos a ser um grupo unido apesar de todas as adversidades do momento. Sou-lhes eternamente grata pela ajuda e memórias únicas que criamos ao longo destes cinco anos.

Às minhas amigas de sempre, Catarina, Patrícia e Santiago, assim como ao Apolo, quero agradecer por continuarem a estar lá para mim seja qual for a hora ou o assunto. Sou-lhes eternamente grata por tudo o que já fizeram por mim e por mantermos uma amizade tão forte e bonita ao fim de tantos anos. Que venham os próximos.

À Laura, por ter sido o meu grande pilar nos últimos tempos. Não só em relação a este projeto, mas em tudo. Obrigada pelo amor, carinho, amizade, apoio e incentivo fundamental a escrever esta dissertação.

Por fim, quero agradecer à minha irmã e aos meus pais, por terem tornado possível toda esta jornada. Sem o apoio deles nada disto era possível. Obrigada pelo amor e ajuda que sempre me deram. Não só na faculdade, mas desde sempre.



## Resumo

A indústria automóvel está fortemente empenhada na diminuição da pegada ecológica dos veículos que produz. A inclusão de resíduos de cortiça, provenientes do setor corticeiro, nos materiais plásticos utilizados no setor automóvel, é de grande relevância. Esta inclusão permite o reaproveitamento de uma matéria de origem natural, renovável e biodegradável, que acrescenta valor ao produto e o torna de fácil aceitação no mercado.

Atualmente, a utilização de painéis interiores de cortiça visível não é possível, dado esta descolorar rapidamente sob a ação da luz solar. Esta dissertação estuda um processo inovador de proteção ultravioleta/visível (UV/Vis) da cortiça através da aplicação de três tratamentos distintos, a pigmentação da cortiça com nanopartículas de hematite, a utilização de uma *pré-skin* de poliuretano (PUR) contendo HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*) e a incorporação de lacas contendo UVA (absorvedor ultravioleta) e HALS. A realização do ensaio de solidez à luz permitiu concluir que a utilização destas estratégias de forma isolada não se revela eficaz na proteção UV/Vis da cortiça. Porém, a pigmentação da cortiça combinada com um dos outros dois tratamentos permitiu, pela primeira vez na indústria automóvel, obter um material de cortiça visível que passa a norma de solidez à luz. A análise de microscopia SEM das amostras revelou que a pigmentação da cortiça com partículas de hematite necessita de ser realizada após a remoção do ar da sua superfície, normalmente conseguida por fervura desta. Dada a pequena concentração da hematite nos filmes compósitos produzidos, não foi possível concluir nada sobre a sua presença, nos espectros de absorbância dos filmes. No entanto, foi possível observar que à medida que a amostra passa a conter estabilizante numa maior quantidade de camadas de laca, a absorbância entre os 300 e os 400 nm aumenta. O ensaio de envelhecimento térmico foi realizado de forma a complementar e compreender alguns dos resultados obtidos. Daqui se concluiu que a presença de hematite nos filmes de PVC (policloreto de vinilo) com cortiça tem tendência a potenciar uma maior alteração de cor, embora não tenha sido possível avaliar com clareza a sua influência.

Por fim, é possível afirmar que os objetivos desta dissertação foram cumpridos com sucesso, tendo sido possível desenvolver um método inovador de proteção UV/Vis da cortiça, que se revela bastante eficaz e de fácil incorporação nos materiais da TMG Automotive.

### Palavras Chave (Tema):

cortiça, radiação UV, pele artificial automóvel, proteção UV/Vis

## Abstract

The automotive industry is strongly committed to reducing the ecological footprint of the vehicles it produces. The inclusion of cork waste from the cork sector in plastic materials used in the automotive sector is of great relevance. This inclusion allows the reuse of a material of natural origin, renewable and biodegradable, which adds value to the product and makes it easy to be accepted in the market.

The use of visible cork interior panels is not currently possible, as it discolors rapidly under sunlight. This dissertation studies an innovative process of ultraviolet/visible (UV/Vis) protection of cork through the application of three different treatments, the pigmentation of cork with nanoparticles of hematite, the use of a polyurethane pre-skin containing HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) and the incorporation of lacquers containing UVA (Ultraviolet Absorber) and HALS. The performance of the light fastness test allowed us to conclude that the isolated usage of these strategies in isolation is not effective in the UV/Vis protection of cork. However, the pigmentation of cork combined with one of the other two treatments allowed, for the first time in the automotive industry, to obtain a visible cork material that passes the standard of fastness to light. SEM microscopy analysis of the samples revealed that the pigmentation of cork with hematite particles needs to be performed after the removal of air from its surface, usually achieved by boiling it. Given the small concentration of hematite in the composite films produced, it was not possible to conclude anything about its presence in the absorbance spectrums of the films. However, it was possible to observe that as the sample starts to contain stabilizer in a larger amount of lacquer layers, the absorbance between 300 and 400 nm increases. The thermal aging test was carried out in order to complement and understand some of the results obtained. It was concluded that the presence of hematite in PVC films with cork tends to potentiate a greater discoloration, although it was not possible to clearly evaluate its influence.

Finally, it is possible to affirm that the objectives of this dissertation were successfully fulfilled, and it was possible to develop an innovative method of UV/Vis protection of cork, which proves to be very effective and easy to incorporate into TMG Automotive materials.

**Keywords (subject):** cork, UV radiation, automotive artificial leather, UV/Vis protection



## 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.

*21 de setembro 2020*

*Ana Rita Santos Almeida*



# Índice

|          |                                                                         |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução.....</b>                                                  | <b>1</b>  |
| 1.1      | Enquadramento e Apresentação do Projeto .....                           | 1         |
| 1.2      | Apresentação da Empresa.....                                            | 3         |
| 1.3      | Contributos da autora para o Trabalho.....                              | 4         |
| 1.4      | Organização da Tese .....                                               | 4         |
| <b>2</b> | <b>Contexto e Estado da Arte .....</b>                                  | <b>6</b>  |
| 2.1      | Compósitos .....                                                        | 6         |
| 2.2      | Cortiça .....                                                           | 7         |
| 2.2.1    | Aplicações da cortiça na indústria automóvel .....                      | 8         |
| 2.3      | Degradação da cortiça .....                                             | 9         |
| 2.3.1    | Cromóforos .....                                                        | 9         |
| 2.3.2    | Foto-oxidação e termo-oxidação .....                                    | 9         |
| 2.4      | Foto-estabilização da cortiça.....                                      | 11        |
| 2.4.1    | UVA - Absorvedores Ultravioleta .....                                   | 11        |
| 2.4.2    | HALS - <i>Hindered amine light stabilizers</i> .....                    | 12        |
| 2.4.3    | Pigmentação .....                                                       | 13        |
| 2.5      | Estudos prévios.....                                                    | 14        |
| <b>3</b> | <b>Materiais e Métodos .....</b>                                        | <b>16</b> |
| 3.1      | Materiais.....                                                          | 16        |
| 3.1.1    | Hematite e Cortiça .....                                                | 16        |
| 3.1.2    | UVA e HALS .....                                                        | 16        |
| 3.1.3    | Pastas de PVC, PUR e Lacas .....                                        | 17        |
| 3.2      | Métodos experimentais.....                                              | 18        |
| 3.2.1    | Estratégias para proteção da cortiça do efeito da radiação UV/Vis ..... | 18        |
| 3.2.2    | Incorporação da cortiça nos materiais da TMG .....                      | 19        |
| 3.3      | Métodos de caracterização .....                                         | 22        |
| 3.3.1    | Solidez à luz .....                                                     | 22        |

|                                                      |                                                                                           |           |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.2                                                | Envelhecimento térmico.....                                                               | 22        |
| 3.3.3                                                | Espetrofotometria .....                                                                   | 22        |
| 3.3.4                                                | Microscopia eletrônica de varrimento - SEM .....                                          | 24        |
| 3.3.5                                                | Absorbância.....                                                                          | 25        |
| 3.3.6                                                | Espessura dos filmes .....                                                                | 25        |
| <b>4</b>                                             | <b>Resultados e Discussão .....</b>                                                       | <b>26</b> |
| <b>4.1</b>                                           | <b>Proteção da cortiça da radiação UV.....</b>                                            | <b>26</b> |
| 4.1.1                                                | Ensaio de solidez à luz .....                                                             | 26        |
| •                                                    | Pigmentação da cortiça .....                                                              | 26        |
| •                                                    | Pigmentação da cortiça e utilização de uma <i>pré-skin</i> de PUR contendo HALS.....      | 27        |
| •                                                    | Pigmentação da cortiça e aplicação de lacas com incorporação de UVA e HALS .....          | 31        |
| •                                                    | Pigmentação da cortiça, <i>pré-skin</i> de PUR e incorporação de UVA e HALS na laca ..... | 35        |
| 4.1.2                                                | SEM.....                                                                                  | 38        |
| 4.1.3                                                | Absorbância.....                                                                          | 41        |
| 4.1.4                                                | Envelhecimento térmico.....                                                               | 42        |
| <b>5</b>                                             | <b>Conclusões .....</b>                                                                   | <b>43</b> |
| <b>6</b>                                             | <b>Avaliação do trabalho realizado .....</b>                                              | <b>44</b> |
| 6.1                                                  | Objetivos Realizados .....                                                                | 44        |
| 6.2                                                  | Outros Trabalhos Realizados .....                                                         | 44        |
| 6.3                                                  | Apreciação Final .....                                                                    | 44        |
| <b>7</b>                                             | <b>Referências .....</b>                                                                  | <b>45</b> |
| <b>Apêndice A - Proteção UV/Vis da cortiça .....</b> |                                                                                           | <b>49</b> |
| A.1                                                  | Ensaio de solidez à luz.....                                                              | 49        |
| A.2                                                  | EDS.....                                                                                  | 61        |
| A.3                                                  | Espessura dos filmes utilizados para obter os espectros de absorbância .....              | 62        |
| A.4                                                  | Envelhecimento térmico .....                                                              | 63        |

## Notação e Glossário

|                  |                                 |                                  |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| $T$              | temperatura                     | K                                |
| $T_{\text{amb}}$ | temperatura ambiente            | K                                |
| $h$              | constante de Planck             | J·s                              |
| $\lambda$        | comprimento de onda             | m                                |
| $m$              | massa                           | kg                               |
| $t$              | tempo                           | s                                |
| $c$              | velocidade da luz               | $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$     |
| $E$              | energia ganha por um eletrão    | J                                |
| $\varepsilon$    | coeficiente molar de absorção   | $\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| $C$              | concentração molar              | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$   |
| $d$              | espessura do material           | m                                |
| $\Delta E^+$     | distância entre duas cores      |                                  |
| $L^*$            | coordenada de cor: luminosidade |                                  |
| $a^*$            | coordenada de cor               |                                  |
| $b^*$            | coordenada de cor               |                                  |
| $A$              | absorbância                     |                                  |

### Lista de Siglas

|                      |                                           |
|----------------------|-------------------------------------------|
| <b>BP</b>            | 2-hidroxifenil-benzofenona                |
| <b>BTZ</b>           | (2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol)         |
| <b>HALS</b>          | <i>Hindered Amine Light Stabilizers</i>   |
| <b>HPT</b>           | 2-hidroxifenil-s-triazinas                |
| <b>I&amp;D</b>       | Investigação e Desenvolvimento            |
| <b>I&amp;D&amp;I</b> | Investigação e Desenvolvimento e Inovação |
| <b>OEM</b>           | <i>Original Equipment Manufacturer</i>    |
| <b>PE</b>            | Polietileno                               |
| <b>PIB</b>           | Produto Interno Bruto                     |
| <b>PS</b>            | Poliestireno                              |
| <b>PUR</b>           | Poliuretano                               |
| <b>PVC</b>           | Policloreto de Vinilo                     |
| <b>SEM</b>           | <i>Scanning Electron Microscopy</i>       |
| <b>TMP</b>           | 2,2,6,6-tetrametil-piperidina             |
| <b>UE</b>            | União Europeia                            |
| <b>UV</b>            | Ultravioleta                              |
| <b>UVA</b>           | Absorvedores de Radiação Ultravioleta     |
| <b>VAB</b>           | Valor Acrescentado Bruto                  |
| <b>VFV</b>           | Veículo em Fim de Vida                    |
| <b>Vis</b>           | Visível                                   |

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A União Europeia (UE), em 2018, foi o segundo maior produtor de veículos automóveis, produzindo cerca de 23 milhões. Este valor representa 23 % da produção mundial de automóveis, ficando apenas atrás da China que fabricou 28 milhões - ver Figura 1.1 [1]. O setor automóvel é, por isso, crucial à prosperidade da Europa, contribuindo significativamente para o Produto Interno Bruto (PIB). A indústria automóvel emprega direta e indiretamente cerca de 14 milhões de pessoas, representando 6,1 % do total de empregos na União Europeia. Em 2018, este setor representava 7 % do PIB da UE, sendo que 6,1 milhões dos automóveis produzidos foram exportados, gerando um excedente comercial de 84,4 mil milhões de euros. A indústria automóvel investe 57,4 mil milhões de euros por ano em Investigação e Desenvolvimento (I&D), sendo assim o principal setor na inovação Europeia [1].

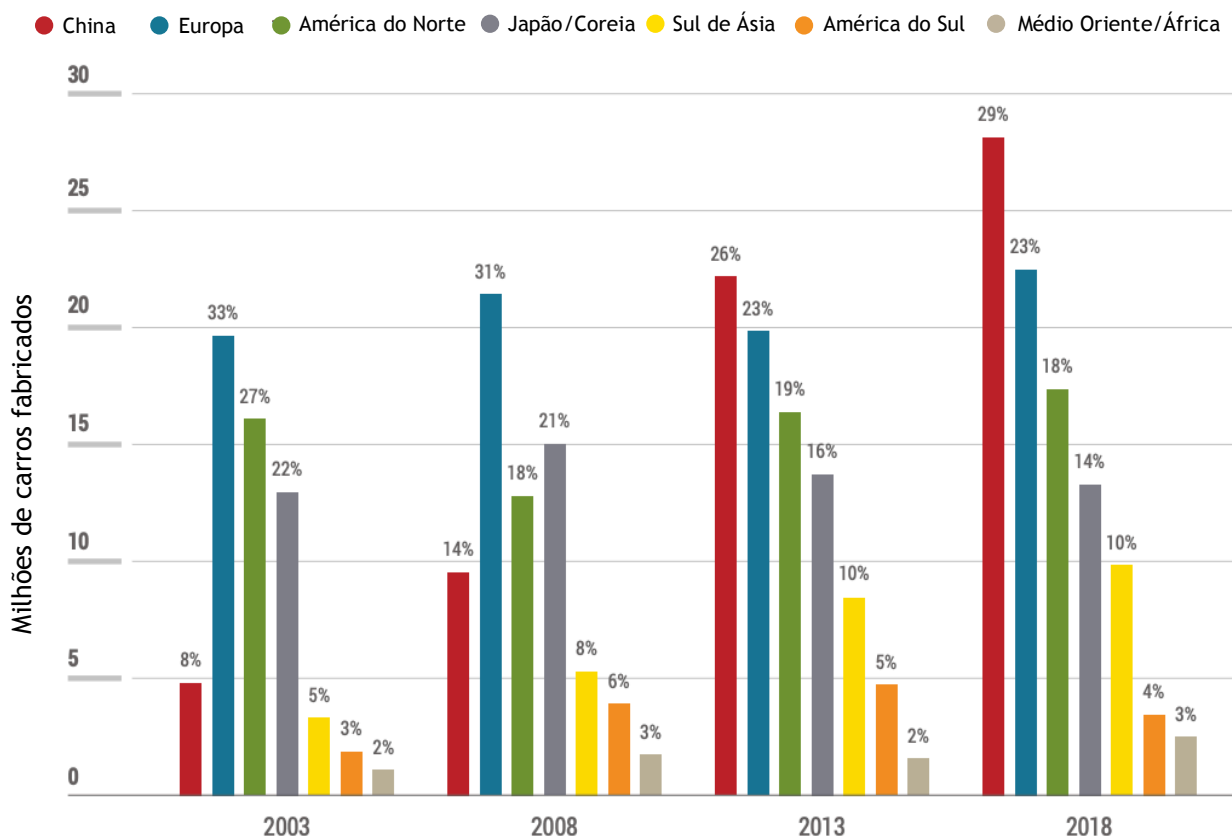
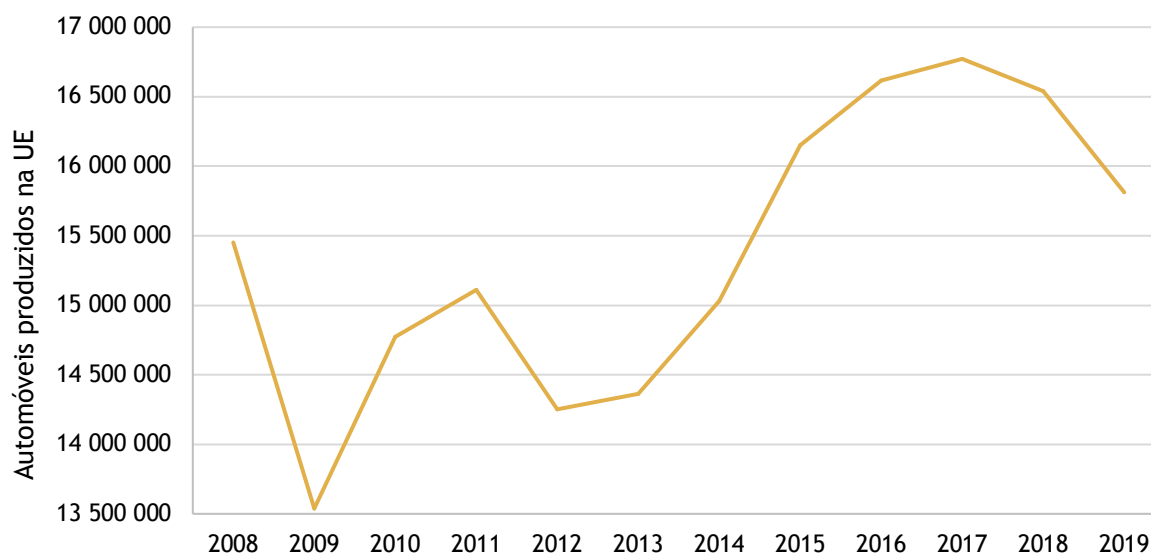


Figura 1.1 - História da produção de veículos automóveis a nível mundial, desde 2003 até 2018 (adaptada de [1]).

Apesar da Europa ser o segundo maior produtor de veículos automóveis, a sua contribuição para a produção mundial tem vindo a diminuir - Figura 1.2 [2]. Esta descida poderá ser justificada por condições financeiras mais apertadas e por um aumento das tarifas sobre a importação de veículos, por parte de países externos à Europa [3]. No entanto, em Portugal, a tendência é contrária.



*Figura 1.2 - Evolução da produção de automóveis de passageiros produzidos na UE, entre 2008 e 2019 (adaptada de [2]).*

A indústria automóvel representa um papel preponderante para a economia nacional, tendo produzido 295 mil veículos em 2018. Dos veículos produzidos, cerca de 97 % foram exportados resultando num volume de negócio de 13,7 mil milhões de euros [4]. Este setor industrial tem crescido *ca.* 7 % por ano, tendo representado 7,1 % do PIB nacional e um Valor Acrescentado Bruto (VAB) de 3,5 mil milhões de euros, em 2018 [4]. No entanto, o consumo de energia é a maior fonte de emissões de gases de efeito de estufa, sendo responsável por 73 % das emissões mundiais. Este setor inclui transporte, eletricidade e geração de calor, fabricação e construção, edifícios e outras queimas de combustível [5]. Dentro do setor da energia, a geração de calor e eletricidade revela-se como o principal emissor, seguido do transporte, responsável por 15 % do total de emissões de gases de efeito de estufa [5]. A aposta em Investigação e Desenvolvimento e Inovação (I&D&I) torna-se assim imperativa, de forma a contribuir para a diminuição destes valores, assim como para tornar o mercado europeu mais competitivo. Deste modo, desde janeiro de 2020 que as construtoras de automóveis da Europa são obrigadas a cumprir as novas regulamentações da UE. Estas regulamentações indicam que todos os novos carros de passageiros ou comerciais ligeiros produzidos, não podem ultrapassar emissões de CO<sub>2</sub>

de  $95 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$  [6]. Em termos de metas futuras, espera-se que a partir de 2030, os automóveis de passageiros emitam em média menos 37,5 % e os comerciais ligeiros novos, menos 31 %, relativamente aos níveis de 2021 [7]. Para além disto, é esperado que até 2050, a UE tenha um impacto neutro no clima, em consonância com o Acordo de Paris [8]. Este acordo, que entrou em vigor a 4 de novembro de 2016, consiste num plano de ação para reduzir o aquecimento global [9]. Envolve 195 países, tendo como objetivo principal reduzir a emissão de gases de efeito de estufa e limitar o aumento de temperatura global a  $2^\circ\text{C}$  [9].

O alcance das metas propostas fica dependente do desenvolvimento de novos produtos, que permitam a diminuição do consumo de combustível dos automóveis. Uma das soluções pode passar pela inclusão de materiais mais leves, que permitam a redução do peso dos automóveis, e consequentemente, uma diminuição do seu consumo de combustível e emissões de  $\text{CO}_2$ . A cortiça revela-se assim como um material de interesse, uma vez que apresenta uma densidade inferior à dos materiais normalmente utilizados no interior de carros, como o policloreto de vinilo (PVC) e o poliuretano (PUR). Para além disto, o facto de ser um produto de origem natural auxilia na redução do impacto ambiental na indústria.

A presente dissertação descreve um processo de otimização de pele sintética em que a cortiça é incluída nos materiais da TMG Automotive, focando na vertente estética e funcional. Pretende-se que a cortiça seja visível à superfície do material (vertente estética), garantindo que a inclusão da mesma não confere características indesejadas ao produto (vertente funcional). O principal objetivo é o desenvolvimento de estratégias que permitam que a cortiça incluída nestes materiais apresente uma elevada estabilidade, quando exposta a radiação solar.

## 1.2 Apresentação da Empresa

Em 1937, a Fábrica de Fiação e Tecidos do Vale foi fundada por Manuel Gonçalves. A transição da empresa para Sociedade Anónima deu-se em 1965, pelo que se passou a designar pelo nome atual, Têxtil Manuel Gonçalves (TMG). Inicialmente, a empresa focava-se na indústria têxtil, mas rapidamente iniciou um processo de diversificação para outras áreas, nomeadamente TMG Textiles, TMG Energy, TMG Retail e, por fim, TMG Automotive. Esta última é responsável pela produção de tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel.

A TMG mantém presente a filosofia do seu fundador, que considerava que a tecnologia e a qualidade devem andar de mãos dadas. A empresa encontra-se certificada a nível de qualidade e de ambiente, pelas normas EN ISO 9001 e EN ISO 14001. Para além disto, tem ainda a certificação NP 4457:2007 referente à Investigação, Desenvolvimento e Inovação.

Na indústria automóvel as empresas encontram-se divididas por uma hierarquia, em que as empresas construtoras de automóveis se denominam OEM (*Original Equipment Manufacturer*), as empresas que fornecem os componentes automóveis diretamente à OEM designam-se por *First-Tier*, uma empresa que fornece a uma *First-Tier* nomeia-se de *Second-Tier*, e assim sucessivamente. Posto isto, a TMG Automotive classifica-se, na grande parte dos seus projetos, como uma *Second-Tier*, em termos de posicionamento na cadeia de fornecimento.

Atualmente, a TMG Automotive é a segunda maior fornecedora a nível europeu dentro da sua área de ação, procurando continuamente melhorar e adaptar a qualidade dos seus produtos, enquanto trabalha no sentido de minimizar o impacto ambiental da indústria.

### 1.3 Contributos da autora para o Trabalho

A presente dissertação explorou o desenvolvimento de um novo método que confere proteção UV/Vis à cortiça, sendo assim as seguintes tarefas foram realizadas por mim, nesse sentido:

- Escolha das percentagens de hematite a usar na incorporação da mesma na cortiça, assim como o tempo de agitação e temperatura a que a solução se encontrou sujeita;
- Definição da quantidade de cortiça e água a utilizar para a pigmentação da mesma;
- Participação no mapeamento das estratégias adicionais a utilizar, tais como a definição da quantidade de estabilizante 2 a incorporar nas lacas e escolha dos ensaios a realizar após aplicação de cada estratégia;
- Produção das amostras;
- Escolha das amostras a serem estudadas em cada ensaio.

De salientar que as hipóteses fornecidas foram discutidas com os orientadores, de forma a otimizar todo o processo de estudo.

### 1.4 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em 5 capítulos principais:

- **Introdução** - Neste capítulo é feito um pequeno enquadramento e explicação do projeto a desenvolver, assim como uma breve apresentação da empresa e dos contributos que o trabalho forneceu à mesma;
- **Contexto e Estado da arte** - Esta secção dedica-se a contextualizar alguns conceitos, tais como, materiais compósitos com cortiça. Para além disto, consta informação dos problemas que a incorporação da cortiça pode trazer, assim como possíveis soluções.

- **Materiais e Métodos** - Este capítulo destina-se à descrição dos materiais e métodos utilizados no desenvolvimento desta dissertação.
- **Resultados e Discussão** - Neste segmento são apresentados os resultados obtidos assim como uma discussão e análise dos mesmos.
- **Conclusões** - Este capítulo destina-se a apresentar as conclusões principais tendo em conta a análise dos resultados feita na secção anterior.
- **Avaliação do Trabalho Realizado** - O capítulo final destina-se à apreciação global do projeto realizado assim como perspectivas para trabalho futuro.

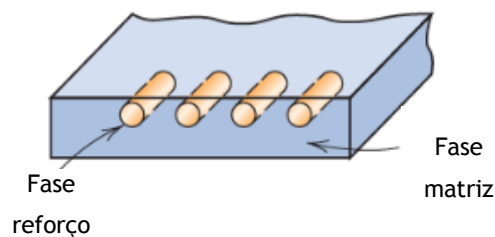


## 2 Contexto e Estado da Arte

Desde 2015 que em Portugal se definiu que em média, a reutilização e reciclagem dos veículos em fim de vida (VFV), deve ser, no mínimo, 85 % em massa por veículo e por ano, segundo a diretiva nº 2000/53/CE [10]. Para além disto, em média, a reutilização e a valorização de todos os VFV devem ser superiores a 95 % em massa por veículo e por ano [10]. Assim, a indústria automóvel encontra-se numa constante procura por soluções que diminuam o seu impacto ambiental. Uma dessas soluções centra-se na substituição dos materiais atualmente usados, por outros mais leves e de origem natural.

### 2.1 Compósitos

Um compósito é um material que consiste na combinação de dois ou mais materiais, que apresentam propriedades diferentes [11]. Deste modo, um compósito é constituído essencialmente por duas fases, a fase da matriz e a fase de reforço - Figura 2.1. A fase da matriz, que envolve a outra fase, tem como função proteger os constituintes da fase de reforço dos efeitos ambientais como altas temperaturas, luz ultravioleta, entre outros. A fase de reforço é composta por materiais que realçam as propriedades mecânicas, eletromagnéticas ou químicas do compósito como um todo [11].



*Figura 2.1 - Representação esquemática de um material compósito (adaptada de [11]).*

O reforço pode distinguir-se entre fibras, partículas e estrutural, enquanto que o tipo de matriz poderá ser orgânica, metálica ou cerâmica. A matriz orgânica divide-se ainda entre polímeros termoplásticos e termoendurecíveis [12]. Os termoplásticos amolecem e fluem sob a ação do calor e da pressão, endurecendo após o arrefecimento. Estes polímeros, quando combinados com ingredientes apropriados, podem suportar vários desses ciclos de aquecimento e arrefecimento sem sofrer nenhuma quebra estrutural. Exemplos de polímeros termoplásticos são o polietileno (PE), poliestireno (PS) e o policloreto de vinilo (PVC) [13]. Um termoendurecível é um polímero que sofre uma alteração química para produzir um polímero sólido reticulado. Antes de se encontrarem reticulados, podem ser moldados nas formas

desejadas pela aplicação de calor e pressão, mas não podem ser reutilizados depois de processados, uma vez que as reações são irreversíveis. Exemplos de polímeros termoendurecíveis incluem resinas fenólicas, epóxis e poliuretano. [13]

O presente trabalho foca-se na produção de compósitos poliméricos contendo cortiça. Para além da cortiça, existe uma enorme variedade de polímeros de origem natural, como a borracha e o algodão [14]. A utilização destes materiais contribui para um produto final mais sustentável e com menor impacto ambiental.

## 2.2 Cortiça

A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus suber* L.), sendo, por isso, um tecido vegetal 100 % natural. A extração desta matéria-prima é feita por profissionais altamente especializados, com uma periodicidade de 9 anos, sendo que se inicia apenas quando a árvore atinge os 25 anos de vida [15]. A cortiça das duas primeiras extrações denomina-se de cortiça “virgem” e “secundeira”, respetivamente, exibindo uma superfície exterior muito irregular. As suas características fazem com que seja usada, essencialmente, para trituração e fabrico de aglomerados. A partir do terceiro descortiçamento, a cortiça agora denominada “amadia”, já se encontra com qualidade, apresentando uma textura mais uniforme, permitindo que seja usada no fabrico de rolhas [15].

Em termos macroscópicos, a cortiça é um material leve, elástico, bom isolante térmico e elétrico, assim como bom absorvedor acústico. Para além disto, apresenta uma combustão lenta e é praticamente impermeável a líquidos e gases, devido à suberina e cerina presentes na constituição das células [16, 17]. Microscopicamente, é formada por uma colmeia de células, como se observa na Figura 2.2, preenchidas com uma mistura de gases muito semelhante ao ar, que ocupa cerca de 90 % do volume [17]. As paredes celulares são constituídas por uma base estrutural de lenhina e celulose, por suberina e polifenóis e ainda por ceras extratáveis. A parede das células de cortiça apresenta cinco camadas. Duas camadas de natureza celulósica que forram as cavidades celulares, duas mais interiores com suberina e ceras, que conferem impermeabilidade, e uma camada média lenhificada que confere rigidez e estrutura [17].

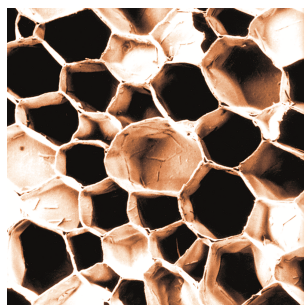


Figura 2.2 - Estrutura alveolar da cortiça (extraído de [18]).

Quimicamente, a cortiça apresenta dois constituintes principais, a suberina, que corresponde a 45 % da sua composição mássica, e a lenhina, responsável por 27 % dessa constituição. Para além destes, existem ainda outros compostos embora com menos expressão, como os polissacarídeos, ceróides e taninos [17]. A suberina é uma macromolécula de carácter alifático, cuja função consiste em minimizar as perdas de água, controlar as transferências gasosas e impedir a passagem de moléculas de elevado tamanho na cortiça. A lenhina é um polímero aromático, associado à celulose, que confere rigidez às paredes celulares. A remoção de um destes constituintes resulta na destruição irreversível da estrutura celular das paredes da cortiça [19].

### 2.2.1 Aplicações da cortiça na indústria automóvel

No ramo automóvel, existe uma constante preocupação em diminuir o peso do carro, pelas razões mencionadas anteriormente. Portanto, a *Mercedes* surgiu com um protótipo em que o interior do carro foi forrado com cortiça [20] - Figura 2.3 a). Tendo em conta as propriedades deste material, tais como o facto de ser um bom isolante térmico e acústico, vários estudos têm sido feitos de forma a incorporar a cortiça em automóveis. Um outro exemplo disso é o *Peugeot 208 Natural*, que tem um tejadilho e painel de bordo forrados a cortiça [21] - Figura 2.3 b).



Figura 2.3 - Protótipos de cortiça a) Mercedes (extraída de [20]); b) Peugeot (extraída de [21]).

Apesar das inúmeras vantagens da cortiça, a sua utilização na indústria automóvel ainda carece da resolução de alguns problemas, tais como a degradação tanto por radiação ultravioleta (foto-oxidação) como térmica (termo-oxidação).

## 2.3 Degradação da cortiça

### 2.3.1 Cromóforos

Um grupo cromóforo é um grupo de átomos ou elétrons que faz parte de uma molécula orgânica, definindo a sua cor [22]. Uma vez que define a sua cor, um cromóforo é a região da molécula em que a diferença de energia entre duas orbitais moleculares se encontra dentro do espectro visível. A molécula adquire uma cor quando absorve determinados comprimentos de onda e transmite ou reflete outros. A luz visível que atinge o cromóforo pode assim ser absorvida tornando o elétron excitado, causando uma mudança estrutural da molécula [22].

Os cromóforos abrangem a maioria dos constituintes da cortiça, o que significa que todos eles potenciam a sua cor. No entanto, a lenhina é apontada como sendo o constituinte que mais influencia a cor da cortiça [23]. Os principais grupos funcionais na composição das unidades cromóforas da lenhina são os grupos carbonilo, etilénico e os anéis aromáticos [23] - Figura 2.4. Estes grupos absorvem em diferentes comprimentos de onda da região do ultravioleta [24]. O grupo carbonilo apresenta dois picos de absorção, um entre os 280 nm e outro aos 188 nm, ao passo que o grupo etilénico apresenta apenas um pico de absorção aos 175 nm [24]. Por fim, o anel aromático absorve em três comprimentos de onda distintos, aos 184 nm, aos 202 nm e aos 255 nm [24].



*Figura 2.4 - Principais grupos funcionais na composição das unidades cromóforas da lenhina.*

A interação da lenhina com a radiação UV/Visível na presença de oxigénio é a principal causa da sua oxidação [25]. A foto-oxidação da lenhina refere-se a um processo onde este polímero sofre modificações químicas, tais como a rutura de uma ligação, ou a perda de hidrogénio, resultando na posterior mudança de cor [25].

### 2.3.2 Foto-oxidação e termo-oxidação

Uma vez que a lenhina é o principal constituinte químico responsável pela foto-degradação da madeira [26], acredita-se que também o seja na cortiça. Isto deve-se ao elevado número de cromóforos presentes na estrutura da lenhina, assim como ligações duplas, grupos carbonilo e grupos hidroxilo [26]. Isto torna-se um problema crítico na incorporação de cortiça no interior

automóvel, principalmente nas zonas de maior exposição à luz solar, uma vez que a lenhina sofre oxidação.

A oxidação de materiais orgânicos induzida pela luz ou pelo calor é um processo radical complexo caracterizado por reações de iniciação, propagação, ramificação de cadeia, cadeia autocatalítica e terminação. A reação de iniciação da foto-oxidação (1), inicia-se quando um cromóforo (CH) absorve a energia de radiação, tornando-se altamente reativo, dando origem a radicais livres ( $R\cdot$ ). Sob a influência de calor, a foto-oxidação pode tornar-se mais rápida, através da termo-oxidação (2). Os radicais livres formados durante os processos de foto-oxidação e termo-oxidação reagem com oxigénio para formar radicais de peróxido ( $ROO\cdot$ ) (4), que atacam o polímero (P-H) dando origem a hidroperóxidos instáveis ( $ROOH$ ) (5). Estes hidroperóxidos fragmentam devido à radiação UV e/ou calor, formando radicais livres adicionais (6), dando continuidade ao ciclo - Figura 2.5 [27]. O processo de foto-oxidação resulta na descoloração do material [27].

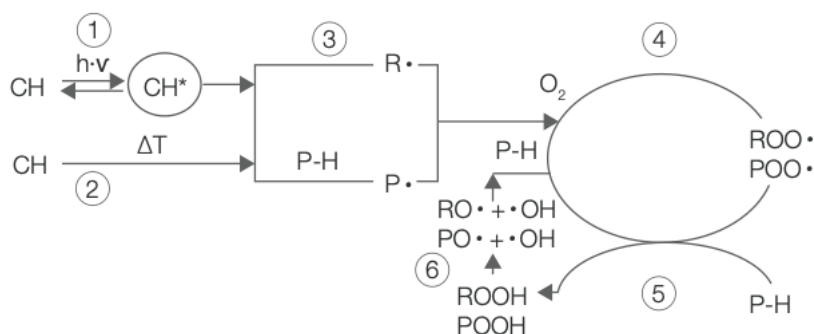


Figura 2.5 - Mecanismo de foto-oxidação e termo-oxidação (extraído de [27]).

A degradação térmica da cortiça depende fortemente da temperatura, o que resulta em diferentes percentagens de perda de massa. Ao analisar a Figura 2.6, observa-se que a partir de 200 °C perde-se 15 % da massa seca inicial, e a perda de massa aumenta rapidamente para temperaturas mais altas (27 % a 250 °C, 49 % a 300 °C, 62 % a 350 °C) até formar cinzas a 450 °C [28]. Perto dos 100 °C observam-se as primeiras alterações com a perda de moléculas de água [29]. Os polissacarídeos são os componentes mais sensíveis ao calor, uma vez que, a 200 °C as hemiceluloses desaparecem e a celulose é degradada [28]. A suberina é a mais resistente, uma vez que a sua degradação começa apenas a aproximadamente 250 °C. A estrutura celular da cortiça também é significativamente influenciada pela temperatura. Após o aquecimento, as células expandem e as paredes celulares esticam, atingindo um aumento máximo do volume

celular a 250 °C. Acima de 300 °C a estrutura das paredes celulares é consideravelmente alterada, apresentando danos físicos profundos [28].

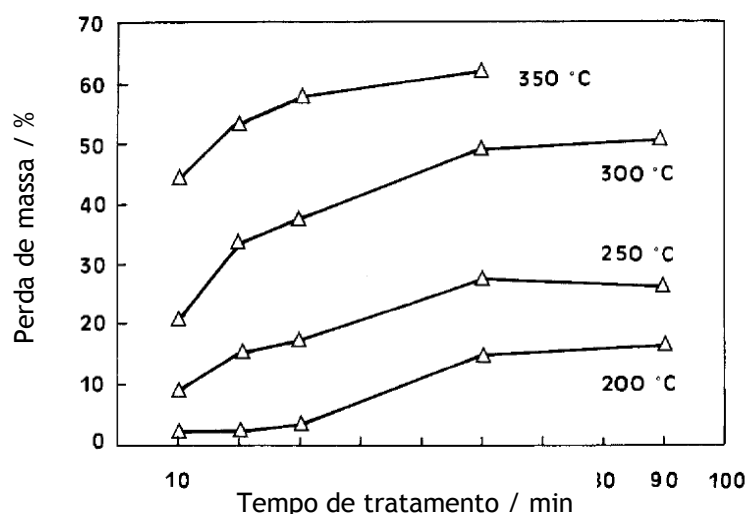


Figura 2.6 - Percentagem de massa perdida em função do tempo de tratamento e aumento de temperatura, na cortiça (adaptado de [28]).

## 2.4 Foto-estabilização da cortiça

O espectro solar que atinge a superfície da Terra é constituído predominantemente por radiação ultravioleta, com um comprimento de onda entre os 100 nm e os 400 nm, pela radiação visível, entre os 400 nm e os 800 nm, e pela infravermelha, acima de 800 nm [30]. A incidência de radiação no material provoca a sua foto-oxidação, que ocorre em condições ambiente na presença de luz e de oxigénio, resultando na descoloração dos estratos orgânicos. As principais estratégias de proteção destes materiais são: adição de fotoestabilizantes orgânicos, que se podem classificar conforme o seu modo de atuação como absorvedores de radiação ultravioleta (UVA) ou aminas (*Hindered Amine Light Stabilizers* - HALS); e a adição de fotoestabilizantes inorgânicos, tais como certos pigmentos.

### 2.4.1 UVA - Absorvedores Ultravioleta

O modo de ação dos UVA consiste na conversão da radiação absorvida em calor [31]. Atualmente, as três classes de UVA mais utilizadas são 2-hidroxifenil-benzofenona (BP), 2-hidroxifenil-s-triazinas (HPT) e 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol (BTZ) [27], que absorvem numa gama de comprimento de onda entre os 280 nm e os 400 nm [32].

A principal função do UVA é absorver a radiação UV incidente de forma a proteger os grupos cromóforos do substrato [31]. A forma como os UVA dissipam a energia radiante absorvida envolve um equilíbrio ceto-enólico das estruturas tautoméricas do composto BTZ [31] - Figura 2.7. Sob exposição à radiação, o UVA ① transforma-se no seu estado excitado ②, onde acontece a transferência intramolecular do protão [31]. A molécula volta ao seu estado fundamental ①, através da dissipação de energia sob a forma de calor [31] - Figura 2.7. Este mecanismo também se verifica para o UVA BP [31].

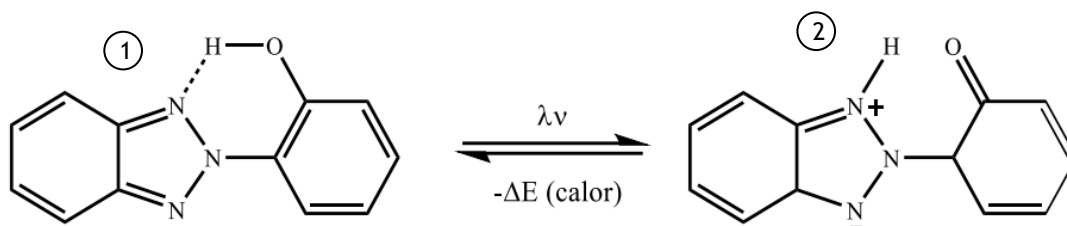


Figura 2.7 - Mecanismo de ação do UVA BTZ, (2-(2-hidroxifenil)-benzotriazol) (extraído de [31]).

#### 2.4.2 HALS - *Hindered amine light stabilizers*

As aminas HALS são fotoestabilizantes que atuam na desativação dos radicais livres formados. Esta classe de estabilizantes de aminas baseia-se em derivados de 2,2,6,6-tetrametil-piperidina (TMP) [27] e são muito eficazes na inibição da foto-oxidação de polímeros. O modo de ação dos HALS é um processo cíclico regenerativo, de acordo com o Ciclo de Denisov - Figura 2.8. O composto HALS ① é convertido no radical  $\text{NO}^\bullet$ , na presença de oxigénio e radiação UV. Este radical capta o radical livre  $\text{R}^\bullet$  dando origem a  $\text{N-OR}$  ③, que reage com os radicais peróxido,  $\text{ROO}^\bullet$ , formando intermediários que decompõem em produtos inofensivos, reformando o radical  $\text{NO}^\bullet$ . A oxidação dos HALS em radicais  $\text{NO}^\bullet$  é relativamente lenta e depende da temperatura, não sendo muito eficiente para valores superiores a  $80^\circ\text{C}$ . Por esta razão costumam ser combinados com UVA, contribuindo para uma proteção da radiação UV mais eficaz [27, 33].

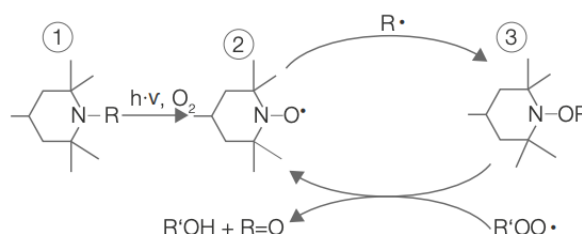


Figura 2.8 - Modo de ação de HALS de acordo com o ciclo de Denisov (extraído de [27]).

### 2.4.3 Pigmentação

Uma das estratégias mais antigas consiste na incorporação de pigmentos que providenciam proteção ultravioleta [33]. Estes pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos, que diferem, além de na composição, nas reações químicas e físicas que produzem quando atingidos por raios de luz solar. Os filtros orgânicos absorvem a radiação, ao passo que os inorgânicos absorvem, refletem e espalham a luz solar [34]. Alguns dos filtros inorgânicos mais conhecidos são o óxido de zinco, óxido de ferro e o dióxido de titânio [35].

- Hematite

A hematite ou óxido de ferro III, é um semicondutor que se revela de elevado interesse para este trabalho devido às suas características. Nos semicondutores, a condutividade elétrica deve-se ao movimento dos transportadores de carga livre no sólido. Esses transportadores podem ser elétrons, na banda de condução vazia, ou lacunas, na banda de valência. Os semicondutores podem ser de tipo p ou tipo n. Num semicondutor do tipo p, a condutividade deve-se principalmente às lacunas, enquanto num semicondutor do tipo n, envolve elétrons [36].

Um material para ser considerado como semicondutor tem de dispor de uma separação entre a banda de valência e a banda de condução inferior a 5 eV [36]. Essa diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução define-se por hiato energético [37]. Este valor determina a região do espectro solar que o material é capaz de absorver [38], ou seja, um hiato energético menor permite a absorção de radiação com comprimentos de onda maiores [39]. Através da análise da Figura 2.9, constata-se que a hematite possui um valor relativamente baixo, mais concretamente, cerca de 2,2 eV. Isto significa que a hematite absorve a comprimentos de onda menores que 564 nm (Equação (2.1), ou seja, absorve a radiação UV incidente assim como uma parte da visível.

$$E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (2.1)$$

Na Equação (2.1)  $E$  é a energia ganha por um elétron que o faz transitar para o estado excitado,  $h$  a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz e  $\lambda$  o comprimento de onda.



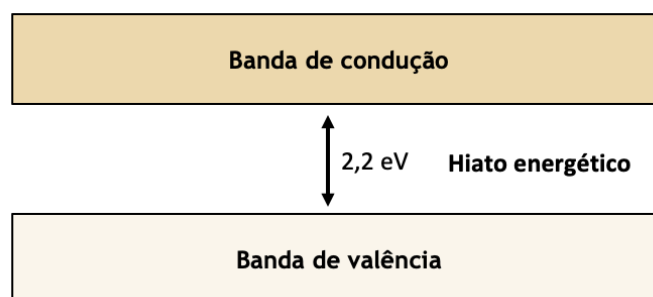


Figura 2.9 - Esquema de bandas da hematite (adaptada de [36]).

O uso de hematite como fotoestabilizante revela-se assim, de elevado interesse para o cumprimento do objetivo desta dissertação, uma vez que apresenta várias vantagens. É um dos óxidos de ferro mais abundantes na natureza [39], é o óxido de ferro mais estável aplicável como semicondutor do tipo n, é não tóxica, barata e tem uma cor idêntica à da cortiça [40].

## 2.5 Estudos prévios

Existem poucos documentos científicos que reportem sobre métodos de foto-estabilização da cortiça. C. Schaller et al. (2012) surge com um método que consiste em combinar uma pequena quantidade de absorvedores UV inorgânicos com um excesso de absorvedores UV orgânicos em madeira e cortiça, sob a forma de um revestimento [41]. Os autores do referido estudo utilizaram absorvedores orgânicos do grupo hidroxibenzofenona, hidroxibenzotriazol, oxanilida ou hidroxifeniltriazina, ou ainda, uma mistura destes. Quanto aos absorvedores inorgânicos foram utilizados óxido de ferro, dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de cério, carbono preto ou uma mistura destes. Apesar de eficaz, este método revela-se dispendioso uma vez que se centra na combinação de absorvedores orgânicos e inorgânicos. F. Aloui et al. (2006) usou madeira para comparar a proteção ultravioleta fornecida por absorvedores UV orgânicos e inorgânicos, utilizados em revestimentos. Esta investigação utilizou os seguintes absorvedores UV: Hombitec RM 300, Hombitec RM 400, óxido de ferro amarelo e óxido de ferro vermelho, como absorvedores inorgânicos; estabilizantes Tinuvin 1130 e Tinuvin 5151 como absorvedores orgânicos. Este estudo fornece informação importante sobre a ação de absorvedores ultravioleta em materiais como a cortiça, uma vez que a madeira também é constituída por lenhina, uma molécula que absorve uma grande quantidade de radiação UV [42], tornando-se instável. Os resultados deste trabalho demonstraram que a utilização de absorvedores inorgânicos causa uma maior alteração da cor natural da madeira, em comparação com os orgânicos, mesmo antes da madeira ser exposta à radiação solar, uma vez que estes absorvedores são tipicamente utilizados como pigmentos. Para além disto, foi possível

identificar que tanto os absorvedores UV orgânicos como inorgânicos foram capazes de providenciar proteção ultravioleta em comparação com o produto não protegido. Adicionalmente, os absorvedores UV inorgânicos apresentam uma maior absorção na região de luz visível o que explica uma menor transparência do revestimento. Por último, verificou-se que nos revestimentos que continham absorvedores inorgânicos, surgiu o aparecimento de rachaduras, ao contrário daqueles que eram constituídos por absorvedores orgânicos, elevando assim o interesse na utilização destes últimos. No entanto, os absorvedores orgânicos apenas fornecem proteção UV nos primeiros tempos de vida do material [42], o que se revela como uma característica bastante desfavorável para aplicações de longa duração.

Na dissertação de Helder Sousa foi estudado o método de pigmentação da cortiça, tendo-se concluído que este conferia proteção UV [43]. O pigmento usado consiste num óxido de ferro, no entanto o controlo da migração deste para a pasta de PVC foi difícil [43]. Esta última observação deve-se ao facto de não existir um método de impregnação, uma vez que o pigmento apenas foi dissolvido em MEK e misturado com a cortiça [43]. Para além disto, foi possível concluir que os absorvedores UV e HALS utilizados foram ineficazes na proteção UV da cortiça, assim como a utilização de uma camada protetora de poliuretano [43].

No âmbito desta dissertação pretende-se, assim, o desenvolvimento e/ou otimização de um método eficaz na proteção da cortiça quando exposta à radiação UV, de forma a evitar a sua foto-degradação e a consequente descoloração do produto final.

## 3 Materiais e Métodos

A cortiça utilizada nesta dissertação já se encontrava na TMG Automotive, assim como os fotoestabilizantes e outros componentes usados tanto na construção da matriz polimérica como nos acabamentos de superfície (lacas), pelo que não foi necessário encomendar estas matérias-primas. A hematite particulada foi fornecida pela FEUP.

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Hematite e Cortiça

Nos ensaios realizados utilizaram-se nanopartículas de hematite com 50 nm e pó de cortiça com uma distribuição granulométrica que se encontra descrita na Tabela 3.1.

*Tabela 3.1 - Distribuição granulométrica da cortiça.*

| Crivos ASTM ( $\mu\text{m}$ ) | %m/m de retidos |
|-------------------------------|-----------------|
| 425                           | 1               |
| 180                           | 83              |
| Fundo                         | 16              |

#### 3.1.2 UVA e HALS

Nesta dissertação foram usados dois estabilizantes UV, denominados daqui em diante como estabilizante 1 e estabilizante 2. O estabilizante 1 foi utilizado na pasta de PUR, também denominada de *pré-skin*. Este estabilizante é um HALS desenvolvido para ser aplicado em revestimentos, adesivos e vedantes. Protege os revestimentos contra defeitos superficiais tais como a perda de brilho, rachaduras e garante a retenção das propriedades mecânicas do material. Para além disso, é facilmente incorporado de forma a alcançar estabilização UV a longo prazo. O estabilizante 2 foi incorporado na laca. Este estabilizante é uma mistura líquida entre um UVA e um HALS, concebido para satisfazer elevados requisitos custo/desempenho de revestimentos industriais. A ampla absorbância do UVA utilizado neste estabilizante torna-o adequado para uma elevada gama de revestimentos para madeira, plástico e metal. A combinação com um HALS confere uma proteção superior contra a redução de brilho, rachaduras, bolhas e mudança de cor.

### 3.1.3 Pastas de PVC, PUR e Lacas

As pastas de PVC e PUR, assim como as lacas utilizadas no desenvolvimento desta dissertação, já tinham sido previamente otimizadas pela empresa. As formulações são apresentadas nas tabelas seguintes, sendo que as quantidades são apresentadas sob a forma de um intervalo. A Tabela 3.2 refere as pastas de PVC e PUR e a Tabela 3.3 as lacas.

*Tabela 3.2 - Formulações das pastas de PVC e PUR utilizadas.*

| Pasta de PVC matriz |                | Pasta PUR           |                |
|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| Componentes         | Quantidade (g) | Componentes         | Quantidade (g) |
| Plastificante       | 30 a 60        | <i>Permuthane A</i> | 70 a 150       |
| Óleo soja           | 1 a 10         | <i>Permuthane B</i> | 50 a 100       |
| Estabilizante A     | 1 a 10         | <i>Permuthane C</i> | 1 a 10         |
| Estabilizante B     | 1 a 10         | Estabilizante       | 1 a 10         |
| Co-estabilizante    | 1 a 10         | Solvente            | 20 a 60        |
| PVC_A               | 20 a 45        |                     |                |
| PVC_B               | 20 a 45        |                     |                |

*Tabela 3.3 - Formulação das lacas utilizadas.*

| Laca X                    |                | Laca Y                    |                |
|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| Componentes               | Quantidade (g) | Componentes               | Quantidade (g) |
| <i>Permutex</i>           | 60-100         | <i>Permutex</i>           | 60-100         |
| Anti-espuma               | 0,1-2          | Anti-espuma               | -              |
| Agente nivelador          | 0,1-5          | Silicone                  | 1-5            |
| IPA (Álcool Isopropílico) | 1-20           | IPA (Álcool Isopropílico) | 1-20           |
| Espessante                | 0,1-5          | Espessante                | 0,1-5          |
| Reticulante               | 1-10           | Reticulante               | 1-10           |
| Água desionizada          | 1-10           | Água desionizada          | 1-10           |

## 3.2 Métodos experimentais

### 3.2.1 Estratégias para proteção da cortiça do efeito da radiação UV/Vis

#### Pigmentação da cortiça

A pigmentação da cortiça com hematite exigiu a elaboração de um método que garantisse a sua incorporação. Esse método é ilustrado na Figura 3.1, sendo que a hematite foi adicionada à dispersão aquosa contendo cortiça, nas frações mássicas de 0,25 %, 0,5 %, 1 %, 1,5 % e 2 %.

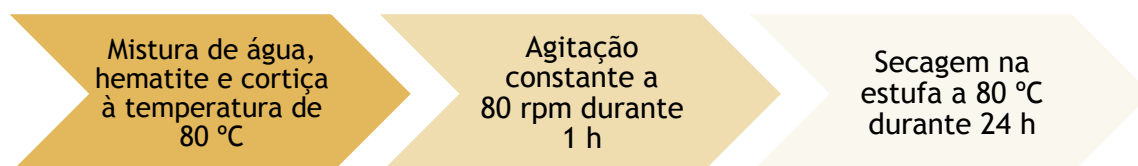


Figura 3.1 - Esquema do processo de pigmentação da cortiça com hematite.

#### Utilização de uma *pré-skin* de poliuretano (PUR) contendo HALS

O segundo tratamento de proteção UV da cortiça consiste em utilizar uma camada protetora de poliuretano (PUR) denominada de *pré-skin*. Esta camada contém na sua composição estabilizante 1, que, como referido anteriormente, é um estabilizante UV do tipo HALS, facilmente incorporável de forma a atingir estabilização UV a longo prazo.

#### Incorporação de UVA e HALS na laca

O último tratamento planeado consiste em incorporar o estabilizante 2 num acabamento de superfície à base de poliuretano (PUR) - lacas. A laca para além de atribuir diferentes aspetos estéticos, confere um toque diferente ao material ao mesmo tempo que oferece proteção da superfície. Esta proteção confere ao material uma maior resistência à abrasão, ao calor e também à exposição de radiação UV. As lacas escolhidas para desenvolver esta dissertação são de base aquosa e passarão a denominar-se de laca X e laca Y. Foram selecionadas lacas aquosas uma vez que emitem menos componentes voláteis e menos odor que as lacas à base de solvente. Tipicamente, a construção dá-se por 3 camadas de laca, sendo a primeira (C1) aquela que fica logo a seguir ao substrato, tendo por isso de providenciar boa adesão ao mesmo. A laca a aplicar na C1 é a laca X. Já a laca Y, será empregue na segunda e terceira camada, C2 e C3, respetivamente. A quantidade de laca aplicada na C2 pode influenciar várias características no material final, como a sua resistência. A terceira camada, sendo a de cima, determina as propriedades da superfície, como o toque e a performance de anti-ruído, por exemplo. De

forma a estudar a proteção que as lacas podem oferecer ao material, estas serão aplicadas nas amostras incorporando estabilizante 2 nas diferentes camadas.

### 3.2.2 Incorporação da cortiça nos materiais da TMG

De forma a avaliar a proteção UV/Vis oferecida por cada uma das estratégias apresentadas anteriormente, foram produzidos laboratorialmente filmes compactos. Para isso foi usada uma estufa (*Werner Mathis AG*), através de um processo que se assemelha ao processo produtivo de recobrimento por faca da TMG Automotive. A cortiça granulada, previamente pigmentada com hematite, foi incorporada em plastissóis de PVC. No caso da estratégia que envolve a utilização da *pré-skin* de PUR, o material será composto por duas camadas. Uma delas é a camada de PVC não pigmentada, denominada de PVC\_1, na qual é adicionada a cortiça. A outra é a camada superficial de PUR. A pasta de PUR é primeiramente aplicada num suporte, controlando a distância entre a faca e o mesmo, de forma a obter uma gramagem de 80 g/m<sup>2</sup>. Após gelificação é adicionada a pasta de PVC de forma a obter uma gramagem de 300 g/m<sup>2</sup>. Terminada a solidificação, o filme produzido é descolado do suporte. O processo pelo qual se dá a preparação e o recobrimento da pasta usada para a *pré-skin* é descrito na Figura 3.2, já o processo de preparação e recobrimento da camada de PVC com cortiça encontra-se esquematizado na Figura 3.3.

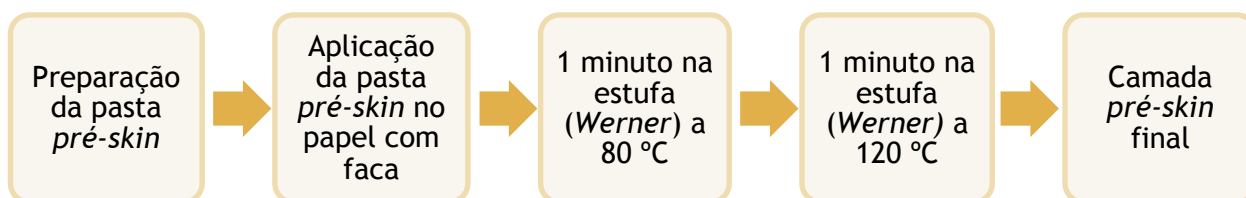


Figura 3.2 - Esquema do processo de preparação e recobrimento da *pré-skin*.

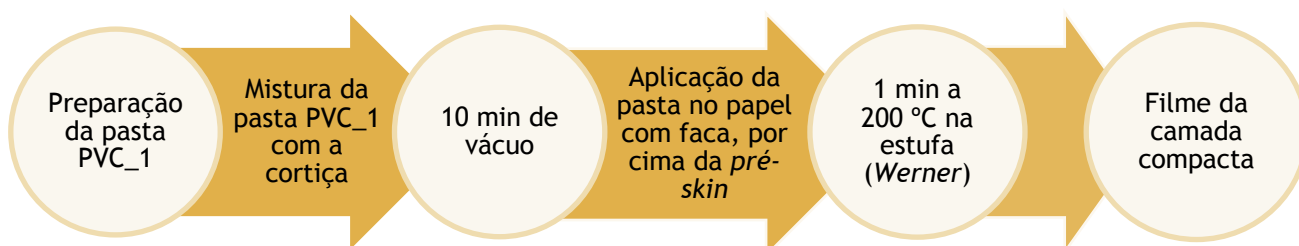


Figura 3.3 - Esquema do processo de preparação e recobrimento da camada de PVC com cortiça.

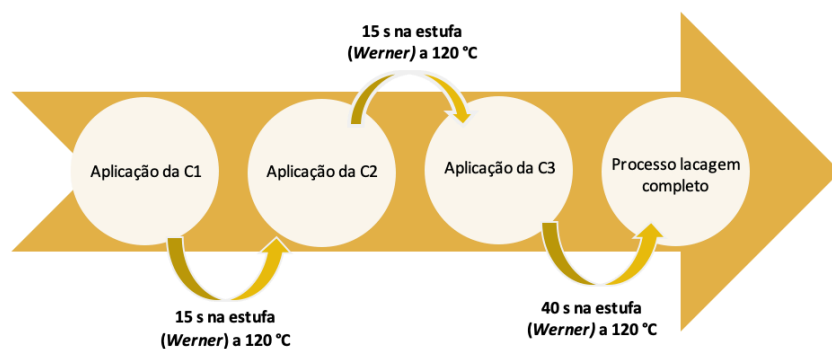
No caso do estudo da proteção UV apenas por pigmentação da cortiça não é utilizada a camada superficial de PUR, logo, o processo de recobrimento é idêntico ao descrito na Figura 3.3, com exceção de que a aplicação da pasta PVC\_1 com a faca não é feita por cima da *pré-skin*, mas diretamente no suporte.

Por último, aos filmes produzidos foram aplicadas lacas utilizando uma vareta que tem um espaçamento entre esta e a base de 15  $\mu\text{m}$ . A formulação original das lacas não incluía a inserção de nenhum tipo de protetor UV, pelo que foi decidido adicionar o estabilizante 2 em 0,8 partes por 100 partes de resina, passando assim as lacas a denominarem-se laca X-A e laca Y-A. De forma a estudar a eficácia da proteção UV do estabilizante na laca, as amostras foram lacadas de 4 formas distintas, que se encontram descritas na Tabela 3.4. As combinações (LC1, LC2 e LC3) diferem umas das outras pela presença/ausência de estabilizante 2 em cada uma das diferentes camadas (C1, C2, C3). Como controlo, foi utilizada uma combinação em que nenhuma das lacas aplicadas continha estabilizante 2 (LREF).

*Tabela 3.4 - Combinações estudadas na aplicação de proteção UV na laca.*

|    | LREF   | LC1      | LC2      | LC3      |
|----|--------|----------|----------|----------|
| C1 | Laca X | Laca X-A | Laca X-A | Laca X-A |
| C2 | Laca Y | Laca Y   | Laca Y-A | Laca Y-A |
| C3 | Laca Y | Laca Y   | Laca Y   | Laca Y-A |

O processo de lacagem consiste em aplicar as várias camadas no filme pela seguinte ordem: C1, C2 e C3. O procedimento é iniciado ao colocar uma pequena porção da laca da camada que se está a aplicar, na parte superior do filme, e, de seguida, faz-se passar a vareta por todo o comprimento do mesmo de forma a uniformizar o espalhamento da laca. Este processo repete-se para a C2 e C3 que são postas por cima da camada anteriormente disposta. O processo de lacagem completo de um filme encontra-se descrito, com mais pormenor, na Figura 3.4.



*Figura 3.4 - Esquema do processo de lacagem.*

Em resumo, todas as amostras de filmes pigmentados que foram produzidas, com as diferentes frações de hematite, encontram-se ilustradas na Figura 3.5.

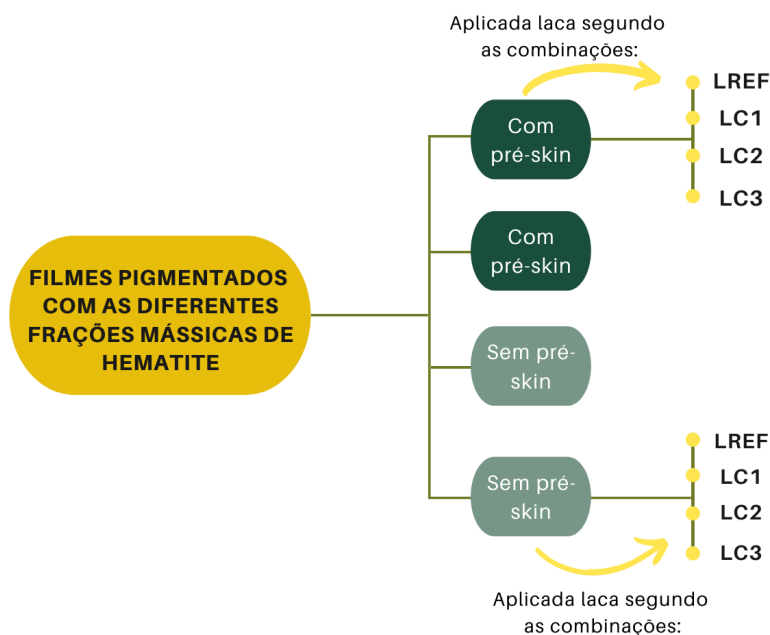


Figura 3.5 - Mapa de experiências realizadas para os filmes pigmentados com hematite.

Para além das amostras de cortiça pigmentadas com hematite, foram também produzidos três filmes de controlo segundo as metodologias explicadas anteriormente. Todos os controlos, cuja identificação se encontra ilustrada na Figura 3.6, foram produzidos com e sem *pré-skin*, assim como com e sem acabamento de superfície (lacas).

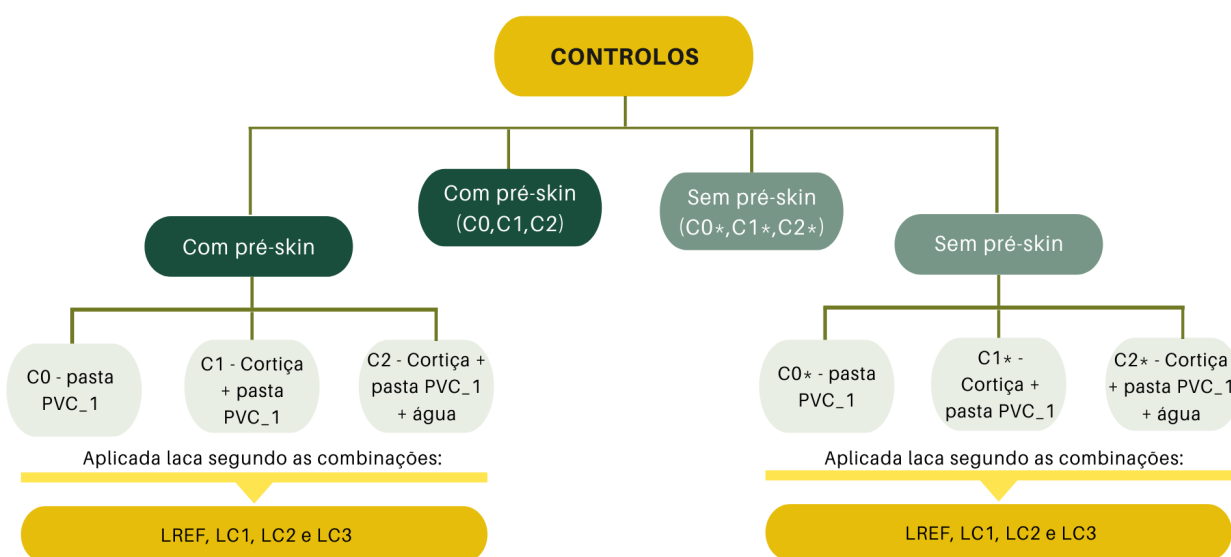


Figura 3.6 - Mapa de experiências dos controlos realizados.



### 3.3 Métodos de caracterização

#### 3.3.1 Solidez à luz

O ensaio de solidez à luz permite simular o envelhecimento sofrido pelos artigos quando expostos à luz solar, permitindo avaliar a sua resistência à exposição da radiação UV. Filmes quer em monocamada (PVC\_1) quer em dupla camada (PVC\_1 + *pré-skin*) sem cortiça, com a cortiça não pigmentada e pigmentada com diferentes percentagens de hematite, com e sem acabamentos de superfície (combinações de diferentes lacas) foram submetidos a este teste. Os ensaios realizados foram baseados na norma DIN EN ISO 105-B06, em que os filmes foram sujeitos a 5 ciclos de envelhecimento UV, correspondendo cada ciclo a  $60 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$ , utilizando a câmara climática Atlas CI4000. A câmara opera a uma temperatura de *black standard* de  $100^\circ\text{C}$ , a uma temperatura interior de  $65^\circ\text{C}$  e com uma humidade relativa de 30 %. Os resultados da alteração de cor após envelhecimento foram avaliados por comparação com as amostras correspondentes não envelhecidas, através da escala de cinzentos - norma EN 20105-A02:94.

#### 3.3.2 Envelhecimento térmico

Foram realizados dois testes de envelhecimento térmico nos filmes das amostras C0, C0\*, C2, C2\*, e nos filmes que continham uma fração mássica de hematite de 0,25 % e 2 %, com e sem *pré-skin*. No ensaio 1 as amostras estiveram 240 h a uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e humidade relativa de 55 %. No ensaio 2 as amostras foram sujeitas a uma temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante 240 h. Os resultados da alteração de cor após envelhecimento foram avaliados por comparação com as amostras correspondentes não envelhecidas. Considera-se que a amostra passou no teste quando obtém um grau de alteração igual ou superior a 4, segundo a escala de cinzentos - norma EN 20105-A02:94.

#### 3.3.3 Espectrofotometria

O espectrofotómetro utilizado para comparar as amostras que foram submetidas ao teste de solidez à luz e ao teste de envelhecimento térmico foi o *Datacolor 650<sup>TM</sup>*. Este aparelho utiliza um dos modelos de cor mais usados, o CIELAB. Este modelo quantifica a cor de um material através de coordenadas tridimensionais, sendo estas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  - Figura 3.7 [44]. A coordenada  $L^*$  refere-se à luminosidade, variando de 0 (preto) a 100 (branco) [45]. A coordenada  $a^*$  varia desde a tonalidade verde ( $-a^*$ ) até à vermelha ( $+a^*$ ) [45]. Por fim, a coordenada  $b^*$  exibe a variação de cor desde a tonalidade azul ( $-b^*$ ) até à amarela ( $+b^*$ ) - Figura 3.7 [45].

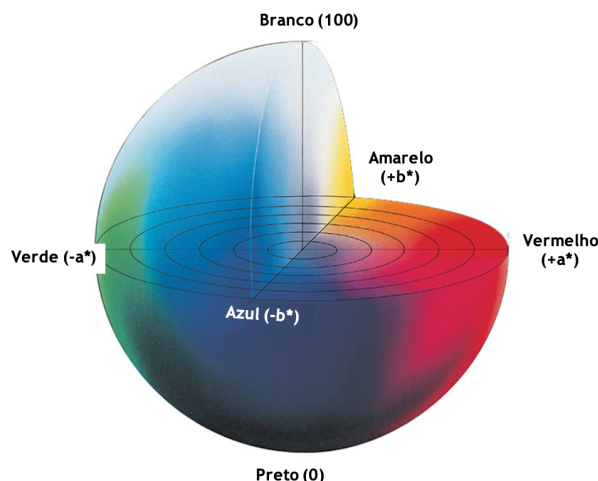


Figura 3.7 - Sistema tridimensional CIELAB (adaptada de [46]).

Através deste sistema tridimensional é possível especificar a localização de uma cor. No CIELAB, a diferença entre duas cores é dada pela distância entre as suas localizações [47]. Esta distância é tipicamente expressa como  $\Delta E^*$  e pode ser calculada pela seguinte expressão [47]:

$$\Delta E^+ = \sqrt{(\Delta L^{*2}) + (\Delta a^{*2}) + (\Delta b^{*2})} \quad (3.1)$$

Onde  $\Delta L^*$  se refere à diferença entre a luminosidade da amostra de referência e a amostra a analisar. De forma análoga,  $\Delta a^*$  refere-se a essa diferença entre as duas amostras, porém no eixo que varia entre o verde e o vermelho. Por fim,  $\Delta b^*$  indica essa mesma discrepância entre as amostras, no eixo que varia de azul a amarelo. O grau de alteração de cor obtido pelo sistema CIELAB é relacionado com a escala de cinzentos, segundo a norma EN 20105-A02:94. A Tabela 3.5 apresenta a relação entre o sistema CIELAB e o grau de alteração de cor na escala de cinzentos. O requisito mínimo para que uma amostra supere o teste de solidez à luz é obter um grau de alteração de cor na escala de cinzentos igual ou superior a 4, para 3 ciclos de 60 h. Este valor pode ser superior dependendo das exigências das OEM.

*Tabela 3.5 - Relação entre  $\Delta E^+$  e o grau de alteração de cor segundo a escala de cinzentos - norma EN 20105-A02:94 (adaptada de [48]).*

| Distância de cor CIELAB ( $\Delta E^+$ ) | Grau de alteração de cor |
|------------------------------------------|--------------------------|
| $0 < \Delta E^+ < 0,2$                   | 5                        |
| $0,6 < \Delta E^+ < 1$                   | 4-5                      |
| $1,4 < \Delta E^+ < 2$                   | 4                        |
| $2,15 < \Delta E^+ < 2,85$               | 3-4                      |
| $3 < \Delta E^+ < 3,8$                   | 3                        |
| $4,3 < \Delta E^+ < 5,3$                 | 2-3                      |
| $6,2 < \Delta E^+ < 7,4$                 | 2                        |
| $8,9 < \Delta E^+ < 10,3$                | 1-2                      |
| $12,6 < \Delta E^+ < 14,6$               | 1                        |

Ao analisar a Tabela 3.5 é possível verificar que uma alteração de grau 5, na escala de cinzentos, corresponde à menor distância ( $\Delta E^+$ ) entre as cores da amostra de referência e a amostra analisada, ou seja, a amostra analisada praticamente não sofreu descoloração quando submetida ao ensaio de solidez à luz.

### 3.3.4 Microscopia eletrónica de varrimento - SEM

A análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) foi realizada a algumas amostras de cortiça, com o objetivo de avaliar a uniformidade e qualidade da impregnação das partículas de hematite na cortiça. As amostras estudadas foram as seguintes: cortiça e água; cortiça pigmentada com frações mássicas de hematite de 0,5 %, 1 % e 1,5 %, segundo o método de pigmentação explicado anteriormente; e cortiça pigmentada com uma fração mássica de hematite de 1 %, num processo em tudo igual às amostras anteriores, à exceção de a temperatura ser a ambiente. Posteriormente, as amostras foram sujeitas a um processo de secagem na estufa a uma temperatura de 80 °C durante 24h e só depois foram analisadas.

### 3.3.5 Absorbância

Este ensaio foi realizado nas instalações da FEUP. Para cada comprimento de onda, o equipamento regista a fração de luz que é absorvida pelo material por subtração ao feixe original, resultando no espectro de absorbância da amostra. As amostras consistiram em filmes da experiência C2\*, e das amostras com 1 % de hematite sem *pré-skin* e com as diferentes combinações de lacas.

### 3.3.6 Espessura dos filmes

Uma vez que a absorbância varia com a espessura da amostra que é atravessada pelo feixe de luz, a comparação de espectros de absorbância só é possível em amostras de espessuras idênticas. Para isso, foram medidas as espessuras dos filmes mencionados no ensaio de absorbância, usando um comparador com calcador circular com um diâmetro de 10 mm.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Proteção da cortiça da radiação UV

#### 4.1.1 Ensaio de solidez à luz

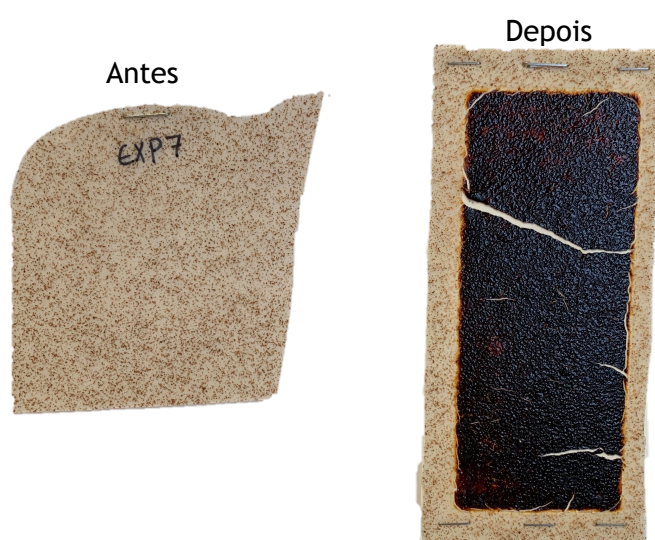
- Pigmentação da cortiça

O tratamento que envolve a pigmentação com hematite requer a adição de água. De forma a perceber se essa adição poderia potenciar a descoloração do material, foram realizados dois controlos, C1\* e C2\*. Para além disso, os controlos permitem comparar o grau de proteção UV/Vis conferido pelos tratamentos propostos. Adotou-se a nomenclatura com o asterisco (\*) para amostras que não contêm *pré-skin*. Assim, a amostra C2\* contém água, cortiça e pasta de PVC enquanto que C1\* é apenas constituída por cortiça e pasta de PVC. Após os ensaios de solidez à luz verificou-se que a adição de água não teve qualquer influência na resistência UV/Vis, tendo ambas as amostras obtido o pior resultado, segundo a escala de cinzentos, de alteração de cor - Figura 4.1. Assim, daqui em diante, apenas se mencionará a amostra C2\*, uma vez que esta não difere de C1\*. Adicionalmente a este controlo foi produzido C0\*, que consiste apenas em pasta de PVC.



Figura 4.1 - Comparação visual entre os controlos C1\* e C2\* antes e após o ensaio de solidez à luz.

O primeiro tratamento estudado consiste na pigmentação da cortiça com diferentes frações mássicas de hematite. A realização do ensaio de solidez à luz durante 5 ciclos, manifesta, à primeira vista, que este tratamento não se apresenta como eficaz, uma vez que todas as amostras pigmentadas queimaram e apresentaram rachaduras - Figura 4.2. No entanto, uma observação cuidada da amostra ilustrada na figura abaixo, revela que foi o polímero que queimou e não a cortiça, uma vez que este se encontra desprotegido. Este facto sugere que será necessário proteger não só a cortiça, mas também a matriz polimérica de PVC. Para além disso, a presença de rachaduras em materiais tratados com absorvedores inorgânicos já tinha sido identificada na literatura, porém, em madeira [42]. Os resultados obtidos confirmam também a ocorrência de rachaduras em cortiça tratada com um absorvedor inorgânico.



*Figura 4.2 - Exemplo de uma amostra de um filme de PVC com cortiça pigmentada, antes e após o ensaio de solidez à luz.*

A comparação da amostra pigmentada com a amostra C2\* não revela um aumento da proteção UV/Vis, deste modo foram delineadas algumas estratégias que permitam aumentar essa proteção. Essas estratégias revelam-se distintas, na medida em que testam a combinação da pigmentação da cortiça com outros tratamentos.

- **1º Combinação - Pigmentação da cortiça e utilização de uma *pré-skin* de PUR contendo HALS**

A primeira combinação testada consistiu em pigmentar a cortiça com hematite, posteriormente adicionada à pasta de PVC, e utilizar uma *pré-skin* de PUR que contém HALS. Deste modo, foi necessário produzir controlos que permitam comparar os resultados obtidos. À semelhança do

que foi feito no tratamento anterior, produziram-se dois controlos, C1 e C2. Em que C2 contém água, cortiça, pasta de PVC e *pré-skin* enquanto que C1 é apenas constituído por cortiça, pasta de PVC e *pré-skin*. O ensaio de solidez à luz permitiu concluir que a presença de água não teve influência no grau de alteração de cor das amostras, tendo ambas obtido o pior resultado, segundo a escala de cinzentos. Sendo assim, a partir daqui apenas se mencionará a amostra C2 - Figura 4.3. Para além deste controlo foi produzido C0, que consiste em pasta de PVC com uma camada superficial de PUR contendo HALS (*pré-skin*).



Figura 4.3 - Controlo C2 antes e após o ensaio de solidez à luz, com o tratamento que envolve a utilização de uma *pré-skin* de PUR contendo HALS.

O pó de cortiça foi primeiramente pigmentado com frações mássicas de hematite de 0,25 %, 0,5 % e 1 %. A Tabela 4.1 mostra o grau de alteração de cor das amostras após o ensaio de solidez à luz, comparando-as com as amostras C0 e C2.

Tabela 4.1 - Grau de alteração de cor das amostras após o ensaio de solidez à luz.

| Amostra                  | C0 | C2 | 0,25 %<br>Hematite +<br><i>pré-skin</i> | 0,5 %<br>Hematite +<br><i>pré-skin</i> | 1 %<br>Hematite +<br><i>pré-skin</i> |
|--------------------------|----|----|-----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| Grau de alteração de cor | 5  | 1  | 2                                       | 2/3                                    | 3                                    |

A análise dos resultados na Tabela 4.1 permite concluir que as amostras sujeitas à combinação dos dois tratamentos apresentam um grau de alteração de cor superior à da amostra C2. Isto significa que conferiram uma maior proteção ultravioleta/visível ao filme de PVC contendo cortiça. Para além disso, a observação das amostras tratadas permite verificar que a solidez de cor tende a aumentar, conforme se aumenta a fração de hematite. Portanto, de forma a verificar esta tendência, foram estudadas mais duas frações mássicas de hematite (1,5 % e 2 %). As amostras foram produzidas novamente e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.2.

*Tabela 4.2 - Grau de alteração de cor das amostras após o ensaio de solidez à luz.*

| Amostra                        | C0 | C2 | 0,25 %<br>Hematite +<br><i>pré-skin</i> | 0,5 %<br>Hematite<br>+ <i>pré-skin</i> | 1 %<br>Hematite<br>+ <i>pré-skin</i> | 1,5 %<br>Hematite<br>+ <i>pré-skin</i> | 2 %<br>Hematite<br>+ <i>pré-skin</i> |
|--------------------------------|----|----|-----------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| Grau de<br>alteração<br>de cor | 5  | 1  | 3                                       | 3                                      | 4                                    | 3/4                                    | 4                                    |

A comparação da Tabela 4.1 e Tabela 4.2 mostra que, para a mesma fração de hematite incorporada, o grau de alteração de cor é diferente. Esta diferença pode ser explicada pela manta de aquecimento utilizada nas duas experiências. Na primeira série de resultados a manta de aquecimento encontrava-se danificada, o que não permitiu que a temperatura da solução se mantivesse constante. Em consequência disso, algumas amostras entraram em ebulição enquanto que noutras foi necessário filtrar a solução final, o que significa que nem toda a hematite foi incorporada na cortiça.

Contudo, a observação do conjunto de resultados da Tabela 4.2 permite concluir que a tendência para o aumento do grau de alteração de cor com o aumento da fração de hematite não se verifica a partir de 1 %. Uma possível justificação cinge-se ao facto de a cortiça não possuir capacidade de impregnar mais hematite. Esta teoria corrobora com uma observação de alteração de cor da pasta de PVC quando se adiciona a cortiça pigmentada com frações de hematite iguais ou superiores a 1,5 %.



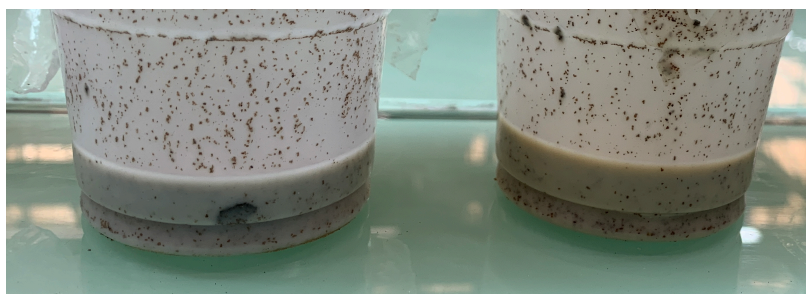


Figura 4.4 - Alteração de cor na pasta de PVC entre a amostra com 1 % e 1,5 % de hematite, respectivamente.

Adicionalmente, os dados da Tabela 4.2 mostram que todas as amostras tratadas obtiveram um grau de alteração de cor igual ou superior a 3, tendo estas sido expostas a 5 ciclos de 60 h. Considerando que o requisito mínimo do ensaio de solidez à luz corresponde a um grau de alteração de cor de 4, para 3 ciclos de 60 h, conclui-se que os resultados obtidos são revolucionadores e pioneiros. A Figura 4.5 permite a observação das amostras com frações mássicas de hematite de 0,25 % e 2 %, antes e após o ensaio de solidez à luz.

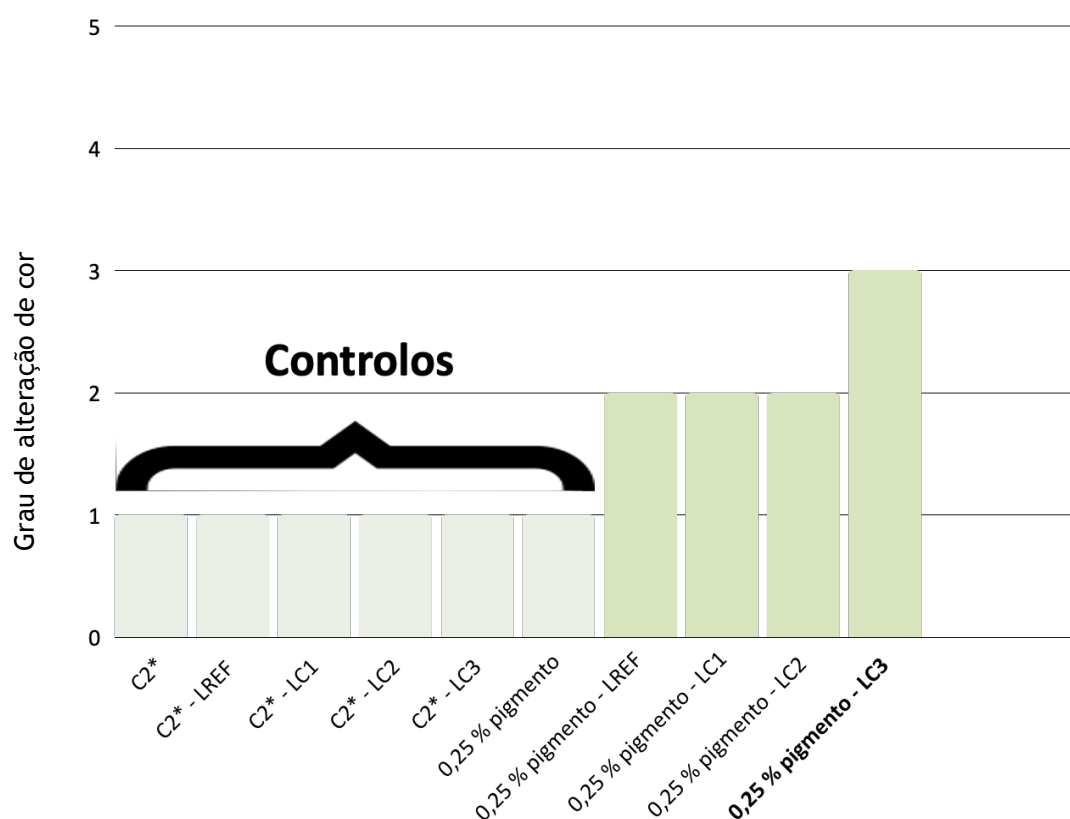


Figura 4.5 - Amostras com frações mássicas de hematite de 0,25 % e 2 % + pré-skin antes e após o ensaio de solidez à luz.

De forma conclusiva, a produção do controlo C2 permitiu perceber que a utilização singular da *pré-skin* de PUR contendo HALS não é suficiente para fornecer proteção UV/Vis à cortiça. No entanto, a sua combinação com o tratamento que envolve a pigmentação da cortiça com hematite, revela-se como um método inovador e eficaz na proteção UV/Vis do filme de PVC contendo cortiça. Este método facilita o início da utilização de cortiça visível nos materiais da TMG Automotive.

- **2º Combinação - Pigmentação da cortiça e aplicação de lacas com incorporação de UVA e HALS**

A segunda combinação testada consistiu na junção do tratamento de pigmentação da cortiça com o de incorporação de UVA e HALS nas lacas. Os resultados obtidos foram comparados com a amostra correspondente à fração de hematite utilizada, apenas tratada por pigmentação, com a amostra controlo C2\*, assim como com os respetivos controlos de C2\* aos quais foram aplicadas as diferentes combinações de lacas (LREF, LC1, LC2 e LC3) - Figura 4.6 à Figura 4.10.



*Figura 4.6 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos tratamentos que incluem a pigmentação da cortiça com 0,25 % de hematite e a incorporação de UVA e HALS na laca, comparando-os com a correspondente amostra apenas pigmentada e com os controlos C2\*.*

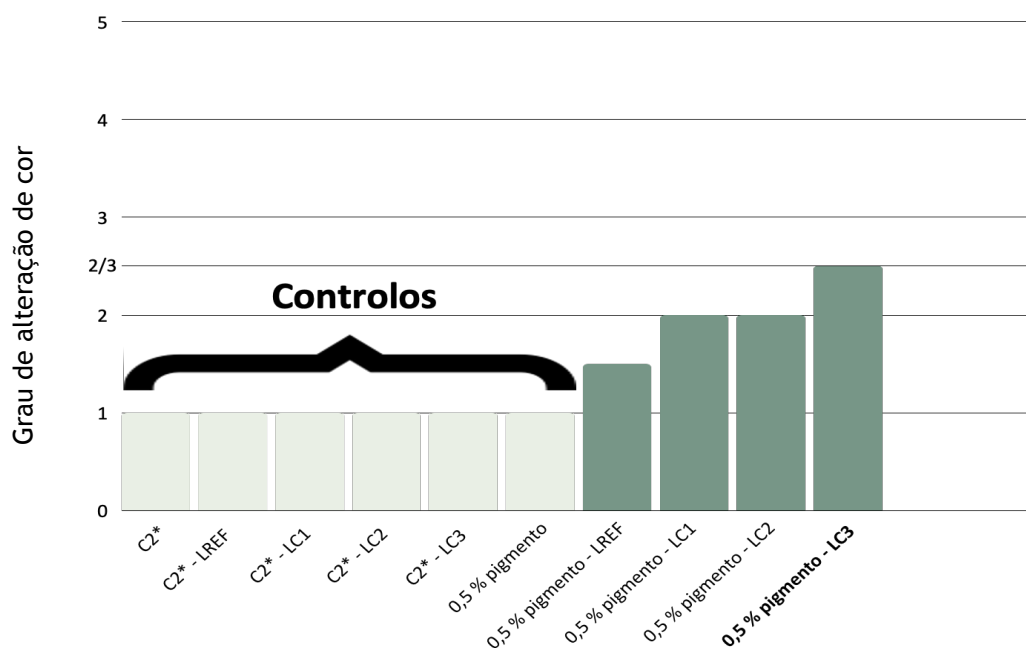


Figura 4.7 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos tratamentos que incluem a pigmentação da cortiça com 0,5 % de hematite e a incorporação de UVA e HALS na laca, comparando-os com a correspondente amostra apenas pigmentada e com os controlos C2\*.

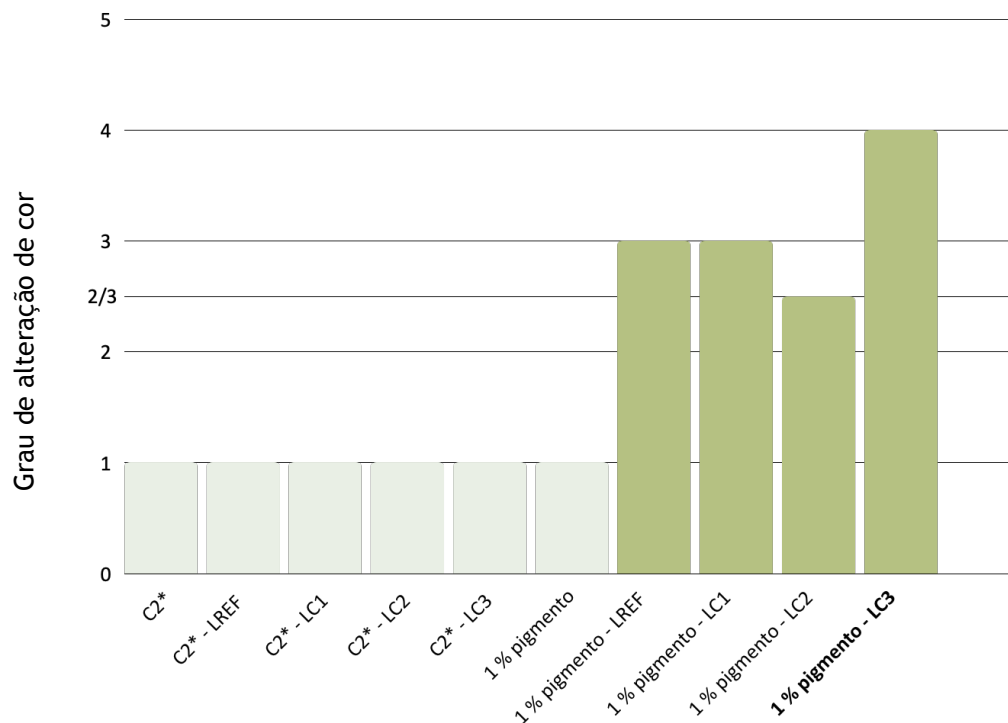


Figura 4.8 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos tratamentos que incluem a pigmentação da cortiça com 1 % de hematite e a incorporação de UVA e HALS na laca, comparando-os com a correspondente amostra apenas pigmentada e com os controlos C2\*.

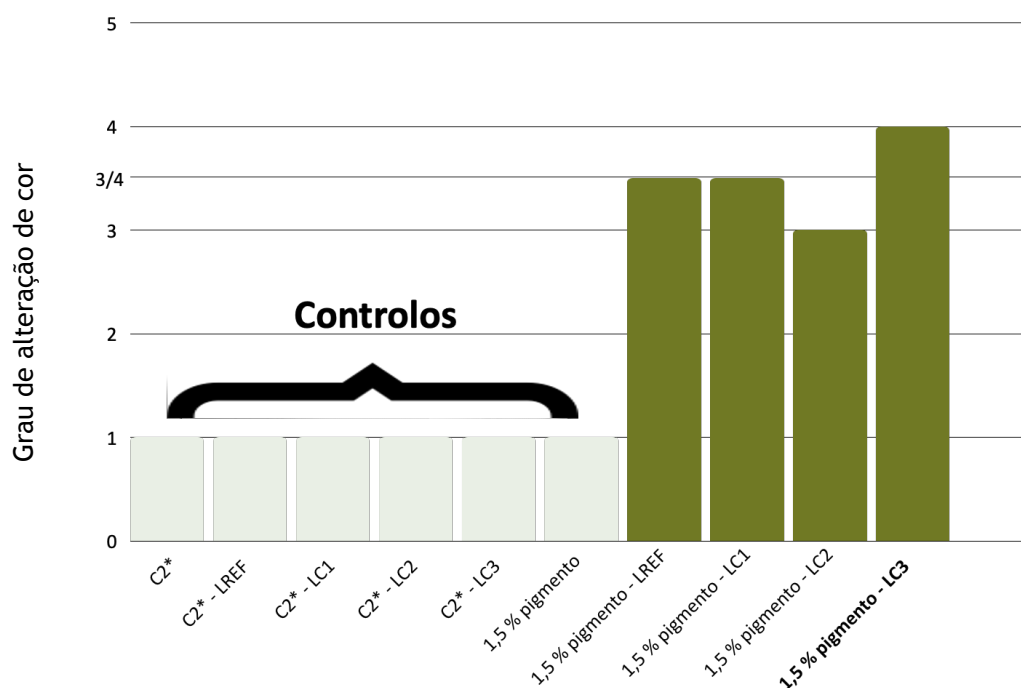


Figura 4.9 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos tratamentos que incluem a pigmentação da cortiça com 1,5 % de hematite e a incorporação de UVA e HALS na laca, comparando-os com a correspondente amostra apenas pigmentada e com os controlos C2\*.

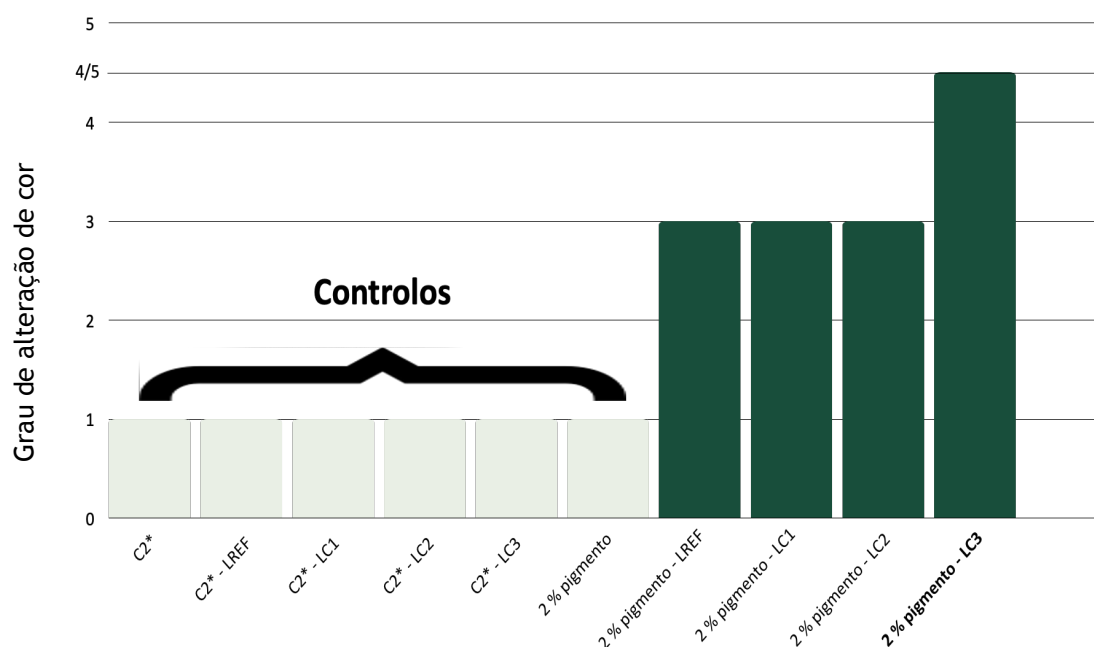


Figura 4.10 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos tratamentos que incluem a pigmentação da cortiça com 2 % de hematite e a incorporação de UVA e HALS na laca, comparando-os com a correspondente amostra apenas pigmentada e com os controlos C2\*.

A análise dos dados ilustrados da Figura 4.6 à Figura 4.10 permitiu concluir que a presença de lacas, independentemente da quantidade de estabilizante incorporada nas mesmas, conferiu um aumento da proteção UV/Vis às amostras, quando comparadas com a amostra de cortiça pigmentada ou até mesmo com os filmes constituídos apenas de cortiça com ou sem lacas. Adicionalmente, foi possível concluir que a combinação LC3 descolorou menos que as restantes, independentemente da fração de hematite utilizada. Era esperado que isto acontecesse uma vez que esta combinação é a única que contém estabilizante nas três camadas de laca utilizadas.

A Figura 4.11 permite observar o melhor resultado obtido, tendo esta amostra alcançado um grau de alteração de cor de 4/5, o que indica que praticamente não ocorreu descoloração, tendo sido possível manter o seu aspeto inicial.



*Figura 4.11 - Amostra pigmentada com uma fração de 2 % de hematite, em que foi aplicada laca segundo a combinação LC3, antes e após o ensaio de solidez á luz.*

Os resultados obtidos através da aplicação deste tratamento vão de encontro com a literatura, uma vez que já se tinha provado que a combinação de absorvedores orgânicos com inorgânicos, sobre a forma de um revestimento, conferia proteção UV à cortiça e madeira [41]. Assim, este tratamento permitiu confirmar a sinergia entre os dois absorvedores, porém, sem estes se encontrarem sob a forma de um revestimento, uma vez que o absorvedor inorgânico (hematite) se encontra incorporado na cortiça.

Concluindo, à semelhança da estratégia anterior, a produção das amostras controlo permitiram perceber que a utilização singular de lacas contendo HALS não é suficiente para fornecer proteção UV/Vis à cortiça. Para além disso, a combinação do tratamento que envolve a pigmentação da cortiça com a incorporação de lacas contendo UVA e HALS, permitiu conferir proteção UV/Vis ao filme polimérico contendo cortiça. Esta descoberta, em conjunto com a

anterior, revela-se de elevado interesse para a indústria automóvel, pois permite a utilização da cortiça visível nos materiais interiores do carro.

- **3º Combinação - Pigmentação da cortiça, *pré-skin* de PUR contendo HALS e incorporação de UVA e HALS na laca**

No sentido das descobertas anteriores, surgiu a hipótese de combinar os três tratamentos estudados, de forma a perceber se isso poderia aumentar a proteção UV/Vis fornecida ao filme polimérico contendo cortiça. Mais uma vez, os resultados foram comparados com o controlo C2 ao qual foi aplicada laca segundo as combinações propostas (LREF, LC1, LC2, LC3) e com as duas combinações estudadas anteriormente. Os resultados obtidos para este último tratamento encontram-se ilustrados da Figura 4.12 à Figura 4.16. Analisando-os, é possível concluir que, tendo em conta o objetivo principal desta dissertação, não existe vantagem em combinar os três métodos, pois não levou a um incremento da resistência à foto-degradação, quando comparada com a estratégia de pigmentação e *pré-skin* (1º combinação), ou até mesmo de pigmentação e incorporação de UVA e HALS nas lacas (2º combinação). Uma vez que se trata de duas estratégias relevantes e inovadoras, seria de elevado interesse desenvolver um estudo mais pormenorizado, de forma a perceber qual a opção mais vantajosa, tanto em termos de proteção UV/Vis conferida, como de lucro.

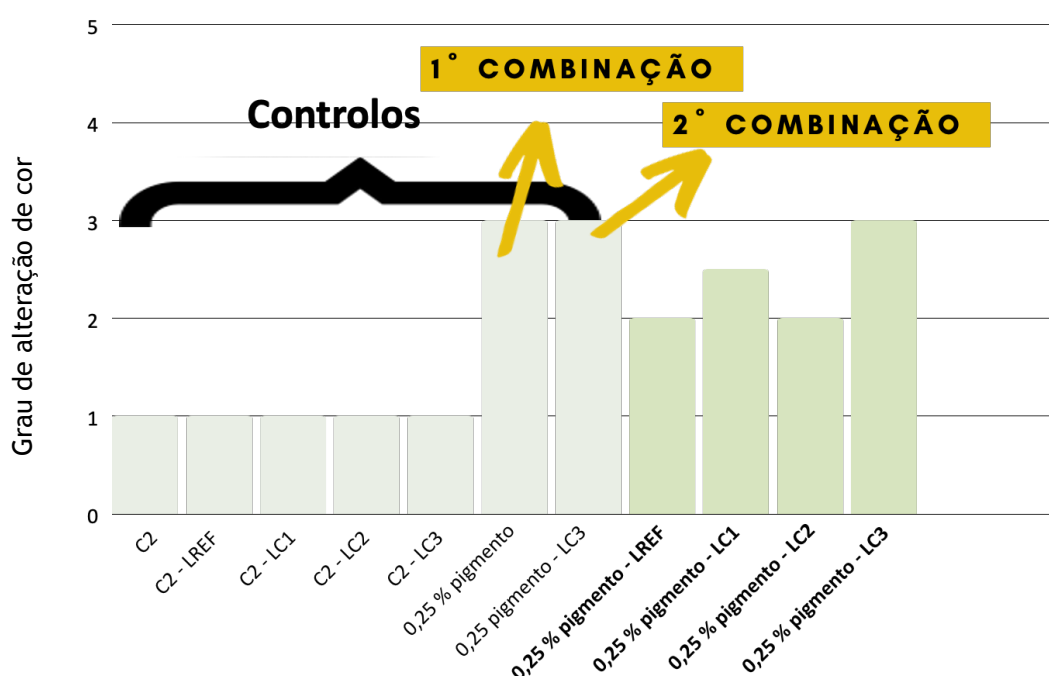


Figura 4.12 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos três tratamentos estudados para a fração mássica de 0,25 %, comparando-os com a correspondente amostra pigmentada + *pré-skin* e com a 1º e 2º combinação.

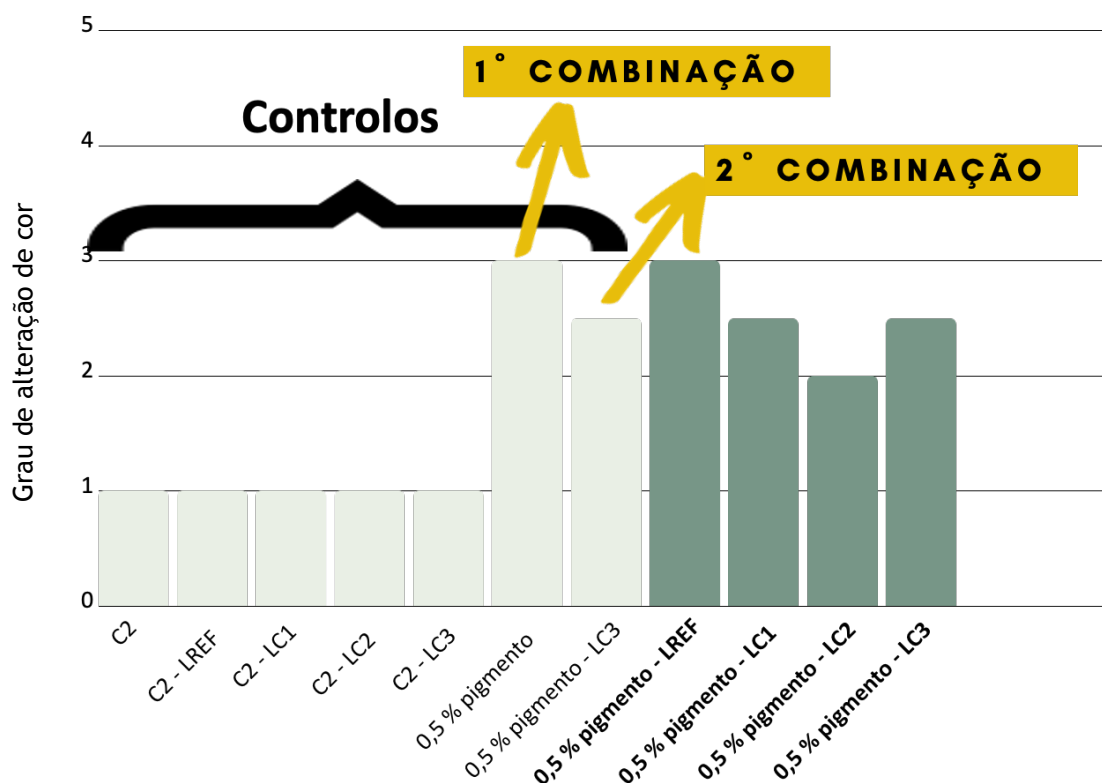


Figura 4.13 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos três tratamentos estudados para a fração mássica de 0,5 %, comparando-os com a correspondente amostra pigmentada + pré-skin e com a 1º e 2º combinação.

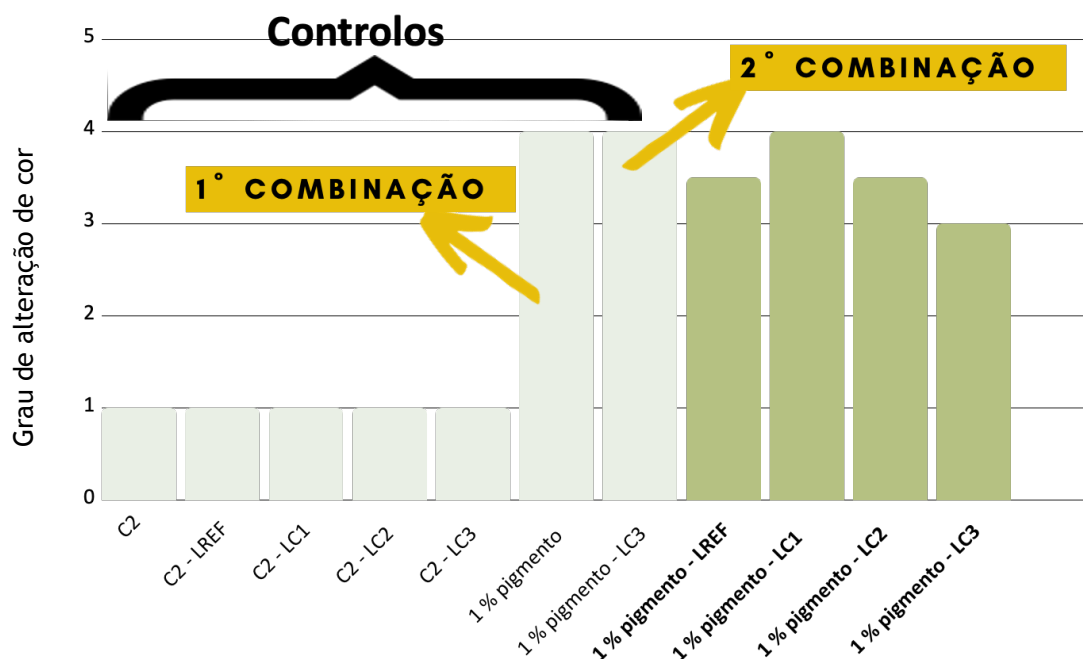


Figura 4.14 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos três tratamentos estudados para a fração mássica de 1 %, comparando-os com a correspondente amostra pigmentada + pré-skin e com a 1º e 2º combinação.

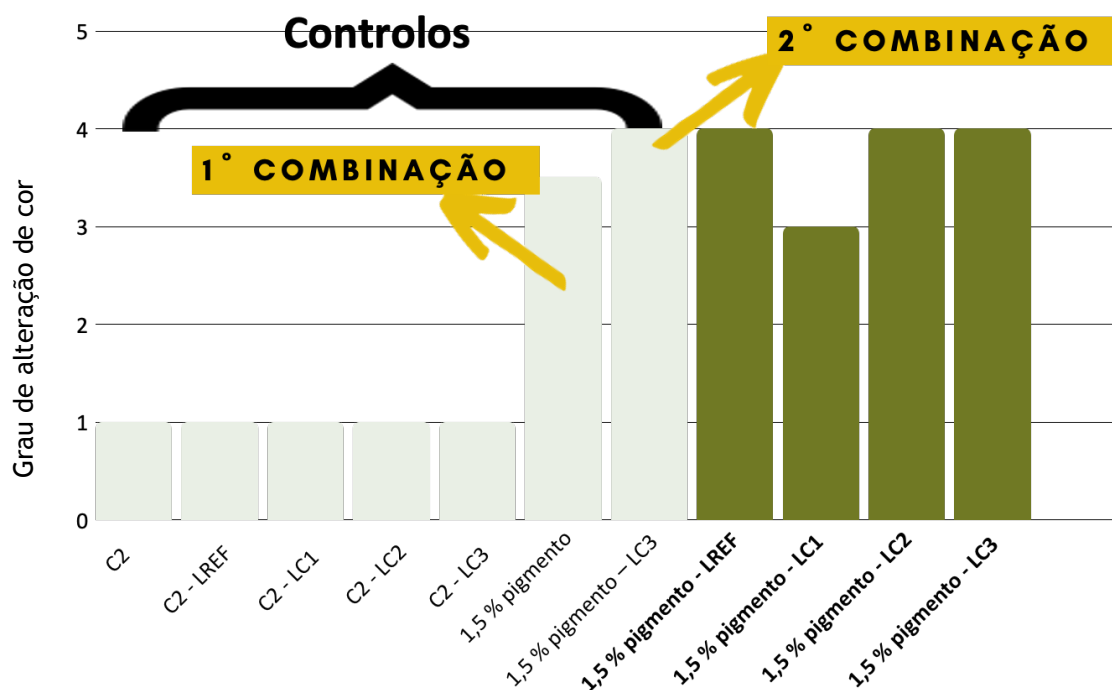


Figura 4.15 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos três tratamentos estudados para a fração mássica de 1,5 %, comparando-os com a correspondente amostra pigmentada + pré-skin e com a 1º e 2º combinação.

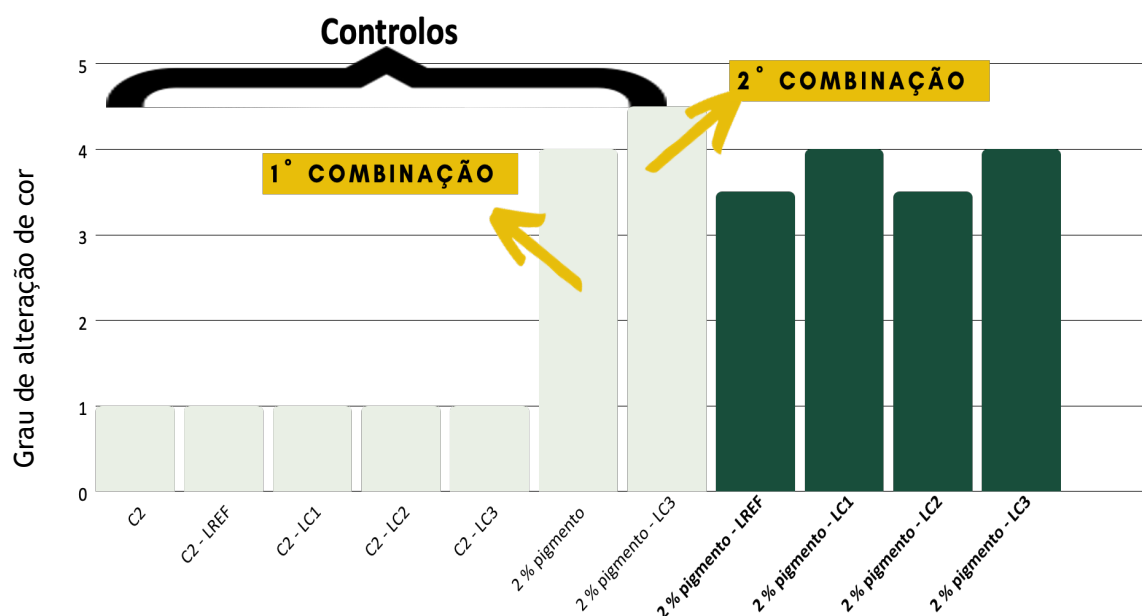


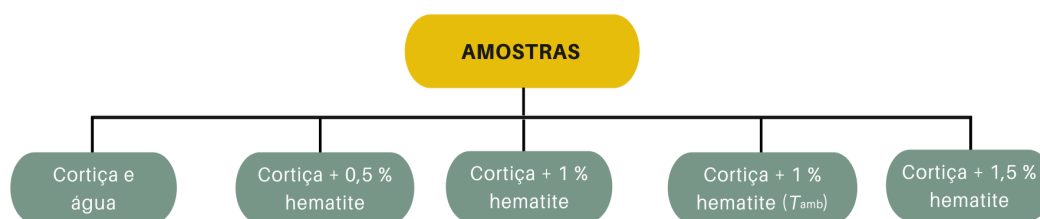
Figura 4.16 - Resultados do ensaio de solidez à luz para a combinação dos três tratamentos estudados para a fração mássica de 2 %, comparando-os com a correspondente amostra pigmentada + pré-skin e com a 1º e 2º combinação.



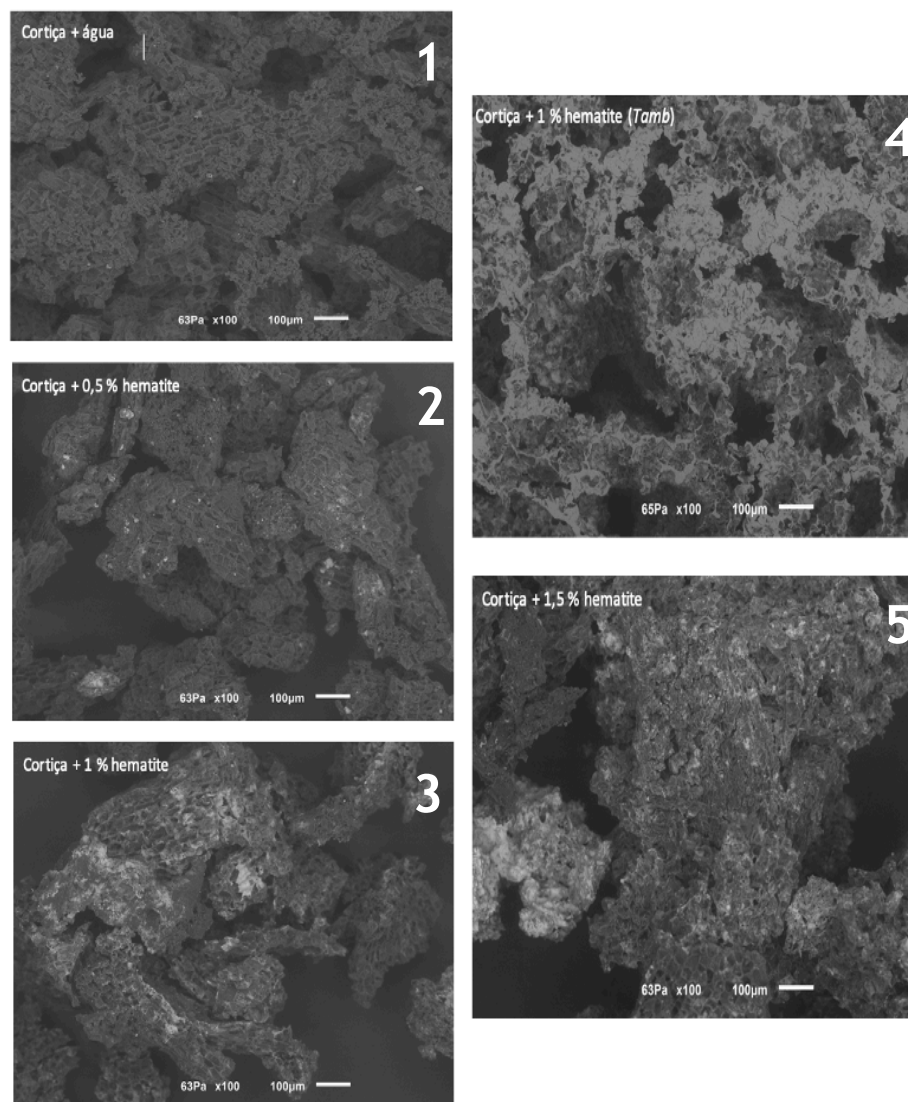
Em suma, o ensaio de solidez à luz permitiu perceber que a pigmentação da cortiça com hematite é essencial para conferir proteção UV/Vis à cortiça. No entanto, a proteção só é eficaz se os filmes forem revestidos com a *pré-skin* (camada transparente de PUR) ou com as lacas, uma vez que sem estas a matriz polimérica degrada. Para além disto, este ensaio permitiu confirmar a relevância dos tratamentos propostos, aumentando a viabilidade de inclusão de cortiça visível nos materiais interiores dos automóveis.

#### 4.1.2 SEM

Concluiu-se que a pigmentação da cortiça com hematite é essencial para conferir proteção UV/Vis ao filme polimérico com cortiça. Assim, torna-se necessário avaliar a uniformidade e qualidade da impregnação das partículas de hematite na cortiça, de forma a ser possível otimizar o seu procedimento. Foram analisadas cinco amostras por SEM, após impregnação a partir de uma dispersão aquosa com diferentes concentrações de hematite - Figura 4.7. As amostras de cortiça contactaram com a dispersão aquosa à temperatura de 80 °C, com exceção da amostra que contactou com a dispersão contendo 1 % em massa de hematite, em que a deposição foi feita tanto a 80 °C como à temperatura ambiente.



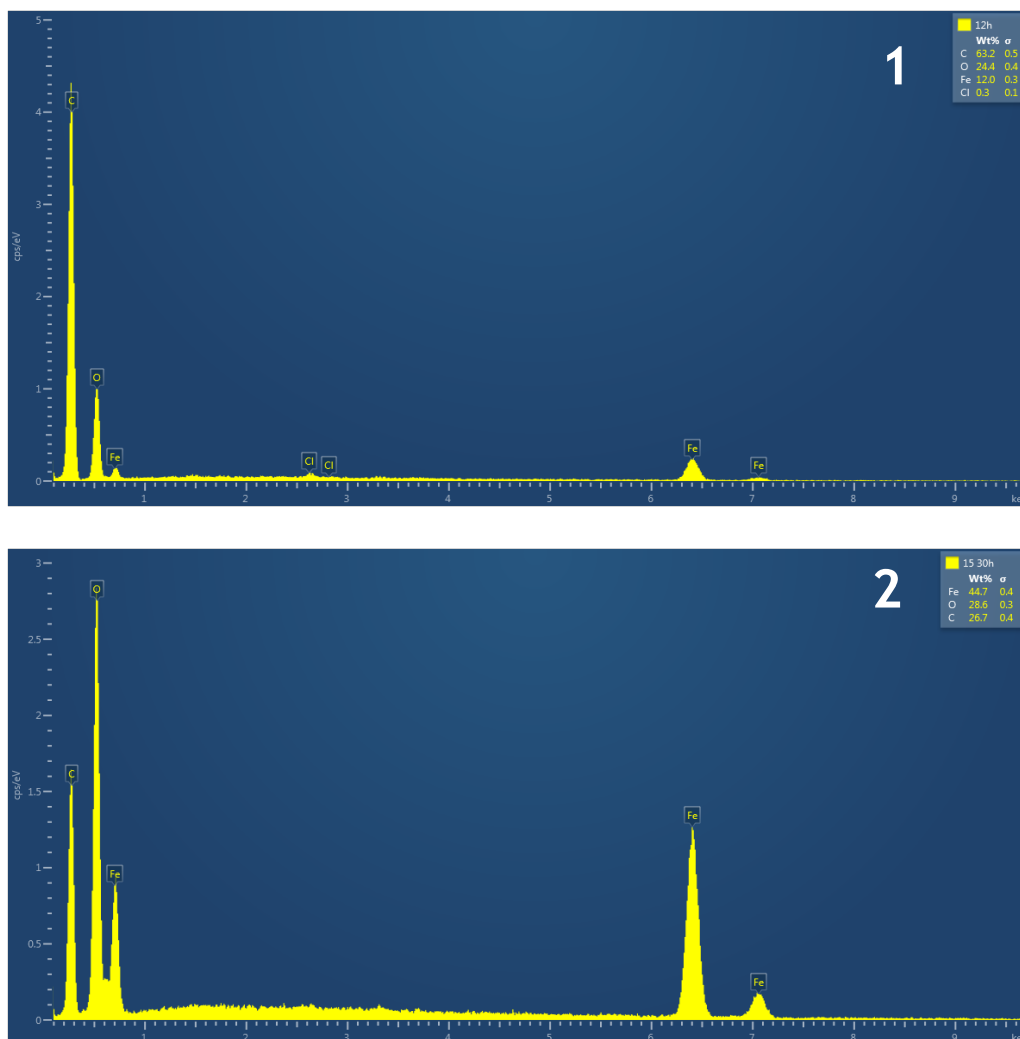
*Figura 4.17 - Amostras de cortiça analisadas por SEM após contacto a 80 °C com uma dispersão aquosa com partículas de hematite com concentrações diferentes; a amostra 1 % foi feita contactar com a dispersão aquosa também à temperatura ambiente.*



*Figura 4.18 - Imagens SEM das amostras: 1 - cortiça + água; 2 - cortiça + 0,5 % de hematite; 3 - cortiça + 1 % hematite; 4 - cortiça + 1 % de hematite, agitada à temperatura ambiente; 5 - cortiça + 1,5 % de hematite.*

A observação da Figura 4.8 permite perceber que a hematite se distingue na estrutura alveolar da cortiça pelo seu tom mais claro. A imagem identificada com o número 1 permite observar a estrutura alveolar da cortiça. Na imagem 2 já é perceptível a presença de hematite, embora a concentração seja pequena. Na terceira imagem, observa-se um aumento na quantidade de hematite incorporada na estrutura alveolar da cortiça. Contudo, na imagem 4, a mesma quantidade de hematite incorporada encontra-se à superfície da cortiça, sem penetrar nos alvéolos abertos. A análise EDS - Figura 4.9 - de toda a superfície visível nas imagens 3 e 4 da Figura 4.8, indica uma maior concentração de hematite no caso da impregnação à temperatura

ambiente. Este facto parece suportar a hipótese de nestas condições não haver penetração da hematite nos alvéolos abertos da cortiça. Por fim, a última imagem evidencia uma boa incorporação de hematite; no entanto, é possível verificar que do lado esquerdo existe alguma cortiça que se encontra à superfície, sem penetrar nos alvéolos abertos. Este facto parece justificar a hipótese de libertação de hematite da superfície da cortiça para o plastissól de PVC ao qual é adicionada.



*Figura 4.19 - Espectroscopia EDS para as amostras: 1 - cortiça com fração mássica de 1 % de hematite; 2 - cortiça com fração mássica de 1 % de hematite incorporada à temperatura ambiente.*

### 4.1.3 Absorbância

A absorbância exprime a fração de energia luminosa que é absorvida por uma determinada espessura de um material [49]. A absorbância relaciona-se com a espessura do material através da Lei de Lambert-Beer [49] - Equação 4.1.

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot d \quad (4.1)$$

onde  $A$  se refere à absorbância,  $\varepsilon$  ao coeficiente molar de absorção,  $c$  à concentração e  $d$  à espessura do material.

A absorbância foi medida nos filmes, com *ca.* 360  $\mu\text{m}$  de espessura, sem a camada de *pré-skin*. As amostras estudadas foram: C0\* (apenas constituída pela pasta de PVC), C2\* (pasta de PVC e cortiça) e amostras pigmentadas com 1 % de hematite, com e sem as diferentes combinações de lacas. Os espectros de absorbância encontram-se apresentados na Figura 4.10.

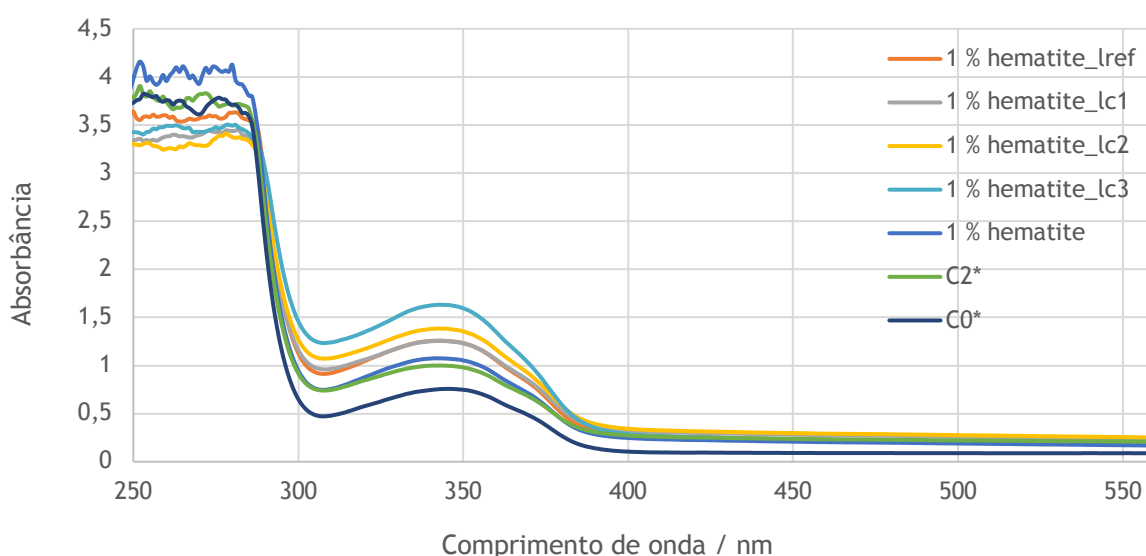


Figura 4.20 - Espectros de absorbância das amostras analisadas.

Dada a pequena concentração da hematite nos filmes compósitos produzidos, não é possível concluir nada com esta análise, sobre a sua presença. Por outro lado, a maior absorbância observada entre 300 e 400 nm, refere-se à amostra com 1 % de hematite e presença de estabilizante nas três camadas de lacas aplicadas no filme polimérico com cortiça (1 % hematite\_lc3). Ou seja, à medida que a amostra passa a conter uma maior quantidade do absorvedor UV, a absorbância nesta região do espectro aumenta.

#### 4.1.4 Envelhecimento térmico

De forma a tentar compreender alguns dos resultados obtidos, assim como perceber se a temperatura pode influenciar o escurecimento dos filmes poliméricos com cortiça, realizou-se um ensaio de envelhecimento térmico. As amostras foram submetidas a duas condições distintas, o ensaio 1 e o ensaio 2. O ensaio 1 foi realizado durante 240 h à temperatura de 70 °C e com uma humidade relativa de 55 %, ao passo que o ensaio 2 decorreu durante 240 h a 100 °C. As amostras estudadas encontram-se descritas na Tabela 4.3 assim como os resultados de alteração de cor segundo a escala de cinzentos.

*Tabela 4.3 - Grau de alteração de cor segundo a escala de cinzentos das amostras submetidas ao ensaio de envelhecimento térmico (1 - maior envelhecimento).*

| Amostras                          | Ensaio 1 | Ensaio 2 |
|-----------------------------------|----------|----------|
| C0                                | 4        | 2/3      |
| C0*                               | 4        | 3        |
| C2                                | 4/5      | 3/4      |
| C2*                               | 4/5      | 3/4      |
| 0,25 % hematite + <i>pré-skin</i> | 4/5      | 2        |
| 0,25 % hematite                   | 4/5      | 3        |
| 2 % hematite + <i>pré-skin</i>    | 4/5      | 3        |
| 2 % hematite                      | 4/5      | 3/4      |

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.3, conclui-se que no ensaio 1 não se observa alteração de cor do material em comparação com as amostras com e sem *pré-skin*. Contudo, no ensaio 2 as amostras que continham *pré-skin* descoloram mais que as que não tinham, o que vai contra o que seria esperado. Para além disto, é possível observar que a presença de hematite nos filmes de PVC com cortiça parece potenciar uma maior alteração de cor do material quando comparada com as amostras C2 e C2\*. Não foi possível, durante o tempo do estudo, avaliar as razões destes resultados.

## 5 Conclusões

A realização desta dissertação teve como objetivo o desenvolvimento e/ou otimização de um tratamento eficaz na proteção UV/Vis de filmes poliméricos contendo cortiça e usados na indústria automóvel, de forma a evitar a sua foto-degradação e a consequente descoloração do produto final.

Os tratamentos propostos para a resolução do problema incluíram a pigmentação da cortiça com hematite, a utilização de uma camada superficial de poliuretano contendo HALS (*pré-skin*) e a incorporação de lacas com UVA e HALS. O ensaio de solidez à luz permitiu concluir que a utilização isolada destes tratamentos não se revelou eficaz na proteção UV/Vis do filme polimérico contendo cortiça. Contudo, a combinação do tratamento por pigmentação da cortiça com hematite, com a utilização de *pré-skin* ou de lacas, conferiu um elevado grau de proteção UV/Vis ao filme de compósito de cortiça e PVC. Esta conclusão é disruptiva na indústria automóvel, viabilizando a incorporação de cortiça visível nos materiais interiores dos automóveis.

Além do ensaio de solidez à luz, foi feita a análise por SEM a algumas amostras de cortiça pigmentada com hematite, com o objetivo de avaliar a uniformidade e qualidade da impregnação das partículas de hematite na cortiça. As imagens obtidas permitiram concluir que a fervura da cortiça é fundamental para garantir uma boa incorporação da hematite, já que permite a expulsão do ar dos alvéolos abertos. Para além disto, as amostras impregnadas com maior concentração de hematite libertaram este pigmento para o plastissól.

Obteve-se os espectros de absorção de algumas amostras, de forma a perceber em que gamas de comprimento de onda absorviam. Dada a pequena concentração da hematite nos filmes compósitos, não foi possível concluir nada com esta análise, sobre a sua presença. No entanto, foi possível observar que à medida que a amostra passa a conter uma quantidade maior de absorvedor UV, a absorbância entre os 300 e os 400 nm aumenta.

Por fim, conclui-se que é necessário avaliar com maior pormenor a influência da hematite noutros tipos de envelhecimento, nomeadamente o envelhecimento térmico. Para além disto, é fundamental que seja realizado um estudo mais intensivo no artigo de pele artificial completo, que não chegou a ser produzido, de forma a compreender que influência poderá ter a cortiça e a hematite no mesmo. Alguns ensaios fundamentais a realizar no artigo final seriam a combustibilidade, cheiro e ensaios que permitam avaliar o comportamento mecânico do material.

## **6 Avaliação do trabalho realizado**

### **6.1 Objetivos Realizados**

O objetivo desta dissertação consistia em desenvolver um método eficaz para proteção da cortiça quando exposta à radiação UV. Este objetivo foi concretizado na totalidade, porém com algumas limitações. A quantidade de hematite disponível era pouca o que tornou o processo de produção dos filmes muito mais lento, e consequentemente, o tempo de envio destes para os diferentes tipos de ensaios realizados, muito mais demorado. Assim sendo, quando foi feito o pedido para a realização do teste de envelhecimento térmico, não foi possível escolher as condições da câmara, tendo as amostras sido submetidas a um ensaio que já se encontrava a decorrer. Isto influenciou os resultados obtidos, que se pretendia que tivessem sido analisados segundo as mesmas condições que a câmara do ensaio de solidez à luz tinha operado.

### **6.2 Outros Trabalhos Realizados**

No decorrer desta dissertação foi realizada uma reunião interna, com o intuito de avaliar o avanço do projeto e a sua viabilidade.

### **6.3 Apreciação Final**

A realização da dissertação ofereceu a oportunidade de contactar de perto com a indústria, permitindo perceber o seu funcionamento. Para além disso, permitiu a aquisição de conhecimentos variados na área automóvel, desde o processo produtivo, testes realizados, entre outros.

De uma forma geral, a realização de uma dissertação em ambiente empresarial permite o aprofundamento das aptidões técnicas, mas também pessoais, como aprender a lidar melhor com situações de stress ou a ambientar num cenário completamente novo.

## 7 Referências

- [1] Association, E.A.M. - “The Automobile Industry Pocket Guide 2019-2020”. 2019, Technical report, European Automobile Manufacturers Association.
- [2] Association, E.A.M - “Passengers Cars EU”. 2018; Disponível em: (<https://www.acea.be/statistics/tag/category/passenger-cars-production>), acedido a 12 fevereiro 2020.
- [3] Henriques, P.V - “Indústria automóvel. FMI deixa avisos sobre sector que vale 15% das exportações portuguesas”, em Economia. 2019.
- [4] Machado, F. - “Setor automóvel: um futuro que é mais do que veículos elétricos”, em Público. 2019.
- [5] Ge, M. e Friedrich, J. - “4 Charts Explain Greenhouse Gas Emissions by Countries and Sectors”. 2020; disponível em: (<https://www.wri.org/blog/2020/02/greenhouse-gas-emissions-by-country-sector>), acedido a 12 fevereiro 2020.
- [6] Madeira, N. - “Setor automóvel tem de reduzir emissões de CO<sub>2</sub>”, em Euronews. 2019.
- [7] Europeia, C.d.U - “Alterações climáticas: medidas que a UE está a tomar”. 2020; disponível em: (<https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/climate-change/>), acedido a 12 fevereiro 2020.
- [8] Europeia, C.d.U. - “Conselho Europeu, 12-13 de dezembro de 2019”. 2019; Disponível em: (<https://www.consilium.europa.eu/pt/meetings/european-council/2019/12/12-13/>), acedido a 12 fevereiro 2020.
- [9] Cabral, K. - “O que é o Acordo de Paris?”. 2019; Disponível em: (<https://cebds.org/o-que-e-o-acordo-de-paris/#.XmjWK5P7RQI>), acedido a 11 março 2020.
- [10] República, D.d. - “Decreto-Lei nº64/2008”, nº69, d.O.d.T.e.d.D.R. Ministério do Ambiente, Editor. 2008.
- [11] Callister, W. - “Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução”. 2000: Grupo Gen-LTC.
- [12] Moreira, A.M. - “Materiais compósitos”. Departamento de Engenharia Civil. 2009. Instituto Politécnico de Tomar
- [13] Ebewele, R.O. - “Polymer science and technology”. CRC Press, Nova Iorque, 2000.
- [14] Cordeiro, G.S. - “Potencial eco-sustentável de um compósito reforçado com fibras naturais aplicado a um equipamento multifuncional para suporte e estabilização de câmaras”. 2016.



- [15] Amorim - “Um dos mais extraordinários produtos da natureza”. Disponível em: (<https://www.amorim.com/a-cortica/o-que-e/>), acessado a 21 fevereiro 2020.
- [16] APCOR - “O que é?”; Disponível em: (<https://www.apcor.pt/cortica/o-que-e/>), acessado a 21 fevereiro 2020.
- [17] Gil, L. - “A cortiça como material de construção” -Manual Técnico. Lisboa: APCOR, 2007.
- [18] Amorim Cork Composites - “Infills de cortiça”. Disponível em: (<https://amorimcorkcomposites.com/pt/materiais-aplica%C3%A7%C3%B5es/superf%C3%ADcies-desportivas/infill/-section-ElasticityThanksToCorkCellularStructure-30208>), acessado a 21 fevereiro 2020.
- [19] Fortes, M. A., Rosa, M. E. e Pereira, H. - “A cortiça”, Instituto Superior Técnico, 2004.
- [20] APCOR - “Mercedes forrado com cortiça”. Disponível em: (<https://www.apcor.pt/portfolio-posts/mercedes-forrado-com-cortica/>), acessado a 21 fevereiro 2020.
- [21] APCOR - “Peugeot 208 Natural”. Disponível em: (<https://www.apcor.pt/portfolio-posts/peugeot-208-natural/>), acessado em 21 fevereiro 2020.
- [22] Shukla, R., Dubey, A., Pandey, V., Golhani, D. e Jain, A. - “Chromophore - An Utility in UV Spectrophotometer”. Inventi Rapid: Pharm Ana & Qual Assur, 2012.
- [23] Branco, D. - “Novas abordagens na lavagem de rolhas de cortiça”, Departamento de Química. 2015, Universidade de Aveiro.
- [24] Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S e Vyvyan, J.R - “Introdução à espectroscopia”. 2010: Cengage Learning.
- [25] Remédios, M.C. - “Lenhina e o seu contributo na área alimentar”. 2010, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- [26] Liu, Y., Shao, L., Gao, J., Guo, H., Chen, Y., Cheng, Q. e Via, B.K. - “Surface photo-discoloration and degradation of dyed wood veneer exposed to different wavelengths of artificial light”. Applied Surface Science, 2015.
- [27] BASF - “Coatings that stay looking good”. Disponível em: (<http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/de/literature-document:/Brand+Chimassorb-Brochure--Coatings+that+stay+looking+good+BASF+performance+additives-English.pdf>), acessado em 21 fevereiro 2020.
- [28] Pereira, H. - “The thermochemical degradation of cork”. Wood Science and Technology, 1992.

- [29] Gabriela Vasconcelos, R.B. e Alves, T. - “*Degradação térmica de ecompósitos de cortiça e polietileno verde*”. Associação Brasileira de Polímeros Regional Nordeste, 2018.
- [30] Flor, J., Davolos, M.R. e Correa, M.A. - “Protetores solares”. Química Nova, 2007.
- [31] Isidoro, J.R. - “Síntese de macroaditivos e copolímeros de poliestireno contendo estabilizantes UV”. 2018.
- [32] Dietliker, K., Braig A. e Ricci A. - “Industrial applications of photochemistry: Automotive coatings and beyond”. Photochemistry, 2011.
- [33] BASF - “Light Stabilizers”. Disponível em: ([https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1\\_556325](https://www.dispersions-pigments.basf.com/portal/basf/ien/dt.jsp?setCursor=1_556325)), acessado em 24 fevereiro 2020.
- [34] Jr, A., Lazari, P. e Barros, L. - “Um pouco mais sobre filtros solares”. 2019.
- [35] Balogh, T.S., Pedriali, C.A., Baby, A.R., Velasco, M.V.R. e Kaneko, T.M. - “Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção”. Anais Brasileiros de Dermatologia, 2011.
- [36] Cornell, R.M. e Schwertmann, U. - “The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses”. John Wiley & Sons, 2003.
- [37] Kittel, C. - “Introduction to solid state physics”. Vol. 8. Wiley New York, 1976.
- [38] de Carvalho, W.M. e Souza, F.L. - “Recent advances on solar water splitting using hematite nanorod film produced by purpose-built material methods”. Journal of materials research, 2014.
- [39] Oliveira, L.C., Fabris, J.D., e Pereira, M.C. - “Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão”. Química Nova, 2013.
- [40] Menezes, L. - “Decoração da superfície de hematita de microfios e microtubos com nanopartículas de ouro, citocromo c e células: potenciais aplicações em spintrônica e microrrobôs”. Universidade Federal do ABC, 2019.
- [41] Schaller, C.M. e Meyer, R. - “Color stabilization of cork and colored woods by the combined use of inorganic and organic uv-absorbers”. Google Patents, 2012.
- [42] Aloui, F., Ahajji, A., Irmouli, Y., George, B., Charrier, B. e Merlin, A. - “Inorganic UV absorbers for the photostabilisation of wood-clearcoating systems: Comparison with organic UV absorbers”. Applied surface science, 2007.
- [43] Sousa, H. - “Inclusão de materiais bio nos interiores automóveis”. Departamento de Engenharia Química. 2015, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

- [44] Gundlach, M. - “Tolerancing in Flexo and Offset Printing”. 2015; Disponível em: (<https://www.xrite.com/blog/tolerancing-in-flexo-and-offset-printing>), acedido em 27 de junho de 2020.
- [45] datacolor - “How are DE76 and DE2000 Different?”. 2020; Disponível em: (<https://www.datacolor.com/color-systems-cielab-cie2000>), acedido a 29 de junho de 2020.
- [46] Minolta, K. - “What is CIE 1976 Lab Color Space?”. 2018; Disponível em: (<https://sensing.konicaminolta.asia/what-is-cie-1976-lab-color-space/>), acedido a 29 de junho de 2020.
- [47] datacolor - “Color Differences & Tolerances: Commercial Color Acceptability”. 2008; Disponível em: ([https://knowledgebase.datacolor.com/admin/attachments/color\\_differencestolerances.pdf](https://knowledgebase.datacolor.com/admin/attachments/color_differencestolerances.pdf)), acedido em 29 de junho de 2020.
- [48] EN 20105-A02:1994 - Textiles-Tests for colour fastness-Part A02: Grey scale for assessing change in colour.
- [49] Mäntele, W. e Deniz, E. - “UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded”. 2017, Elsevier.
- [50] Rua, P. - “Optimização de revestimentos poliméricos para rolhas de cortiça”. Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2011.

# Apêndice A - Proteção UV/Vis da cortiça

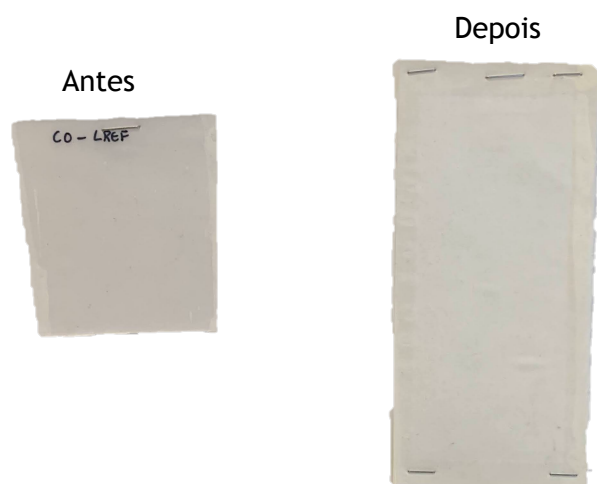
## A.1 - Ensaio de solidez à luz

*Tabela A.1.1 - Resultados do ensaio de solidez à luz para o controlo C0\* e respectivas combinações de lacas.*

| Amostra                  | C0* | C0* - LREF | C0* - LC1 | C0* - LC2 | C0* - LC3 |
|--------------------------|-----|------------|-----------|-----------|-----------|
| Grau de alteração de cor | 5   | 4/5        | 4/5       | 4/5       | 5         |



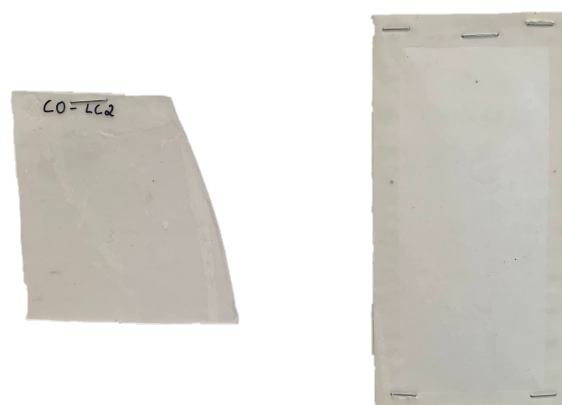
*Figura A.1.1 - Controlo C0 (pasta de PVC + pré-skin) antes e após o ensaio de solidez à luz.*



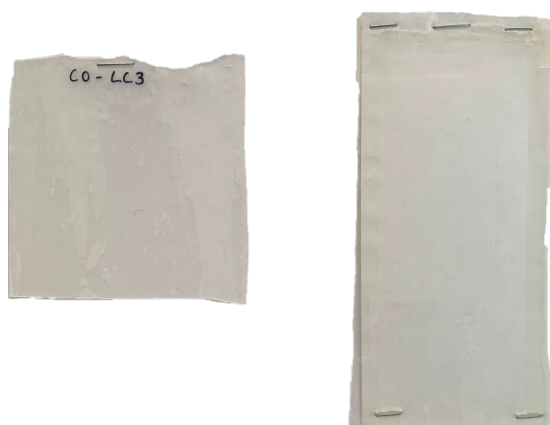
*Figura A.1.2 - Controlo C0-LREF antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.3 - Controlo C0-LC1 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



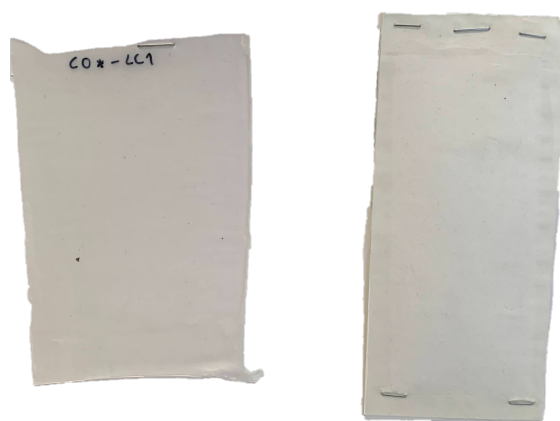
*Figura A.1.4 - Controlo C0-LC2 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



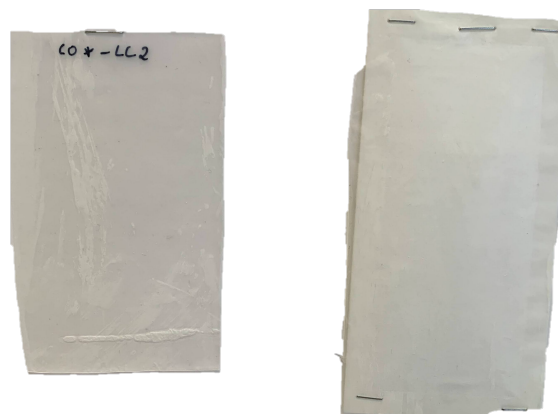
*Figura A.1.5 - Controlo C0-LC3 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



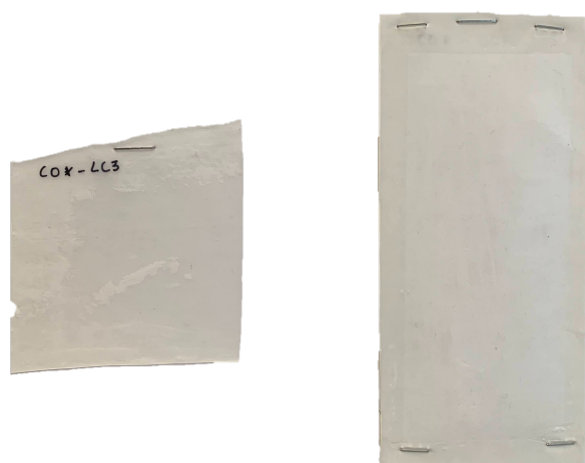
*Figura A.1.6 - Controlo C0\* antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.7 - Controlo C0\*-LC1 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



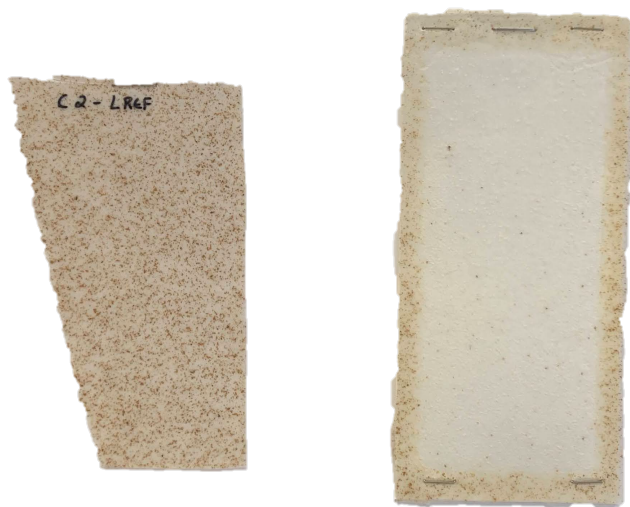
*Figura A.1.8 - Controlo C0\*-LC2 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.9 - Controlo C0\*-LC3 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.10 - Controlo C2 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.11 - Controle C2-LREF antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.12 - Controle C2-LC1 após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.13 - Controle C2-LC2 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.14 - Controle C2-LC3 antes e após o ensaio de solidez à luz.*





*Figura A.1.15 - Controlo C2\* antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.16 - Controlo C2\*-LREF antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.17 - Controlo C2\*-LC1 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.18 - Controlo C2\*-LC2 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.19 - Controlo C2\*-LC3 antes e após o ensaio de solidez à luz.*



*Figura A.1.20 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 % e pré-skin.*



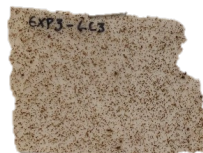
*Figura A.1.21 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 %, pré-skin e laca segundo a combinação LREF.*



*Figura A.1.22 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.23 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC2.*



*Figura A.1.24 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC3.*



*Figura A.1.25 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 % e pré-skin.*



*Figura A.1.26 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LREF.*



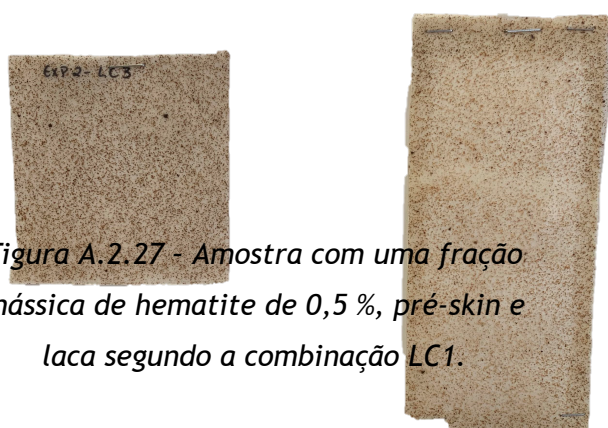




*Figura A.1.27 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.28 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC2.*



*Figura A.2.27 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.30 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 % e pré-skin.*

*Figura A.1.29 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC3.*



*Figura A.4.31 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 %, pré-skin e laca segundo a combinação LREF.*



*Figura A.3.32 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.33 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC2.*



*Figura A.1.34 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC3.*



*Figura A.1.35 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 % e pré-skin.*



*Figura A.1.36 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LREF.*



*Figura A.1.37 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.38 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC2.*





*Figura A.1.39 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC2.*



*Figura A.1.40 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 % e pré-skin.*



*Figura A.1.41 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 %, pré-skin e laca segundo a combinação LREF.*



*Figura A.1.42 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.43 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC2.*



*Figura A.1.44 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 %, pré-skin e laca segundo a combinação LC3.*



*Figura A.1.45 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 %.*



*Figura A.1.46 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 % e laca segundo a combinação LREF.*



*Figura A.1.47 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 % e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.48 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 % e laca segundo a combinação LC2.*





*Figura A.1.49 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,25 % e laca segundo a combinação LC3.*



*Figura A.1.50 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 %.*



*Figura A.1.51 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 % e laca segundo a combinação LREF.*



*Figura A.1.52 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 % e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.53 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 % e laca segundo a combinação LC2.*



*Figura A.1.54 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 0,5 % e laca segundo a combinação LC3.*



*Figura A.1.55 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 %.*



*Figura A.1.56 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 % e laca segundo a combinação LREF.*



*Figura A.1.57 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 % e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.58 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 % e laca segundo a combinação LC2.*



*Figura A.1.59 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1 % e laca segundo a combinação LC3.*



*Figura A.1.60 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 %.*





*Figura A.1.61 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 % e laca segundo a combinação LREF.*



*Figura A.1.62 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 % e laca segundo a combinação LC1.*



*Figura A.1.63 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 % e laca segundo a combinação LC2.*



*Figura A.1.64 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 1,5 % e laca segundo a combinação LC3.*



*Figura A.1.65 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 %.*



*Figura A.1.66 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 % e laca segundo a combinação LREF.*



Figura A.1.67 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 % e laca segundo a combinação LC1.

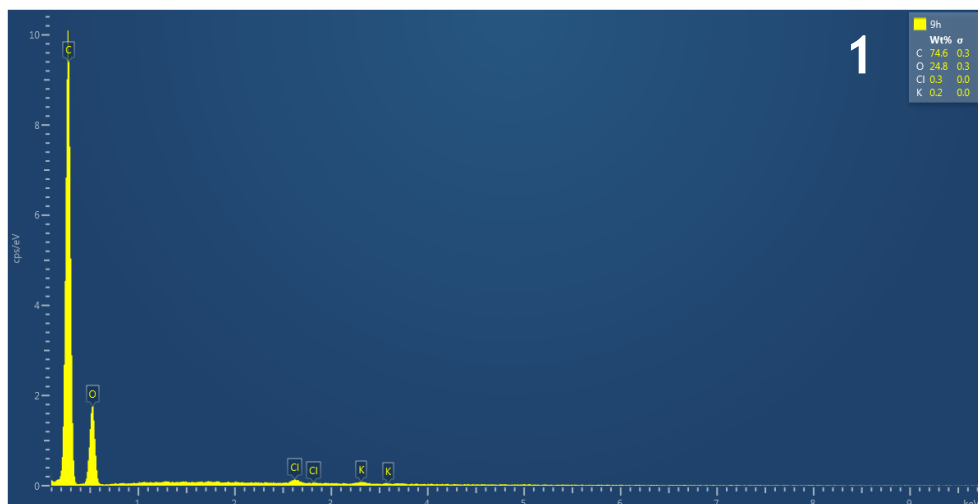


Figura A.1.68 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 % e laca segundo a combinação LC2.



Figura A.1.69 - Amostra com uma fração mássica de hematite de 2 % e laca segundo a combinação LC3.

## A.2 - EDS





### **A.3 - Espessura dos filmes utilizados para obter os espectros de absorbância**

Uma vez que a absorbância varia linearmente com a espessura do filme que o feixe de luz atravessa, não é possível comparar amostras de espessuras muito distintas. Sendo assim, a Tabela A.3.1 permite verificar que o desvio padrão e a variância das espessuras dos filmes utilizados são muito baixos, o que permite que se possa comparar os seus espectros.

*Tabela A.3.1 - Espessura dos filmes utilizados para obter os espectros de absorbância e respectivo desvio padrão e variância das amostras.*

| <b>Amostras</b>            | <b>Espessura (mm)</b> |
|----------------------------|-----------------------|
| <b>C2*</b>                 | 0,31                  |
| <b>1 % hematite</b>        | 0,34                  |
| <b>1 % hematite - LREF</b> | 0,39                  |
| <b>1 % hematite - LC1</b>  | 0,34                  |
| <b>1 % hematite - LC2</b>  | 0,34                  |
| <b>1 % hematite - LC3</b>  | 0,41                  |
| <b>Média</b>               | 0,36                  |
| <b>Desvio padrão</b>       | 0,03                  |
| <b>Variância</b>           | 0,001                 |

#### **A.4 - Envelhecimento térmico**

Antes                      Depois (Ensaio 1)      Depois (Ensaio 2)



Figura A.4.1 - Resultados obtidos do ensaio de envelhecimento térmico para o controlo C0\*.

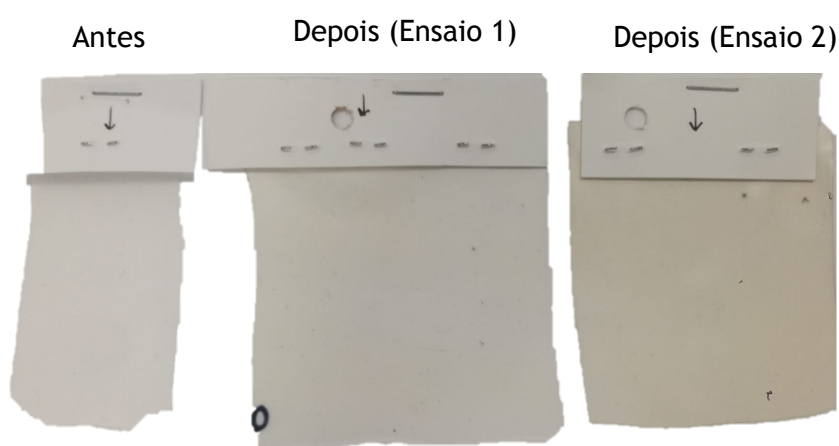


Figura A.4.2 - Resultados obtidos do ensaio de envelhecimento térmico para o controlo C0.



Figura A.4.3 - Resultados obtidos do ensaio de envelhecimento térmico para o controlo C2\*.

Antes                      Depois (Ensaio 1)                      Depois (Ensaio 2)



Figura A.4.4 - Resultados obtidos do ensaio de envelhecimento térmico para o controlo C2.



Figura A.4.5 - Resultados obtidos do ensaio de envelhecimento térmico a amostra que contém uma fração mássica de hematite de 0,25 % e pré-skin.

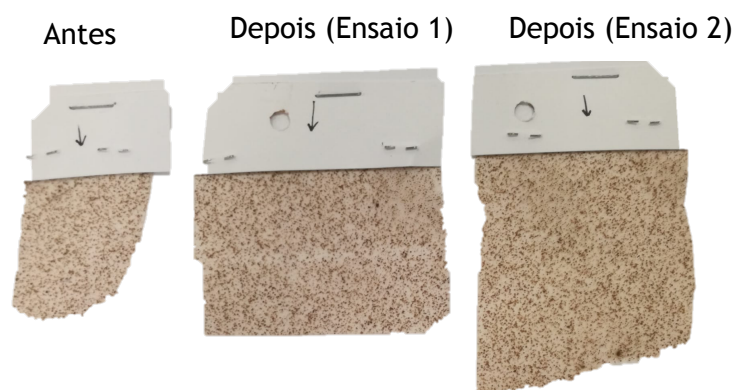
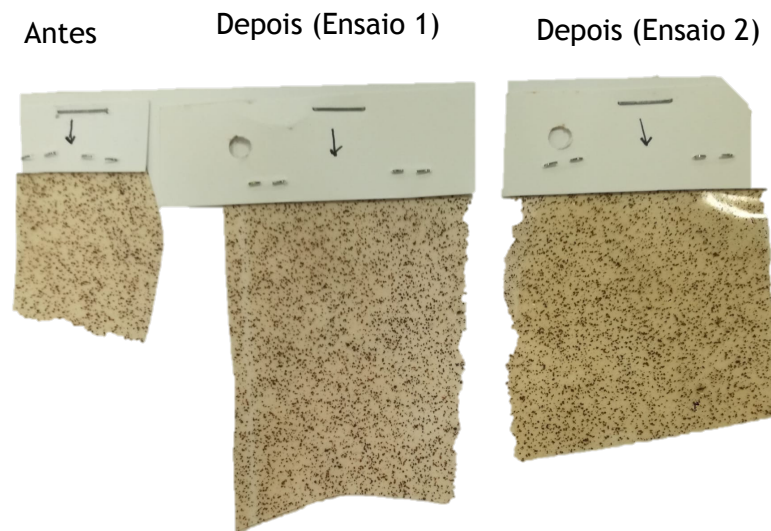


Figura A.4.6 - Resultados obtidos do ensaio de envelhecimento térmico a amostra que contém uma fração mássica de hematite de 0,25 %.



*Figura A.4.7 - Resultados obtidos do ensaio de envelhecimento térmico a amostra que contém uma fração mássica de hematite de 2 % e pré-skin.*



*Figura A.4.8 - Resultados obtidos do ensaio de envelhecimento térmico a amostra que contém uma fração mássica de hematite de 2 %.*