



M 2022

MELHORIA DO CONFORTO TÉRMICO DE EDIFÍCIOS ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE MATERIAIS DE MUDANÇA DE FASE (PCM) EM LAMINADOS DE ALTA PRESSÃO (HPL)

RENATA ARAUJO LOYOLA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Melhoria do conforto térmico de edifícios através da aplicação de materiais de mudança de fase (PCM) em laminados de alta pressão (HPL)

Dissertação de Mestrado

de

Renata Araujo Loyola

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

SURFORMA

SURFORMA[®]

Orientadores na FEUP: **Professora Doutora Luísa Carvalho**

Professor Doutor Fernão Magalhães

Coordenadora na SURFORMA: **Engenharia Ana Vinhas**

Agradecimentos

Gostaria de evidenciar nesta secção o meu agradecimento às pessoas que me ajudaram ao longo da minha dissertação. O apoio que me foi concedido foi indispensável, não somente em relação aos desafios comuns à realização de uma dissertação, mas também aos desafios adicionais advindos da pandemia e da redução do período de trabalho de cinco para quatro meses como resultado.

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus orientadores académicos, Professor Doutor Fernão Magalhães e Professora Doutora Luísa Carvalho, pela disponibilidade, pelo apoio e pela consultoria oferecidos ao longo da minha dissertação. E também à minha orientadora em ambiente empresarial, Engenheira Ana Vinhas, pela formação concedida no início da minha dissertação e por ter me ajudado com eventuais dúvidas acerca da empresa e do processo de produção da SURFORMA.

Gostaria de agradecer também ao Professor Doutor Jorge Martins, que foi de vital importância na etapa de *design* e construção de alguns dos experimentos realizados durante a minha dissertação. Adicionalmente, gostaria de agradecer a Vitor Silva e a Lara Sarmiento do Laboratório de Qualidade da SURFORMA pela ajuda concedida durante a produção dos laminados de alta pressão e durante os ensaios de caracterização, assim como pelo conhecimento transmitido. Também gostaria de agradecer à equipa da Associação Rede de Competência em Polímeros (ARCP) pelo espaço e pela ajuda oferecidos.

Por fim, gostaria de agradecer aos meus pais e aos meus amigos pela assistência e pelo amparo disponibilizados não somente durante a minha dissertação, mas também ao longo de toda a minha formação académica, e que tiveram um papel fundamental para que eu pudesse percorrer esta jornada.

O Professor Doutor Fernão Magalhães, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: LA/P/0045/2020 (ALiCE), UIDB/00511/2020 e UIDP/00511/2020 (LEPABE), financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

A SURFORMA se destaca como uma marca global de laminados decorativos de alta pressão (HPL - *High-Pressure Decorative Laminate*) que procura constantemente inovar. Neste contexto, o objetivo principal desta dissertação foi o estudo da impregnação por pulverização de materiais de mudança de fase (PCM - *Phase Change Material*) microencapsulados em papéis *kraft* como forma de produzir HPL que possam melhorar o conforto térmico de edifícios.

Primeiramente, conseguiu-se dispersar os PCM microencapsulados nos papéis *kraft* de maneira satisfatoriamente homogênea através da aplicação por pulverização. Os papéis *kraft* impregnados com PCM microencapsulados foram caracterizados e, de forma geral, obtiveram-se valores satisfatórios para o teor de voláteis e o escoamento. Foram produzidos três HPL: 1) não possuía PCM microencapsulados; 2) possuía 3 % (m/m) de PCM microencapsulados; 3) possuía 8 % (m/m) de PCM microencapsulados. Os HPL foram compostos por quatro papéis *kraft* preto (para (1) sem PCM, e para (2) e (3) com PCM) e um papel decorativo preto, e foram caracterizados por quatro ensaios que tem como base a norma EN 438-2: 1) resistência ao vapor de água; 2) resistência à imersão em água em ebulição; 3) estabilidade dimensional a elevada temperatura; 4) resistência ao calor (húmido + seco). O HPL que não continha PCM teve um desempenho satisfatório em todos os ensaios realizados, no entanto, nenhum dos HPL com PCM conseguiu cumprir os requisitos em todos os ensaios. Além disto, enquanto o HPL com 3 % (m/m) de PCM somente falhou no ensaio de resistência ao calor seco, o HPL com 8 % (m/m) de PCM falhou nos ensaios de resistência à imersão em água em ebulição, estabilidade dimensional a elevada temperatura e resistência ao calor seco. Desta forma, concluiu-se que a presença dos PCM microencapsulados tem um impacto negativo em algumas das características dos HPL. Também foram realizados ensaios dos perfis de temperatura na caixa de placas de aglomerado de fibras obtido por via seca (MDF - *Medium Density Fiberboard*) para os mesmos três tipos de HPL citados anteriormente, em que se verificou como que os perfis de temperatura dentro da caixa de MDF variavam conforme a concentração de PCM do HPL utilizado na base da caixa. A partir dos ensaios realizados, concluiu-se que a presença dos PCM microencapsulados não teve um impacto significativo nos perfis de temperatura.

Assim, ao mesmo tempo que não foram observados efeitos significativos nos ensaios dos perfis de temperatura na caixa de MDF, foram observados efeitos negativos nas propriedades físicas dos HPL nos ensaios referentes à norma EN 438-2. Por isto, concluiu-se que os resultados obtidos não foram promissores no sentido de indicar um potencial da aplicação de PCM microencapsulados em HPL para melhorar o conforto térmico de edifícios.

Palavras Chave: material de mudança de fase, laminado de alta pressão, microcápsula, conforto térmico

Abstract

SURFORMA stands out as a global brand of high-pressure decorative laminates (HPL) that constantly seeks to innovate. Within this context, the main goal of this dissertation was to study the impregnation process of kraft paper with phase change materials (PCM) through the spraying method in order to manufacture HPL that can improve the thermal comfort of buildings.

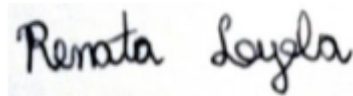
Firstly, a satisfactorily homogeneous dispersion on kraft paper was achieved through the spraying method. The kraft papers impregnated with microencapsulated PCM were characterized, and acceptable values were obtained for the volatile content and the flow. Three HPL were manufactured: 1) had no microencapsulated PCM; 2) had 3 % (m/m) microencapsulated PCM; 3) had 8 % (m/m) microencapsulated PCM. The HPL were assembled using four black kraft papers (for (1) without PCM, and for (2) and (3) with PCM) and one black decorative paper, and were characterized through tests performed according to SURFORMA's internal procedures and based on the EN 438-2 standard methods: 1) resistance to water vapour; 2) resistance to immersion in boiling water; 3) dimensional stability at elevated temperature; 4) resistance to heat (wet + dry). The HPL that did not contain microencapsulated PCM performed adequately in all tests. However, none of the HPL with microencapsulated PCM met the requirements of all tests performed. Furthermore, while the 3 % (m/m) HPL only failed the resistance to dry heat test, the 8 % (m/m) HPL failed the resistance to immersion in boiling water, the dimensional stability at elevated temperature, and the resistance to dry heat tests. Thus, the use of the microencapsulated PCM had a negative impact on some of the characteristics of HPL. Additionally, tests of the temperature profiles in the middle density fiberboard (MDF) box were also performed for the same three types of HPL mentioned above to verify how the temperature profiles inside the MDF box varied according to the concentration of microencapsulated PCM in the HPL. The results from the tests indicated that the use of microencapsulated PCM did not have a substantial impact on the temperature profiles.

Therefore, no significant effects were observed in the tests performed in the MDF box, while negative effects were seen on the physical properties of the HPL in the tests related to the EN 438-2 standard methods. Consequently, the results obtained were not promising in indicating a potential for the use of microencapsulated PCM in HPL to improve the thermal comfort of buildings.

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.

Porto, 04 de julho de 2022

A handwritten signature in black ink, reading "Renata Loyola". The signature is written in a cursive style with a light blue rectangular background.

Renata Loyola

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos da Autora para o Trabalho	2
1.4	Organização da Dissertação	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Laminados de alta pressão (HPL)	4
2.2	Compactos de alta pressão	5
2.3	Processo de produção	5
2.4	Materiais de mudança de fase (PCM)	6
2.5	Aplicação de PCM para melhoria do conforto térmico	9
2.6	Produtos comerciais	13
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Caracterização dos papéis <i>kraft</i>	14
3.1.1	Teor de resina (<i>R</i>)	14
3.1.2	Teor de voláteis (<i>V</i>)	15
3.1.3	Escoamento (<i>f</i>).....	16
3.1.4	Tempo de cura (<i>T_{cura}</i>)	16
3.2	Caracterização dos laminados com base na norma EN 438-2.....	16
3.2.1	Resistência ao vapor de água	17
3.2.2	Resistência à imersão em água em ebulição	17
3.2.3	Estabilidade dimensional a elevada temperatura	19
3.2.4	Resistência ao calor	20
3.3	Ensaio adicionais de caracterização.....	20
3.3.1	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	21
3.3.2	Perfis de temperatura na caixa de MDF	21
3.3.3	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	23

4	Resultados e Discussão.....	24
4.1	Escolha do tipo de dispersão de PCM microencapsulados	24
4.2	Otimização do método DSC	25
4.3	Laminados com 3 % (m/m) de PCM microencapsulados.....	31
4.3.1	Caracterização dos papéis <i>kraft</i>	31
4.3.2	Caracterização dos laminados com base na norma EN 438-2	32
4.3.3	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	33
4.3.4	Perfis de temperatura na caixa de MDF	35
4.4	Laminado com 8 % (m/m) de PCM microencapsulados	37
4.4.1	Caracterização dos papéis <i>kraft</i>	37
4.4.2	Caracterização dos laminados com base na norma EN 438-2	38
4.4.3	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	39
4.4.4	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	40
4.4.5	Perfis de temperatura na caixa de MDF	41
5	Conclusões	43
6	Avaliação do Trabalho Realizado	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Apreciação Final	45
7	Referências	46
	Anexo A - Figuras de Apoio	51
	Anexo B - Tabela de Apoio	54
	Apêndice A - Figuras Adicionais.....	55
	Apêndice B - Gráficos Adicionais dos Ensaio para o Laminado com 3 % (m/m) de PCM ...	58
	Apêndice C - Gráficos Adicionais dos Ensaio para o Laminado com 8 % (m/m) de PCM ...	61

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Estrutura de um HPL convencional (adaptado de [16]).</i>	4
<i>Figura 2 - Estrutura de um compacto convencional (adaptado de [21]).</i>	5
<i>Figura 3 - Composição das camadas dos laminados 11, 12 e 13 [42].</i>	10
<i>Figura 4 - Estruturas utilizadas nos ensaios dos perfis de temperatura [42].</i>	10
<i>Figura 5 - Perfis da temperatura (T) e variação da temperatura (ΔT) em função do tempo dos ensaios térmicos para o laminado 11. Text, Tc1 e Tc2 representam, respetivamente, a temperatura externa, a temperatura no centro da estrutura sem PCM microencapsulados e a temperatura no centro da estrutura com PCM microencapsulados.</i>	10
<i>Figura 6 - Perfis da temperatura (T) e variação da temperatura (ΔT) em função do tempo dos ensaios térmicos para o laminado 12. Text, Tc1 e Tc2 representam, respetivamente, a temperatura externa, a temperatura no centro da estrutura sem PCM microencapsulados e a temperatura no centro da estrutura com PCM microencapsulados.</i>	11
<i>Figura 7 - Perfis da temperatura (T) e variação da temperatura (ΔT) em função do tempo dos ensaios térmicos para o laminado 13. Text, Tc1 e Tc2 representam, respetivamente, a temperatura externa, a temperatura no centro da estrutura sem PCM microencapsulados e a temperatura no centro da estrutura com PCM microencapsulados.</i>	11
<i>Figura 8 - Caixa utilizada (a) e posições dos termopares (b) nos ensaios dos perfis de temperatura na caixa de MDF.</i>	22
<i>Figura 9 - Perfis de temperatura (T) em função do tempo (t) no ensaio preliminar.</i>	23
<i>Figura 10 - Papéis kraft preto impregnados com dispersões 20 % (m/m) de slurry + 80 % (m/m) de água (a) e 90 % (m/m) de slurry + 10 % (m/m) de água (b).</i>	25
<i>Figura 11 - Termogramas de DSC para os ensaios de reprodutibilidade para 5 °C·min⁻¹.</i>	27
<i>Figura 12 - Termogramas de DSC para os ensaios de comparação de 0,5, 1 e 3 °C·min⁻¹.</i>	27
<i>Figura 13 - Termogramas de DSC para os ensaios de reprodutibilidade para 3 °C·min⁻¹.</i>	28
<i>Figura 14 - Termogramas de DSC para os ensaios de comparação de 4, 6 e 10 mg.</i>	29
<i>Figura 15 - Termogramas de DSC para os novos ensaios de reprodutibilidade para 5 °C·min⁻¹.</i>	30
<i>Figura 16 - Termogramas de DSC para os ensaios referentes ao papel impregnado com 5 % (m/m) de PCM (a) e ao laminado com 3 % (m/m) de PCM (b).</i>	33
<i>Figura 17 - Perfis da temperatura (T) em função do tempo (t) para os ensaios na caixa de MDF para os laminados sem PCM e com 3 % (m/m) de PCM.</i>	35
<i>Figura 18 - Perfis da temperatura (T₂) do termopar 2 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para os laminados com 3 % (m/m) de PCM (a) e sem PCM (b).</i>	35

<i>Figura 19 - Perfis representativos (termopar 2 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_2 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 3 % (m/m) de PCM e sem PCM.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 20 - Perfis da temperatura ($T - T_{amb}$) em função do tempo (t) para todos os termopares presentes dentro da caixa nos ensaios com o laminado com 3 % (m/m) de PCM.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 21 - Termogramas de DSC para os ensaios referentes ao papel impregnado com 11 % (m/m) de PCM (a) e ao laminado com 8 % (m/m) de PCM (b).</i>	<i>39</i>
<i>Figura 22 - Imagens SEM para o laminado com 8 % (m/m) de PCM: (a) camadas de PCM microencapsulados e de papel kraft, (b) PCM microencapsulados.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 23 - Imagem SEM dos PCM microencapsulados para o papel kraft com 5 % (m/m) de PCM microencapsulados.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 24 - Perfis da temperatura (T_2) do termopar 2 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para o laminado com 8 % (m/m) de PCM.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 25 - Perfis representativos (termopar 2 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_2 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 8 % (m/m) de PCM e sem PCM.</i>	<i>42</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Intervalos desejados para os parâmetros de caracterização do papel kraft preto.</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 2 - Tolerâncias aceites para os parâmetros de caracterização do papel kraft preto.</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 3 - Classificação dos provetes diante do seu aspeto superficial.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 4 - Valores dos limites máximos para a variação da massa e da espessura.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 5 - Limites máximos para a variação do comprimento.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 6 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios de reprodutibilidade para $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 7 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios de comparação de 0,5, 1 e $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 8 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios de reprodutibilidade para $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.....</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 9 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios de comparação de 4, 6 e 10 mg.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 10 - Valores de T_f e ΔH_f para os novos ensaios de reprodutibilidade para $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 11 - Valores obtidos de R, V, f e concentração de PCM no papel.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 12 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios referentes ao papel impregnado com PCM.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 13 - Valores obtidos de R, V, f e concentração de PCM no papel.</i>	<i>37</i>

Notação e Glossário

A	área	m^2
c	comprimento	cm
C	concentração	%
d_{mc}	diâmetro da microcápsula	μm
E	erro relativo	%
f	escoamento	%
e	espessura	cm
g	gramagem	$g \cdot m^{-2}$
m	massa	g
T	temperatura	$^{\circ}C$
t	tempo	h
T_{cura}	tempo de cura	min
R	teor de resina	%
V	teor de voláteis	%
s^2	variância	$^{\circ}C^2$

Letras gregas

Δe	aumento da espessura	%
Δm	aumento da massa	%
ΔH	entalpia	$J \cdot g^{-1}$
Δc	variação do comprimento	%

Índices

amb	ambiente
f	fusão

Lista de Siglas

DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
HPL	Laminado Decorativo de Alta Pressão (<i>High-Pressure Decorative Laminate</i>)
MDF	Placa de Aglomerado de Fibras Obtido Por Via Seca (<i>Medium Density Fiberboard</i>)
PCM	Material de Mudança de Fase (<i>Phase Change Material</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Elaborou-se a presente dissertação em ambiente empresarial na SURFORMA. O tema proposto pela empresa surgiu do seu desejo de oferecer aos seus clientes um produto inovador para tornar os laminados ou compactos de alta pressão produzidos pela SURFORMA mais atraentes para o mercado.

Assim, o objetivo principal deste projeto é o estudo do potencial de laminados decorativos de alta pressão (HPL - *High-Pressure Decorative Laminate*) contendo materiais de mudança de fase (PCM - *Phase Change Material*) microencapsulados de melhorar o conforto térmico de edifícios. Durante esta dissertação, os termos “laminado” e “laminado de alta pressão” foram utilizados como sendo correspondentes a “laminado decorativo de alta pressão”. Similarmente, o termo “compacto” foi usado como sendo correspondente à “compacto de alta pressão”.

Os PCM microencapsulados foram introduzidos nos laminados através da aplicação por pulverização dos PCM nos papéis *kraft*, o objetivo secundário deste projeto sendo o estudo da viabilidade do método de aplicação escolhido. Mais especificamente, a viabilidade de aplicar PCM microencapsulados em papéis *kraft* por pulverização em alternativa a aplicar por imersão (i.e., adicionar os PCM microencapsulados num banho de resina fenol-formaldeído). A escolha de impregnar por pulverização papéis *kraft* que já continham a resina fenol-formaldeído em alternativa a impregnar papéis *kraft* ainda secos por imersão adveio: 1) de já se ter desenvolvido uma linha piloto de outro produto da SURFORMA que utiliza este método de aplicação; 2) da maior facilidade logística oferecida por esta via devido à SURFORMA receber dos seus fornecedores papéis *kraft* que já contêm a resina fenol-formaldeído.

1.2 Apresentação da Empresa

A SURFORMA é uma marca global de laminados e compactos destinados às indústrias de mobiliário, construção, e *design* de interiores [1]. Anteriormente denominada Sonae Indústria de Revestimentos, em 2018 houve a alteração do seu nome para SURFORMA [2]. A marca é integrada à Sonae Indústria, uma sociedade voltada para negócios nas áreas de produção de painéis de derivados de madeira, laminados e produtos decorativos [3].

A jornada da Sonae iniciou-se com a fundação da Sociedade Nacional de Estratificados em 1959 [4]. A denominação Sonae adveio das iniciais da designação da empresa: Sociedade Nacional de Estratificados [5]. Em 1991, procurando uma maior focalização nos negócios através de uma nova reorganização, surgiu a Sonae Indústria. Dois anos depois, a aquisição de uma posição de

controlo num dos maiores grupos espanhóis no sector de painéis de madeira, a TAFISA, possibilitou a transformação da Sonae Indústria num dos cinco maiores produtores europeus e no líder do sector de painéis de madeira na Península Ibérica [5].

Décadas depois, em 2016, concluiu-se uma parceria entre a empresa chilena Inversiones Arauco Internacional, um dos maiores produtores mundiais de materiais derivados de recursos florestais, e a Sonae Indústria [3]. No ano seguinte à oficialização da parceria, criou-se a empresa Sonae Arauco [6], esta passando a representar as áreas de produção de painéis derivados de madeira, químicos e papel impregnado na Europa e na África do Sul.

1.3 Contributos da Autora para o Trabalho

Durante a elaboração do projeto, a autora foi responsável por delimitar e realizar os trabalhos laboratoriais, assim como organizar e analisar os resultados obtidos. Também, foi conduzida pela autora uma pesquisa bibliográfica como forma de contextualizar o tema durante a escrita da dissertação e melhor estabelecer quais estratégias adotar.

1.4 Organização da Dissertação

Esta dissertação foi dividida em seis secções:

Secção 1: Introdução - enquadramento e apresentação do projeto, assim como apresentação da empresa;

Secção 2: Contexto e Estado da Arte - contextualização dos elementos que formaram a base do projeto a partir da pesquisa bibliográfica realizada;

Secção 3: Materiais e Métodos - introdução dos métodos utilizados para caracterizar os papéis *kraft* e os laminados produzidos ao longo do projeto;

Secção 4: Resultados e Discussão - descrição e discussão dos resultados obtidos a partir das análises realizadas conforme os métodos estabelecidos na Secção 3;

Secção 5: Conclusões - apresentação dos principais resultados e conclusão geral do projeto;

Secção 6: Avaliação do Trabalho Realizado - análise do grau de realização dos objetivos descritos na Secção 1 e apresentação da opinião pessoal da autora sobre o trabalho realizado.

2 Contexto e Estado da Arte

Os rápidos avanços industriais e tecnológicos obtidos nas últimas décadas trouxeram vantagens como a melhoria da qualidade de vida e a expansão dos meios de comunicação. Entretanto, também passaram a estar presentes malefícios como o aumento do consumo global de energia [7] e da emissão global de dióxido de carbono [8], o que gera impactos negativos do ponto de vista económico e ambiental.

Dentro deste contexto, os edifícios impactam de maneira significativa o consumo energético e a emissão de dióxido de carbono, os edifícios tendo representado, em 2020, 30 % do consumo global de energia e 27 % da emissão global de dióxido de carbono [9]. Um importante fator associado aos edifícios modernos é a presença de características nas construções modernas que são contrárias ao conforto térmico e à economia de energia [10]. Nomeadamente, a implementação de materiais leves nas construções, estes possuindo uma baixa capacidade de armazenamento de calor, e o aumento do número de superfícies envidraçadas, estas favorecendo o sobreaquecimento durante os meses mais quentes [10].

Dentro deste cenário, a SURFORMA, como uma empresa que está sempre procurando inovar e melhor atender ao mercado, propôs o estudo da implementação de PCM microencapsulados em laminados ou compactos de alta pressão para melhorar o conforto térmico. É válido mencionar que a obtenção de temperaturas mais agradáveis poderia, possivelmente, proporcionar um benefício adicional: ajudar na redução dos impactos financeiro e ambiental envolvidos com o arrefecimento e o aquecimento de espaços.

Os laminados decorativos de alta pressão apresentam vantagens como elevada resistência a tensões externas (e.g., calor e humidade) e propriedades antifúngicas e antibacterianas, o que os torna mais atraentes para aplicações em cozinhas (e.g., tampos de mesa e bancadas). Do ponto de vista económico, o mercado global de laminados decorativos de alta pressão está em crescimento, estimando-se que o seu valor alcançará 15 mil milhões de dólares americanos e mais de 2 mil milhões de m² em 2023. Um fator que está influenciando positivamente este crescimento é o aumento da utilização de móveis e armários que contêm laminados decorativos de alta pressão devido à sua versatilidade, robustez e apelo estético. Por exemplo, em 2018, aplicações em móveis e armários já representavam 60 % do mercado, estando na frente de aplicações como pisos e painéis de parede [11].

Na perspetiva regional, a Europa tem forte presença neste mercado, representando 18 % do mercado global em 2018, estando atrás somente da América do Norte e da Ásia-Pacífico, este último sendo o maior mercado com 47 % [11].

2.1 Laminados de alta pressão (HPL)

Os laminados de alta pressão são produtos de elevada resistência que apresentam aplicações em diversos setores, como construção e decoração [12]. Os HPL são placas finas com espessura inferior a 2 mm [13]. Devido à sua reduzida espessura, geralmente os HPL são aplicados a um substrato, a placa de aglomerado de fibras obtido por via seca (MDF - *Medium Density Fiberboard*) e o aglomerado de partículas de madeira sendo opções amplamente utilizadas por fornecerem uma base estável, durável e económica [14].

A denominação HPL vem do processo realizado para a junção das diferentes camadas, este sendo realizado a elevadas pressões específicas (≥ 50 bar) e temperaturas (≥ 120 °C), gerando um material com uma massa volúmica aumentada (≥ 1350 kg·m⁻³) [12]. O termo pressão específica refere-se à pressão sentida pelo laminado ou compacto dentro da prensa.

Os HPL convencionais (Figura 1) possuem em sua estrutura camadas de papel *kraft* impregnado com a resina fenol-formaldeído que fornece resistência física e mecânica ao HPL [12]. Por cima destas camadas, há uma camada única de um papel decorativo impregnado com a resina melamina-formaldeído. Pode haver também uma camada adicional formada pelo papel *overlay*, também impregnado com a resina melamina-formaldeído, que permite uma melhor resistência à abrasão [12], [15].

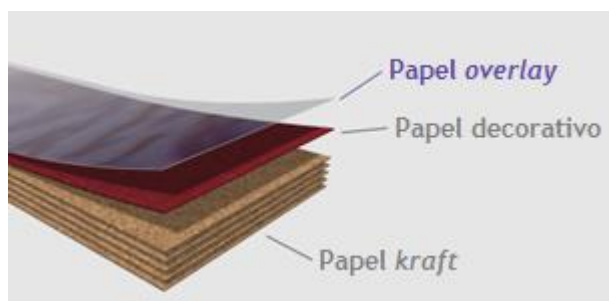


Figura 1 - Estrutura de um HPL convencional (adaptado de [16]).

O papel *kraft* confere ao HPL rigidez e espessura com base no número de folhas utilizadas, assim como sua granulometria. É obtido através de uma mistura de fibras de celulose curtas e longas, com a transformação da madeira em polpa de madeira pelo processo *kraft* tendo originado a designação do papel [13].

A resina melamina-formaldeído é obtida pela reação entre a melamina e o formaldeído. A sua utilização oferece vantagens como transparência, estabilidade térmica e resistência a riscos, abrasão e humidade [17].

Similarmente, a resina fenol-formaldeído é sintetizada através da reação entre o fenol e o formaldeído. Pode atuar como adesivo, estando também presente na indústria de tintas e vernizes [18]. O seu uso é motivado por fatores como sua elevada capacidade de impregnação

e as propriedades que conferem aos produtos impregnados como: serem quimicamente inertes; serem resistentes à água, calor e fogo; e elevada resistência mecânica [18].

Além disto, a sua utilização a nível industrial é facilitada por vantagens como baixo custo, disponibilidade das matérias-primas e facilidade da sua síntese. No entanto, tem como desvantagem a toxicidade de seus principais componentes [18].

2.2 Compactos de alta pressão

A espessura é a principal característica que distingue os laminados e os compactos de alta pressão. Conforme dito anteriormente na Secção 2.1, os laminados apresentam uma espessura inferior a 2 mm. Já os compactos possuem espessuras iguais ou superiores a 2 mm [19]. Devido à sua maior espessura, os compactos podem ser utilizados sozinhos, isto é, não é preciso aplicá-los a um substrato [20].

Além disto, similarmente aos laminados, o miolo dos compactos é formado por papel *kraft*, este impregnado com a resina fenol-formaldeído, e a camada externa é formada pelo papel decorativo e (possivelmente) pelo papel *overlay*, ambos impregnados com a resina melamina-formaldeído. No entanto, diferentemente dos laminados, a camada externa pode estar presente em uma ou nas duas fases [19] (Figura 2).



Figura 2 - Estrutura de um compacto convencional (adaptado de [21]).

Os requisitos e especificação dos laminados e dos compactos de alta pressão na Europa são estabelecidos de acordo com a série de normas EN 438.

2.3 Processo de produção

O processo de produção dos laminados ou compactos de alta pressão pode ser dividido em diversas etapas, descrevendo-se a seguir as etapas principais. Primeiramente, as resinas selecionadas são impregnadas aos papéis *kraft*, decorativos e *overlay* (caso este seja desejado). Assim, desenrolam-se os rolos de papel de forma a os imergir no banho de resina. Depois, os rolos são secos numa estufa, e, posteriormente, os papéis são cortados de acordo com os tamanhos desejados e armazenados em locais que possuem as condições adequadas. É importante adicionar que na linha de produção da SURFORMA, os papéis recebidos já se encontram impregnados com as resinas [22], [23].

Em seguida, realiza-se a montagem do produto pela sobreposição das diferentes camadas conforme o mostrado nas Figura 1 e Figura 2. Após a montagem, as camadas sobrepostas são colocadas entre os pratos da prensa. A grande capacidade das prensas industriais permite a produção simultânea de um maior número de laminados ou compactos [22], [23].

A próxima etapa envolve a prensagem das folhas de papel simultaneamente ao seu aquecimento a elevados níveis de calor e pressão. Conforme mencionado anteriormente, utilizam-se temperaturas e pressões específicas iguais ou superiores a, respetivamente, 120 °C e 50 bar. De maneira mais específica, geralmente, utilizam-se temperaturas entre 120 e 150 °C, e pressões específicas entre 50 e 100 bar. O processo de prensagem possibilita o escoamento das resinas através das fibras de papel e sua posterior cura, obtendo-se um material homogêneo e não poroso com o acabamento superficial desejado. Além disto, durante a cura, as resinas interagem de forma irreversível por meio de ligações covalentes, levando à formação de uma rede tridimensional que impede o amolecimento do produto [22], [23].

De seguida ao aquecimento, é necessário realizar a etapa de arrefecimento ainda na prensa e sob pressão com o objetivo de eliminar certas tensões internas existentes. As condições de produção estão relacionadas com fatores como as características desejadas para a placa (e.g., sua espessura) e o tipo de resina utilizada. Vulgarmente, utilizam-se ciclos entre 20 e 60 minutos (aquecimento + arrefecimento) [23].

Seguidamente, o produto é cortado nas dimensões corretas e, somente para os laminados de alta pressão, o seu verso é lixado de forma a torná-lo mais rugoso e facilitar a sua posterior aplicação sobre um substrato. Por fim, o produto finalizado passa pelo processo de controlo de qualidade e classificação [22], [23].

2.4 Materiais de mudança de fase (PCM)

Os PCM consistem em materiais que conseguem armazenar e libertar energia sob a forma de calor latente [24]. A quantidade de calor latente armazenada durante a mudança de fase está relacionada com a entalpia de mudança de fase e o calor específico do material nos estados físicos em questão [25].

A mudança de estado inclui as formas líquido-gás, sólido-gás, sólido-líquido e sólido-sólido, no qual a mudança ocorre quando há a transformação de um cristalino em outro [26]. A mudança do estado sólido-sólido apresenta como vantagem uma variação de volume reduzida que confere uma maior flexibilidade ao processo. No entanto, por norma, possui a desvantagem de ter uma entalpia de mudança de fase relativamente pequena [25].

Já as mudanças sólido-gás e líquido-gás, embora apresentem um calor latente de mudança de fase superior às demais opções, não são alternativas muito interessantes devido às dificuldades

de contenção. Assim, a transformação sólido-líquido é a que melhor concilia as ordens de grandeza da entalpia de mudança de fase e da variação de volume (geralmente em torno de 10 % ou menor) [26].

Em relação ao aspeto financeiro, o mercado de PCM apresentou um valor de 1,9 mil milhões de dólares americanos em 2019, projetando-se um valor de 4,4 mil milhões para 2026 [27]. Em termos de aplicações, o maior destaque foi na indústria de construção civil, que representou 23 % do mercado de PCM em 2019 [27].

Além da utilização em construções, os PCM possuem diversas outras aplicações: 1) na indústria têxtil para a fabricação de tecidos com propriedades termorreguladoras, o que é especialmente interessante para casos como roupas esportivas ou de proteção; 2) na indústria de eletrónicos e de baterias de forma a evitar que temperaturas acima do nível crítico sejam atingidas; 3) na área biomédica para permitir melhor controlo e proteção térmica, por exemplo, em bandagens para queimaduras e procedimentos com uso de calor ou frio excessivo (e.g., proteger tecidos durante criocirurgias); 4) na indústria de embalagens de maneira a melhorar as condições térmicas durante as etapas de armazenamento e transporte [28].

Os PCM podem ser divididos em orgânicos, inorgânicos e eutéticos [26] (Figura A.8). Os PCM orgânicos podem ser divididos em parafinas e não-parafinas (e.g., ácidos gordos e ésteres) [29]. Consistem em oligómeros e polímeros com elevada variedade de tamanho de cadeia, o que permite a obtenção de diversas temperaturas de mudança de fase [30], [31]. As parafinas são os PCM com maior presença no mercado global de PCM, representando 53 % em termos de faturação em 2019, com um aumento de 18 % sendo estimado até 2026 [27].

O mercado global de PCM parafínicos encapsulados apresentou um valor de mais de 200 milhões de dólares americanos em 2021, sendo estimado que este valor será superior a 300 milhões de dólares americanos e que a produção alcançará mais de 170 quilotoneladas até 2028 [32].

Estima-se que o maior uso dos PCM parafínicos encapsulados em 2028 será no setor de construção civil, com a indústria têxtil também assumindo um papel relevante. Outros setores de destaque são as indústrias de eletrónicos, de sistemas de AVAC (Aquecimento, Ventilação e Ar Condicionado) e de embalagens [32].

Focando-se na Europa, estima-se que o continente apresentará uma procura de 60 quilotoneladas em 2028, motivada principalmente pelas práticas avançadas de construção e pela procura crescente por sistemas AVAC em residências como consequência das reduzidas temperaturas presentes no continente em grande parte do ano [32].

Os PCM orgânicos apresentam vantagens como estabilidade química e taxa de cristalização elevadas, sobreaquecimento inexistente ou limitado, entalpias de mudança de fase relativamente elevadas, e não serem normalmente tóxicos ou corrosivos [25], [31], [33]-[35].

Além disto, permitem fusão contínua de forma a evitar a separação de fases, que ao ocorrer leva a degradação da entalpia de mudança de fase [25], [36]. Apesar dos aspetos positivos apresentados por estes materiais, eles também apresentam desvantagens como baixa condutividade térmica, inflamabilidade e decomposição a elevadas temperaturas [25], [30].

Os PCM inorgânicos apresentam-se em dois subgrupos: sais hidratados e metálicos. Geralmente, são usados para temperaturas nas quais a decomposição de PCM orgânicos já é observada, e para aplicações não rigorosas acerca da corrosividade [25], [30]. Apresentam vantagens como condutibilidade térmica mais elevada do que os PCM orgânicos, elevadas entalpias de mudança de fase, boa estabilidade química e não serem inflamáveis [25], [31], [33], [36].

Devido à constituição mais diversa destes compostos, uma das principais desvantagens dos PCM inorgânicos é a sua maior propensão ao sobrearrefecimento, isto é, que a mudança de fase do líquido saturado ocorra após este ter sido arrefecido abaixo da sua temperatura de saturação [37], [38]. Uma forma de evitar este problema é através da adição de aditivos especiais que promovem a nucleação [38].

Outra desvantagem comum em PCM inorgânicos é a separação de fases originada pela existência de diferentes componentes, estes apresentando diferentes temperaturas de fusão e de solidificação [37], [38]. Desta forma, a densidade energética de armazenamento pode ficar comprometida devido à concentração local das moléculas que compõem o PCM não ser a correta, com somente uma fração sendo aproveitada no processo de mudança de fase [38].

Por fim, os PCM eutéticos são formados por dois ou mais elementos (orgânicos ou inorgânicos) que originam uma mistura cristalina que funde e solidifica de maneira congruente [25], [30]. Assim, a divisão é feita em orgânico-orgânico, orgânico-inorgânico e inorgânico-inorgânico [26]. Apresentam vantagens como a temperatura de mudança de fase poder ser ajustada ao se alterar a concentração de cada componente e a entalpia de mudança de fase ser elevada [30], [36]. No entanto, pode haver dificuldades de caracterizar as propriedades térmicas e físicas dos compostos eutéticos e o seu custo pode ser em alguns casos três vezes superiores ao custo dos compostos orgânicos e inorgânicos [35].

De maneira geral, os PCM podem ser incorporados em materiais por diversos métodos, entre eles incorporação direta e imersão [31]. No entanto, métodos que implicam contato direto entre o material e os PCM apresentam fatores que podem influenciar negativamente os resultados obtidos, como incompatibilidade entre os PCM e o material e variações de volume durante a mudança de fase.

Uma maneira de remediar estes problemas é através da encapsulação dos PCM (Figura A.1), que apresenta vantagens como o aumento da área de transferência de calor por unidade de volume de PCM, redução da reatividade dos PCM com o exterior e melhor controlo das mudanças

de volume do material quando a mudança de fase ocorre [39]. Para aplicações por pulverização, o tamanho das cápsulas é um ponto a ser considerado pois tamanhos demasiados elevados podem gerar problemas de entupimento no aplicador. Com base na linha piloto de outro produto da SURFORMA que utiliza a aplicação por pulverização, microcápsulas (diâmetro, d_{mc} , entre 1 e 1000 μm [40]) apresentam um tamanho interessante.

2.5 Aplicação de PCM para melhoria do conforto térmico

De forma a recolher informações presentes na literatura que pudessem auxiliar na contextualização tecnológica do projeto, realizou-se uma revisão bibliográfica. Primeiramente, foi necessário investigar qual seria a temperatura de fusão mais recomendada para o clima de Portugal. Saffari e colaboradores [41] realizaram simulações numéricas para diferentes temperaturas de fusão (20 a 26 °C e intervalo de fusão de 4 °C) usando o *software* Energy-Plus v8.4 de forma a otimizar o consumo energético anual de aquecimento e arrefecimento. O modelo utilizado nas simulações foi um edifício de quatro andares com formato de paralelepípedo (aproximadamente 46 m x 17 m x 12 m). Além disto, foram analisadas diferentes condições climáticas com base na classificação de Köppen-Geiger [41]. Como conclusão deste estudo, em geral, para climas mais quentes (classificações A e B de Köppen-Geiger) a temperatura de fusão do PCM deve estar mais próxima do máximo de 26 °C (intervalo de fusão entre 24 e 28 °C), enquanto em climas mais frios (C e D), como é o caso de Portugal, deve estar mais próximo do mínimo de 20 °C (intervalo de fusão entre 18 e 22 °C).

Em relação à utilização de PCM microencapsulados em laminados ou compactos de alta pressão, este tema já foi estudado na SURFORMA por João Bessa em 2012 na sua dissertação de mestrado [42]. Neste estudo, os PCM microencapsulados foram incluídos na etapa anterior à impregnação do papel *kraft*, isto é, foram dispersos na resina de fenol-formaldeído. Três dos laminados produzidos passaram por testes de desempenho térmico: laminados 11, 12 e 13 (concentrações de PCM microencapsulados determinadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) e iguais a, respetivamente, 6, 7 e 15 % (m/m)). A concentração dos PCM microencapsulados nos HPL (C_{DSC}) foi determinada segundo a Equação 2.1

$$C_{DSC} = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_{PCM \text{ microencapsulados secos}}} \times 100 \quad 2.1$$

em que ΔH_i e $\Delta H_{PCM \text{ microencapsulados secos}}$ referem-se à entalpia de fusão determinada, respetivamente, para o material que se deseja saber a concentração de PCM microencapsulados e para os PCM microencapsulados secos. Foram produzidos laminados de maneiras distintas com base nos diferentes PCM microencapsulados utilizados e as diferentes concentrações em massa das dispersões de PCM microencapsulados adicionadas à resina de fenol-formaldeído (Figura 3).

11	100 % Resina	12	100 % Resina	13	100 % Resina
	30 % B1		30 % A1		60 % A1
	30 % B1		100 % A1		60 % A1
	30 % B1		30 % A1		60 % A1
	30 % B1		100 % A1		60 % A1
	30 % B1		30 % A1		60 % A1

Figura 3 - Composição das camadas dos laminados 11, 12 e 13 [42].

As propriedades dos PCM microencapsulados A1 e B1 foram determinadas por DSC, os resultados sendo: temperaturas de fusão iguais a 29 e 24 °C respectivamente, e entalpias de mudança de fase iguais a 125 e 80 J·g⁻¹ respectivamente. As letras A e B representam empresas diferentes, com a identificação tendo sido feita desta maneira por questões de confidencialidade. Para estudar como a presença de PCM microencapsulados afeta os perfis de temperatura, foram construídas estruturas em chapas metálicas em formato de paralelepípedo (Figura 4), nas quais foram colados HPL de forma que todas as faces estivessem revestidas por eles.

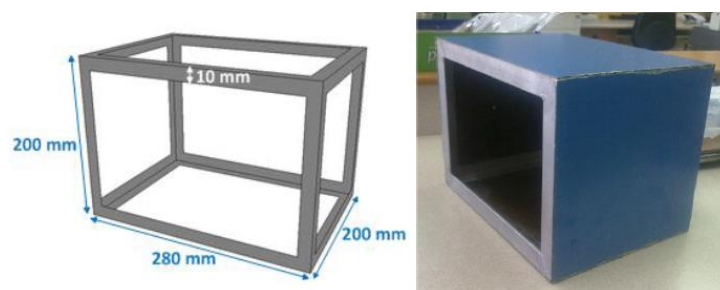


Figura 4 - Estruturas utilizadas nos ensaios dos perfis de temperatura [42].

Além disto, foram utilizados três termopares tipo K ligados a um sistema de aquisição de dados (Figura A.2), para registrar as variações de temperatura. O ensaio foi realizado para cada laminado durante 5 horas e 45 minutos numa câmara climática seguindo o programa de temperaturas exposto na Tabela B.1, com os resultados estando expostos nas Figura 5, Figura 6 e Figura 7.

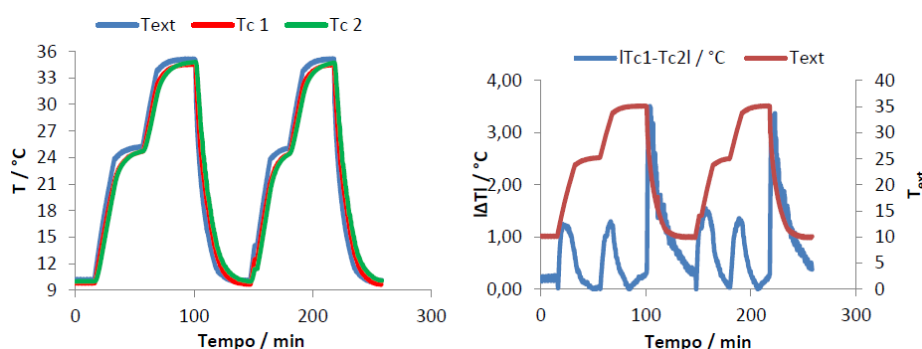


Figura 5 - Perfis da temperatura (T) e variação da temperatura (ΔT) em função do tempo dos ensaios térmicos para o laminado 11. T_{ext} , T_{c1} e T_{c2} representam, respectivamente, a temperatura externa, a temperatura no centro da estrutura sem PCM microencapsulados e a temperatura no centro da estrutura com PCM microencapsulados.

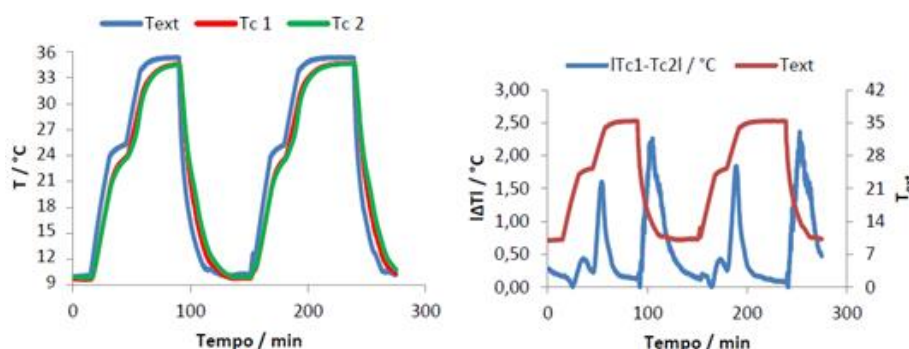


Figura 6 - Perfis da temperatura (T) e variação da temperatura (ΔT) em função do tempo dos ensaios térmicos para o laminado 12. Text, Tc1 e Tc2 representam, respetivamente, a temperatura externa, a temperatura no centro da estrutura sem PCM microencapsulados e a temperatura no centro da estrutura com PCM microencapsulados.

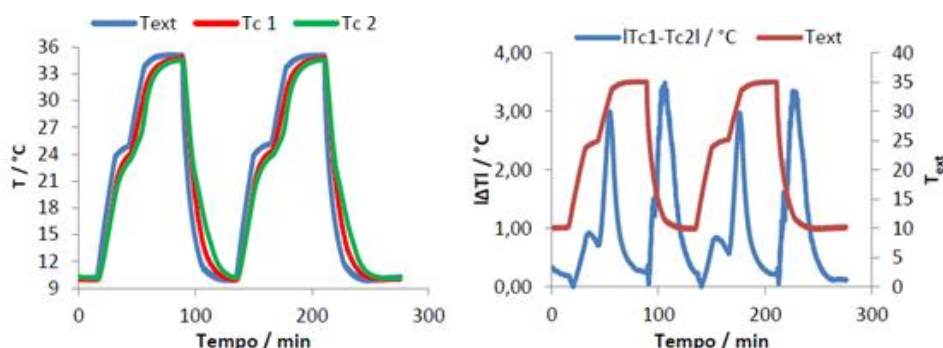


Figura 7 - Perfis da temperatura (T) e variação da temperatura (ΔT) em função do tempo dos ensaios térmicos para o laminado 13. Text, Tc1 e Tc2 representam, respetivamente, a temperatura externa, a temperatura no centro da estrutura sem PCM microencapsulados e a temperatura no centro da estrutura com PCM microencapsulados.

Através da análise das Figura 5, Figura 6 e Figura 7 observaram-se diferenças de temperatura entre 1 e 4 °C por curtos períodos para as caixas sem e com PCM, além de um certo aumento da inércia térmica com a adição dos PCM pelo que o aquecimento e o arrefecimento ocorreram mais lentamente. Adicionalmente, a partir dos resultados dos ensaios de DSC realizados nos laminados e dos ensaios com as caixas (Figura 4), pode-se concluir que os PCM microencapsulados foram capazes de manter a sua funcionalidade mesmo após o processo de prensagem a temperatura e pressão específica elevadas. Assim, observou-se o potencial apresentado pela adição de PCM microencapsulados em laminados de alta pressão de modificar o comportamento térmico nos ambientes internos à sua instalação. No entanto, para serem realizadas conclusões mais abrangentes, é preciso a realização de ensaios mais representativos da realidade, por exemplo, através do uso de construções com dimensões maiores.

Em relação a outros estudos que foquem na aplicação de PCM microencapsulados, não foram encontrados outros trabalhos na literatura que usassem laminados ou compactos de alta pressão como objeto de estudo. Os materiais mais utilizados nas pesquisas encontradas eram materiais

que possuem aplicações diferentes dos laminados e compactos de alta pressão, como gesso e betão. Apesar de materiais de construção como gesso e betão não terem o mesmo papel dos laminados e compactos de alta pressão, considerou-se pertinente abordar alguns destes estudos nesta secção pois neles foram realizados experimentos com protótipos em maior escala e foram mencionados pontos relevantes para este projeto.

Primeiramente, Voelker e colaboradores [10] testaram a capacidade dos PCM microencapsulados de aumentar a massa térmica de um edifício a partir da construção com materiais leves de duas salas idênticas (4,43 m x 2,95 m x 3,22 m) com janelas que permitiam a entrada da radiação solar no espaço de maneira a provocar variações na temperatura das salas ao longo do dia. Para testar o desempenho térmico dos PCM microencapsulados (temperatura de mudança de fase de 25-28 °C e entalpia de mudança de fase de 244 J·g⁻¹), foi produzido um gesso modificado que continha as microcápsulas em sua formulação. Enquanto numa das salas foi aplicada uma camada de 3 cm do gesso convencional, na outra sala, foi utilizado o gesso modificado. A partir da análise dos perfis de temperatura em cada sala durante uma semana, foram obtidas diferenças nos picos diários de até 3 °C, pelo que pode ser observado o potencial dos PCM microencapsulados de aumentar a massa térmica de edifícios. Além disto, uma observação relevante feita no artigo foi a redução da capacidade dos PCM microencapsulados de armazenar energia após dias quentes consecutivos, pois isto impede a solidificação adequada do material durante a noite. Tendo também sido citado que uma possível maneira de evitar este problema é a realização de uma ventilação noturna eficiente.

Seguidamente, Castellón e colaboradores [43] ergueram construções feitas a partir de seis placas de betão (2,64 m x 2,64 m x 2,52 m) em Espanha e em ambiente externo para avaliar o efeito da adição de PCM microencapsulados ao longo do ano. Num dos protótipos, três das placas tinham em sua composição 5 % (m/m) de PCM microencapsulados (temperatura de fusão de 26 °C e entalpia de mudança de fase de 110 J·g⁻¹). A partir da análise dos resultados, foram observadas diferenças de temperatura de 2-4 °C entre os dois protótipos, assim como uma maior inércia térmica, com a temperatura máxima sendo atingida até três horas mais tarde para as paredes que possuíam PCM. Similarmente ao trabalho anterior, foi destacada a importância da ventilação noturna para garantir que os ciclos dos PCM ocorram por completo. Além disto, embora tenham sido observados resultados promissores, foi detetada uma queda do desempenho térmico do protótipo com PCM nos meses mais frios, pois a temperatura de fusão não era atingida, uma possível solução sendo a utilização de PCM híbridos de forma a se ter uma ação eficiente contínua.

Devido a não se ter encontrado estudos focados na utilização de PCM microencapsulados em laminados ou compactos de alta pressão, decidiu-se por procurar estudos que utilizaram PCM microencapsulados em materiais os mais próximos possíveis dos laminados ou compactos de

alta pressão. É válido mencionar que mesmo ao ampliar o campo de pesquisa através da estratégia mencionada, não se encontraram trabalhos que incluíssem a aplicação por pulverização dentro dos tópicos de interesse.

Castellón e colaboradores [44] estudaram o uso de painéis sanduíches formados por duas chapas metálicas e um núcleo de espuma de poliuretano, normalmente utilizados pelas suas características modulares e isolantes em edifícios e pavilhões desportivos, no qual foram adicionados PCM microencapsulados (temperatura de fusão de 26 °C e entalpia de mudança de fase de 100 J·g⁻¹), com concentração de 8 % (m/m) em relação a massa de poliuretano adicionada, como uma estratégia para aumentar a inércia térmica e reduzir os gastos energéticos. Embora tenham sido obtidos resultados concordantes com o esperado, isto é, um aquecimento mais lento nos painéis com PCM, a má distribuição obtida das micropartículas em alguns casos parece ter levado a alguns dos resultados serem incongruentes, destacando-se a importância da qualidade de distribuição.

Assim, através da revisão realizada da literatura, observou-se o potencial dos PCM microencapsulados em melhorar o conforto térmico. No entanto, a presença inexpressiva de estudos focados especificamente em laminados ou compactos de alta pressão torna mais relevante a realização de pesquisas voltadas para estes materiais.

2.6 Produtos comerciais

De forma a entender a posição que os laminados e compactos de alta pressão contendo PCM microencapsulados teriam no mercado, procurou-se soluções comerciais já existentes. Não se encontraram produtos que utilizem laminados ou compactos de alta pressão como base, entretanto, encontraram-se produtos como a placa de gesso Knauf Comfortboard 23, que contém PCM microencapsulados com temperatura de mudança de fase de 23 °C [45]. É produzida pela Knauf Gips, empresa sediada na Alemanha e líder na fabricação de materiais de construção a seco e de placas de gesso laminado [46].

Outro produto encontrado foi a placa de gesso Alba Balance, que contém PCM com temperatura de mudança de fase de aproximadamente 25 °C [47], produzida pela Rigips, pioneira da construção a seco na Europa e que faz parte do Grupo Saint-Gobain [48], grupo voltado para os mercados de construção, mobilidade, saúde e outras indústrias [49].

Desta forma, embora tenham sido encontradas soluções no mercado que contêm PCM microencapsulados, os produtos em questão exercem papéis diferentes dos laminados ou compactos de alta pressão. Portanto, concluiu-se que não estão presentes no mercado produtos como o idealizado nesta dissertação.

3 Materiais e Métodos

Para desenvolver o produto proposto nesta dissertação, foi necessário selecionar métodos que possibilitariam a avaliação da qualidade e do desempenho dos protótipos. Assim, selecionaram-se técnicas de análise consideradas adequadas para o papel *kraft* impregnado com PCM e para os laminados de alta pressão produzidos a partir dos papéis *kraft* impregnados com PCM.

3.1 Caracterização dos papéis *kraft*

Após a adição dos PCM microencapsulados ao papel *kraft*, realizaram-se quatro ensaios de caracterização segundo procedimentos internos da SURFORMA de maneira a verificar se os papéis impregnados com PCM apresentavam desempenhos aceitáveis: 1) teor de resina (R); 2) teor de voláteis (V); 3) escoamento (f); 4) tempo de cura (T_{cura}). Os PCM microencapsulados foram impregnados em papel *kraft* preto pois as dispersões de PCM microencapsulados utilizados ao longo desta dissertação eram brancas. Assim, a cor escura do papel *kraft* tornou mais simples analisar a olho nu se a distribuição dos PCM microencapsulados na superfície do papel *kraft* estava satisfatoriamente homogênea. Os valores considerados adequados pela SURFORMA para os ensaios de caracterização encontram-se na Tabela 1 para os dois tipos de papel *kraft* preto utilizados pela empresa. Adicionalmente, tolerâncias aceitáveis face às especificações do papel *kraft* foram estabelecidas internamente pela SURFORMA (Tabela 2).

Tabela 1 - Intervalos desejados para os parâmetros de caracterização do papel kraft preto.

Produto	R (%)	V (%)	f (%)	T_{cura} (min)
Kraft preto Euroresinas - 215 g.m⁻²	34 - 35	7 - 8	2 - 8	3 - 7
Kraft preto Schmid - 215 g.m⁻²	34 - 36			

Tabela 2 - Tolerâncias aceites para os parâmetros de caracterização do papel kraft preto.

Parâmetro	Tolerância limite superior	Tolerância limite inferior
R (%)	1	1
V (%)	0,3	0,2
f (%)	0	0
T_{cura} (min)	0,5	0,5

3.1.1 Teor de resina (R)

Este ensaio é realizado de forma a avaliar a quantidade de resina incorporada ao papel. O intervalo desejado para o resultado deste ensaio encontra-se na Tabela 1. Se o teor de resina for um valor demasiado elevado, a quantidade de resina aplicada deve ser reduzida, e, se for um valor demasiado reduzido, a quantidade de resina deve ser aumentada. Os papéis *kraft*

usados ao longo desta dissertação foram entregues pelos fornecedores já impregnados com a resina fenol-formaldeído.

Primeiramente, corta-se um provete de forma circular (rodela) com aproximadamente 100 cm² de área e realiza-se a sua pesagem, com o cálculo do R (%) sendo o mostrado na Equação 3.1

$$R = \frac{m_{\text{inicial}} - g \cdot A}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad 3.1$$

com m_{inicial} , g e A sendo, respetivamente, a massa em g do provete retirado do papel *kraft* antes deste ser impregnado com PCM, a gramagem em g·m⁻² do papel utilizado e a área em m² do provete. Como a massa do papel *kraft* aumenta devido à adição das microcápsulas de PCM, a massa do provete após a impregnação por pulverização não representa somente a quantidade da resina fenol-formaldeído presente no papel *kraft*, pelo que deve-se determinar o teor de resina com um provete retirado antes do processo de impregnação por pulverização.

Ao cortar um provete de forma circular com aproximadamente 100 cm² de área a partir do papel impregnado com PCM, pode-se estimar a concentração de PCM microencapsulados no papel *kraft* (C_{kraft}), conforme a Equação 3.2

$$C_{\text{kraft}} = \frac{m_{\text{PCM}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{PCM}}} \times 100 \quad 3.2$$

com m_{PCM} representando a massa do provete retirado do papel *kraft* após a sua impregnação com PCM. Como no processo de impregnação por pulverização não foram adicionadas somente às microcápsulas por se tratar de uma dispersão aquosa, após o papel ter sido impregnado com PCM, ele precisa ser seco ao ar ou numa estufa antes de ser utilizado para determinar a concentração de PCM microencapsulados.

3.1.2 Teor de voláteis (V)

Este ensaio é realizado para analisar se a quantidade de voláteis libertada pelo papel *kraft* é aceitável. Num primeiro momento, coloca-se o mesmo provete utilizado para estimar a concentração de PCM no papel *kraft* (Equação 3.2) na estufa a 160 °C durante 5 min. Seguidamente, pesa-se o provete novamente, e determina-se o V (%) com base na Equação 3.3

$$V = \frac{m_{\text{PCM}} - m_{\text{após estufa}}}{m_{\text{PCM}}} \times 100 \quad 3.3$$

em que $m_{\text{após estufa}}$ corresponde a massa do provete após passar 5 min na estufa a 160 °C. De forma a verificar como a adição dos PCM microencapsulados afeta o teor de voláteis, é importante determinar o valor de V para o provete retirado antes do processo de impregnação por pulverização. Desta forma, coloca-se o mesmo provete utilizado para determinar o teor de resina na estufa a 160 °C durante 5 min e m_{inicial} substitui m_{PCM} na Equação 3.3.

Os valores considerados satisfatórios para este ensaio encontram-se na Tabela 1. Se o teor de voláteis for demasiado elevado, o tempo de secagem após a impregnação deve ser aumentado, e, se for demasiado reduzido, o tempo de secagem deve ser diminuído.

3.1.3 Escoamento (f)

Este ensaio tem como objetivo aferir a quantidade de resina que flui para o exterior durante o processo de prensagem. Primeiramente, cortam-se provetes de forma circular (rodelas) de aproximadamente 4 cm de diâmetro e realiza-se a pesagem da massa total de todos os provetes. O número de provetes depende do tipo de papel que está a ser analisado, sendo que, para o papel *kraft* com $215 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, cortam-se sete provetes.

Em seguida, coloca-se os provetes sobre os pratos da prensa, tendo em atenção que os provetes precisam estar completamente sobrepostos, e procede-se à sua prensagem por 5 min a 155°C . Após a prensagem, retira-se o excesso de resina que fluiu para o exterior e pesam-se os provetes novamente, determinando-se o escoamento (f) através da Equação 3.4

$$f = \frac{m_{\text{antes da prensagem}} - m_{\text{depois da prensagem}}}{m_{\text{antes da prensagem}}} \times 100 \quad 3.4$$

em que $m_{\text{antes da prensagem}}$ e $m_{\text{depois da prensagem}}$ indicam a massa total dos provetes, respetivamente, antes e depois do processo de prensagem. Os valores de referência para os resultados encontram-se na Tabela 1.

3.1.4 Tempo de cura (T_{cura})

Neste ensaio, procura-se examinar se o processo de cura da resina ocorre dentro do intervalo de tempo adequado. Para isto, determina-se o tempo de cura, i.e., tempo que a resina demora até ficar completamente endurecida.

Em primeiro lugar, corta-se um provete de aproximadamente 10 cm x 6 cm. Em seguida, posiciona-se o provete no equipamento de medição (aparelho *Werzalit*). Após inserir na interface do programa as informações requeridas, realiza-se a medição por 20 min no caso do papel *kraft*, com o provete estando imerso num banho termostático que contém óleo de silicone a 140°C . Seguidamente, verifica-se o valor do tempo de cura indicado pelo programa para ver se ele está dentro do intervalo exposto na Tabela 1. Em termos práticos, o tempo de cura determinado pelo aparelho *Werzalit* corresponde ao tempo necessário para que o endurecimento do provete corresponda a 95 % da sua dureza máxima (Figura A.3) [42].

3.2 Caracterização dos laminados com base na norma EN 438-2

De forma a avaliar se os laminados produzidos apresentavam características aceitáveis, realizaram-se quatro ensaios de caracterização: 1) resistência ao vapor de água; 2) resistência à imersão em água em ebulição; 3) estabilidade dimensional a elevada temperatura; 4)

resistência ao calor (húmido + seco). Foram seguidos os procedimentos internos da SURFORMA [50] para a realização dos quatro ensaios listados, sendo estes procedimentos baseados nas diretrizes estipuladas na norma EN 438-2. Existem outros ensaios descritos na norma, entretanto, somente estes quatro foram selecionados pois são os mais críticos no caso de HPL *standard* (i.e., produto no qual o processo de cura das resinas foi finalizado durante a prensagem).

3.2.1 Resistência ao vapor de água

Neste ensaio, colocam-se provetes em contacto com água em estado de vapor de forma a analisar como eles respondem a condições de temperatura e humidade elevadas. Este ensaio procura averiguar o comportamento dos laminados de alta pressão em ambientes húmidos.

Primeiramente, cortam-se dois provetes de 100 mm x 100 mm e aquecem-se dois *erlenmeyers* de 250 mL (Figura A.4) que contêm aproximadamente 200 mL de água. Após a água entrar em ebulição, coloca-se os provetes centrados na boca dos *erlenmeyers* de forma que o lado decorativo esteja em contato direto com o vapor de água. Os provetes ficam expostos ao vapor de água por 1 h, eles sendo limpos em seguida com papel absorvente e sendo deixados em repouso por 24 h. Seguidamente, avalia-se a olho nu o aspeto superficial dos provetes, com o aspeto da região circular que esteve em contato direto com as bocas dos *erlenmeyers* devendo ser desconsiderado. Eventuais mudanças na aparência dos provetes devem ser classificadas segundo a escala de avaliação encontrada na Tabela 3.

Tabela 3 - Classificação dos provetes diante do seu aspeto superficial.

Grau	Descrição
5	Sem alterações visíveis
4	Alteração mínima de brilho e/ou cor, apenas visível em certos ângulos
3	Alteração moderada de brilho e/ou cor
2	Alteração pronunciada de brilho e/ou cor
1	Bolhas e/ou delaminação

Conforme pode ser observado na Tabela 3, quanto maior o grau concedido, melhor o aspeto superficial dos provetes. Para produtos com acabamento brilhante, a classificação deve ser igual ou superior a 3, enquanto produtos com outros tipos de acabamentos devem obter pelo menos grau 4.

3.2.2 Resistência à imersão em água em ebulição

Similarmente ao ensaio descrito na Secção 3.2.1, neste ensaio, avalia-se a resposta de provetes a condições de temperatura e humidade elevadas. No entanto, neste caso, os provetes estão em contacto com água em estado líquido. Este ensaio procura estudar o desempenho dos

laminados de alta pressão em situações como a utilização de esfregonas junto a água de forma a realizar o processo de limpeza.

Inicialmente, cortam-se quatro provetes de 50 mm x 50 mm, sendo que um deles é usado somente como referência. Em seguida, aquece-se um gobelé suficientemente grande e com nível de água suficientemente elevado para submergir todos os provetes e, após a água entrar em ebulição, colocam-se os provetes dentro do gobelé por 2 h. Depois de terem se passado 2 h, expõem-se os provetes à água corrente por 15 min de maneira a os arrefecer lentamente. Em seguida, secam-se os provetes com papel absorvente e avalia-se o seu aspeto superficial a olho nu frente ao provete de referência. A classificação da aparência dos provetes é realizada segundo a Tabela 3, que está de acordo com os procedimentos internos da SURFORMA. Produtos com acabamento brilhante devem ser classificados com pelo menos grau 3 e produtos com outros tipos de acabamentos devem receber pelo menos grau 4.

É importante adicionar que além da avaliação visual, analisa-se o inchamento dos provetes, mais especificamente, o aumento da espessura e de massa. Para este fim, as massas dos provetes são determinadas antes e depois destes serem submersos, assim como a espessura de quatro pontos *standard* (Figura A.5) localizados em cada canto do provete. O aumento da massa (Δm) e o aumento da espessura (Δe) dos provetes são calculados segundo às Equação 3.5 e Equação 3.6

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad 3.5$$

$$\Delta e = \frac{e_2 - e_1}{e_1} \times 100 \quad 3.6$$

em que m_1 e m_2 representam a média da massa dos três provetes, respetivamente, antes e depois deles serem submersos na água em ebulição, e e_1 e e_2 indicam a média da espessura nos pontos *standard* dos três provetes, respetivamente, antes e depois deles serem submersos na água em ebulição. A SURFORMA definiu internamente limites máximos considerados adequados para as variações de espessura e de massa, os valores estando expostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Valores dos limites máximos para a variação da massa e da espessura.

Espessura do provete (mm)	Aumento da massa (%)		Aumento da espessura (%)	
	HGS/VGS	HGP/VGP	HGS/VGS	HGP/VGP
0,6	14,0	21,0	19,0	26,0
0,8	12,0	18,0	16,0	23,0
0,9				
1,0	10,0	-	14,0	-
1,2	8,9	-	12,2	-
1,4	8,0	-	11,2	-

As denominações indicadas na Tabela 4 referem-se a classificações de laminados de alta pressão definidas na norma EN 438-3:

- H: uso horizontal e V: uso vertical;
- G: aplicações gerais ou moderadas e D: aplicações mais exigentes ou intensas;
- S: modelo *standard* e P: modelo *postforming*, sendo que em produtos *postforming* as resinas não completaram seu processo de cura durante a prensagem, o que possibilita a obtenção de superfícies curvas ao voltar a aquecê-los; já em produtos *standard*, o processo de cura foi finalizado durante a prensagem, não sendo possível dobrar após aquecimento.

Assim, HGS significa um produto modelo *standard* de uso horizontal para aplicações gerais ou moderadas.

3.2.3 Estabilidade dimensional a elevada temperatura

Neste ensaio, avalia-se as mudanças dimensionais de provetes expostos a condições mais extremas, nomeadamente, numa câmara climática ($T \approx 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) de elevada humidade relativa (90-95 %) e numa estufa ($T \approx 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) de baixa humidade relativa (ventilação constante, com o ar sendo constantemente reciclado).

Num primeiro momento, cortam-se oito provetes de 200 mm x 50 mm, quatro na direção longitudinal do papel *kraft* e quatro na direção transversal do papel *kraft* (Figura A.9). Em seguida, mede-se o comprimento de todos os provetes com o auxílio de um peso e de um paquímetro (Figura A.6) para assegurar que o provete se encontra totalmente plano. Quatro provetes (dois cortados na direção transversal e dois cortados na direção longitudinal do papel *kraft*) são colocados na estufa por 24 h e quatro na câmara climática por 96 h. Após os provetes serem retirados da estufa ou da câmara climática, eles são colocados por 1 h num exsicador para retirar o excesso de água e estabilizar os provetes. Seguidamente, volta-se a medir o comprimento dos provetes, recomendando-se realizar as medições até 5 min da retirada dos provetes do exsicador. A determinação da variação do comprimento (Δc) dos provetes é feita segundo a Equação 3.7

$$\Delta c = \frac{c_2 - c_1}{c_1} \times 100 \quad 3.7$$

em que c_1 e c_2 representam a média do comprimento dos provetes, respetivamente, antes e depois de serem colocados na estufa ou na câmara climática, sendo calculadas quatro médias: para os dois provetes cortados na direção longitudinal e para os dois provetes cortados na direção transversal do papel *kraft* colocados na estufa e para os dois provetes cortados na direção longitudinal e para os dois provetes cortados na direção transversal do papel *kraft* colocados na câmara climática.

Para se definir as variações cumulativas de comprimento nas direções longitudinal e transversal do papel *kraft*, segue-se o seguinte método: caso os sinais das médias para o ensaio na estufa e na câmara climática sejam opostos, soma-se diretamente os valores absolutos das médias, se os sinais forem iguais, considera-se o maior valor. Assim, se para a estufa e a câmara climática a variação do comprimento for de 0,20 e 0,10 % respetivamente, a variação cumulativa de comprimento é 0,20 %, enquanto se for de 0,20 e -0,10 % respetivamente, é 0,30 %. Os limites máximos para as variações cumulativas de comprimento encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Limites máximos para a variação do comprimento.

Direção do corte	Variação do comprimento (%)		
	HDS / HDP	HGS / HGP	VGS / VGP
Longitudinal	0,45	0,55	0,75
Transversal	0,90	1,05	1,25

3.2.4 Resistência ao calor

Neste ensaio, avalia-se a resistência dos laminados ao entrar em contato com objetos a elevadas temperaturas. Para os ensaios de resistência ao calor, procura-se estudar o desempenho que os produtos teriam ao entrarem em contato, por exemplo, com copos ou xícaras contendo bebidas quentes. Para os cenários que o ensaio procura estudar, o laminado estaria aplicado a um substrato. Assim, os provetes utilizados nos ensaios de resistência ao calor devem estar colados a um substrato de aglomerado de partículas de madeira ou MDF.

Dois tipos de ensaios são realizados, o de resistência ao calor seco e o de resistência ao calor húmido. No ensaio de resistência ao calor húmido, um copo metálico (Figura A.7) com água é aquecido até a água entrar em ebulição, sendo o copo em seguida colocado em cima de uma área do provete coberta por um pano molhado previamente com algumas gotas de água. Já para o ensaio de resistência ao calor seco, uma estrutura metálica (Figura A.7) é aquecida até 160 °C e, posteriormente, colocada diretamente sobre o provete. Um provete único de 230 mm x 150 mm é utilizado para ambos os ensaios, os objetos metálicos ficando em contato com a superfície dos provetes por 20 min. Após terem se passado 20 min, o provete fica em repouso por 45 min e, posteriormente, analisa-se o seu aspeto superficial de acordo com a classificação exposta na Tabela 3. Produtos com acabamentos brilhantes devem obter pelo menos grau 3, enquanto produtos com outros tipos de acabamentos precisam alcançar pelo menos grau 4.

3.3 Ensaos adicionais de caracterização

Procurando caracterizar os laminados produzidos em relação a características consideradas significativas para o projeto, realizaram-se três ensaios adicionais: 1) calorimetria diferencial de varrimento (DSC); 2) perfis de temperatura na caixa de MDF; 3) microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*).

3.3.1 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Neste ensaio, mede-se a resposta de materiais ao serem aquecidos e/ou arrefecidos de forma a relacionar a resposta observada com determinadas propriedades físicas [51]. Mais especificamente, no DSC, a diferença da taxa de fluxo de calor entre a amostra e a referência é observada ao longo do tempo [52]. Dois tipos de DSC podem ser realizados, o de fluxo de calor e o de compensação de potência. No caso do fluxo de calor, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é registada. A partir de uma calibração previamente realizada no instrumento de medição, relaciona-se a diferença de temperatura à diferença da taxa de fluxo de calor entre a amostra e a referência. Já no caso da compensação de potência, a amostra e a referência possuem fornos individuais e compara-se a potência fornecida pelos fornos de forma a manter as temperaturas da amostra e da referência o mais próximo possível [52]. Assim, eventuais diferenças de temperatura entre os cadinhos são compensadas pelo fornecimento de calor dos fornos individuais [53].

Neste trabalho, utilizou-se um DSC de fluxo de calor (DSC 204 HP Phoenix da NETZSCH). Para a realização das análises, em primeiro lugar, adiciona-se a quantidade desejada da amostra num cadinho de alumínio com o auxílio de uma balança analítica (0,0001 g de resolução) e posiciona-se uma tampa de alumínio no cadinho. Fizeram-se análises DSC para PCM microencapsulados secos, papéis *kraft* preto e laminados de alta pressão, com a massa de amostra variando ligeiramente para os diferentes materiais. Mais especificamente, as massas de amostra para PCM microencapsulados secos, papéis *kraft* preto e laminados de alta pressão foram, respetivamente, 4-10, 9-10 e 12-14 mg. Adicionalmente, um pequeno furo deve ser feito na tampa de forma a manter a pressão dentro do cadinho constante ao longo do ensaio. Em seguida, antes de começar o ensaio, posiciona-se o cadinho com a tampa no instrumento de DSC e define-se as temperaturas inicial, intermediária(s) e final, assim como as taxas de aquecimento e arrefecimento.

Através da análise DSC realizada, pode-se determinar e avaliar os valores de temperatura (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos. A temperatura de fusão foi considerada como sendo a temperatura à qual o fluxo de calor assume o valor mínimo. Já a entalpia de fusão foi determinada pela regra dos trapézios simples.

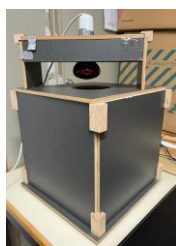
3.3.2 Perfis de temperatura na caixa de MDF

Procurando estudar como a presença de laminados com PCM microencapsulados impactariam o perfil de temperatura em ambientes internos, construiu-se uma caixa para a realização de ensaios térmicos (Figura 8.a). Em relação ao design da caixa, primeiramente, conforme o cenário exposto nas Secções 2.5 e 2.6, observou-se que aplicações que utilizam PCM microencapsulados em paredes são as mais recorrentes.

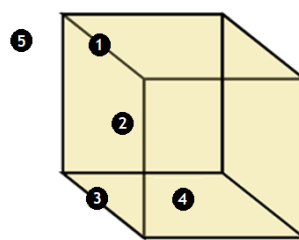
Além disto, existem outras opções já conhecidas no mercado que também podem ser utilizadas em paredes e podem atuar no sentido de melhorar o conforto térmico, como a implementação de isolantes térmicos, e.g., espuma de poliuretano. Outro fator a ser considerado é que num laminado utilizado como revestimento de parede, existe a possibilidade de não se conseguir incorporar quantidade suficiente de PCM microencapsulados para que o impacto do laminado no conforto térmico seja tão significativo como o impacto oferecido pelas opções já conhecidas no mercado, principalmente sem se comprometer as propriedades físicas do laminado. Assim, procurando que o produto desenvolvido nesta dissertação tenha um papel diferenciado de forma que ele seja mais atraente para o mercado, decidiu-se por estudar a aplicação de PCM microencapsulados em HPL utilizados no chão. Assim, o laminado atuaria no sentido de remediar o efeito da radiação solar nos ambientes internos, permitindo que o chão apresentasse temperaturas mais agradáveis ao longo do dia, assim como o ar interno.

As dimensões da caixa (aproximadamente 30 cm x 30 cm x 30 cm) foram escolhidas com base no tamanho máximo dos laminados que se consegue produzir na prensa laboratorial da SURFORMA, i.e., 50 cm x 50 cm. Procurou-se que as dimensões não fossem muito próximas do tamanho limite, caso parte do laminado fosse danificado, e que a caixa pudesse ser movida de forma prática. Inicialmente, pretendia-se que as faces da caixa fossem compostas somente por MDF, no entanto, como este material é poroso, preferiu-se por revestir o MDF com laminados de forma a evitar que diferenças de humidade afetassem os resultados.

A temperatura ao longo dos ensaios foi medida com o auxílio de uma placa de aquisição de dados (modelo USB TC-08 da Pico Technology) e seis termopares tipo K. Dentro da caixa, foram utilizados quatro termopares (Figura 8.b): um no topo (1) e um na base (3) próximos à parede, para simular a temperatura em superfícies que não sofrem radiação direta; um no centro da face inferior (4) coberto por uma folha de alumínio de forma a tentar remediar o efeito da radiação direta; e um termopar rígido (2) próximo à parede na altura central, o que representou a temperatura do ambiente interno. Além disto, dois termopares foram utilizados para medir a temperatura ambiente, os valores médios (5) tendo sido considerados como a temperatura ambiente. Através de um ar-condicionado, a temperatura ambiente foi mantida a $\approx 20^\circ\text{C}$.



(a)



(b)

Figura 8 - Caixa utilizada (a) e posições dos termopares (b) nos ensaios dos perfis de temperatura na caixa de MDF.

No topo da caixa, utilizou-se uma lâmpada infravermelho de 50 W como fonte de calor. A distância da lâmpada ao topo da caixa (aproximadamente 5 cm) foi determinada de forma que, inicialmente, a amplitude das temperaturas indicadas pelos termopares 1, 2, 3 e 4 (Figura 8.b) fosse de aproximadamente 10 °C. Assim, se os termopares 1, 2, 3 e 4 indicassem 20 °C antes da lâmpada estar ligada, após ligar a lâmpada, o valor máximo indicado pelos termopares deveria ser em torno de 30 °C. Além disso, um buraco foi feito no topo da caixa de forma a promover o fenómeno da convecção e possibilitar que a caixa arrefecesse mais rapidamente.

Como se pretendia utilizar uma tomada com relógio para realizar as réplicas, foi preciso escolher por quanto tempo duraria a etapa de aquecimento e de arrefecimento de cada ensaio num período total máximo de 24 h. Para isto, realizou-se um ensaio preliminar. Primeiramente, ligou-se a lâmpada e esperou-se para ver quanto tempo era necessário para as temperaturas dentro da caixa estabilizarem. Após as temperaturas dentro da caixa terem estabilizado, desligou-se a lâmpada e observou-se quanto tempo foi preciso para que temperatura próximas da temperatura ambiente fossem alcançadas. Com base nos resultados (Figura 9), decidiu-se por 4 h de aquecimento e 8 h de arrefecimento, possibilitando dois ensaios por dia.

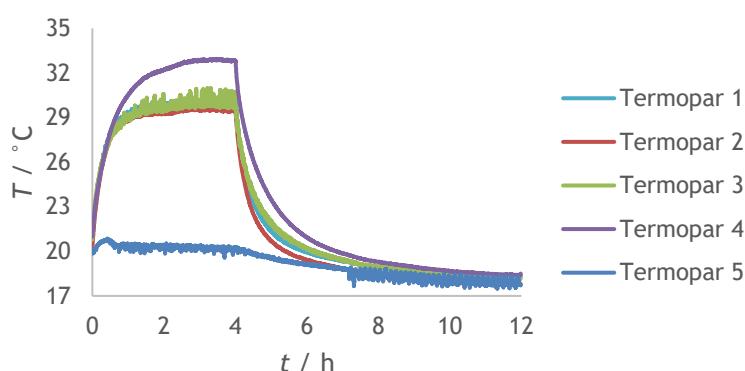


Figura 9 - Perfis de temperatura (T) em função do tempo (t) no ensaio preliminar.

3.3.3 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrónica de varrimento é um método de análise que pode ser utilizado para a caracterização de materiais. Para isto, prepara-se uma amostra representativa do material em estudo, incidindo-se posteriormente sobre a amostra um feixe de eletrões de forma a se obter uma imagem da sua superfície [54].

Através da análise da imagem gerada pelo método SEM, pode-se estudar características morfológicas (e.g., tamanho e forma) das estruturas presentes na amostra, assim como a topologia [55]. Assim, este método de análise pode ser usado para visualizar os PCM microencapsulados no papel *kraft* e no laminado de alta pressão. Neste trabalho, utilizou-se para as análises SEM o Phenom XL da Phenom World.

4 Resultados e Discussão

4.1 Escolha do tipo de dispersão de PCM microencapsulados

Primeiramente, estudou-se a capacidade do método de impregnação por pulverização de introduzir os PCM microencapsulados no papel *kraft*. Para este fim, foi necessário considerar as diferentes formas nas quais os PCM microencapsulados são encontrados no mercado, por exemplo [56], *slurry* (e.g., $\approx 35\text{-}45\%$ (m/m) de PCM microencapsulados), *wet cake* (e.g., $\approx 70\%$ (m/m) de PCM microencapsulados) e *dry powder* (e.g., $> 97\%$ (m/m) de PCM microencapsulados). Amostras de dois produtos foram testadas, Mikrathermic S28 ($T_f = 28^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 125\text{-}130\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ e $d_{mc} = 1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$) e C28 ($T_f = 28^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 185\text{-}190\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ e $d_{mc} = 20\text{-}30\text{ }\mu\text{m}$) da Devan, que estavam, respetivamente, em formato *slurry* e *wet cake*.

Inicialmente, adicionou-se água a cada uma das amostras e agitou-se a mistura com auxílio de um agitador para perceber se as amostras apresentavam boa compatibilidade com a água. A concentração inicial de *slurry* e *wet cake* estudada foi de 5% (m/m). Nenhuma das dispersões aquosas resultantes eram estáveis. Para o *slurry*, este sendo mais viscoso que a água, embora tenha se observado uma boa mistura logo após o uso do agitador, depois da dispersão ficar parada por algumas horas, observou-se a formação de uma camada mais dura no topo da dispersão. No entanto, ao utilizar o agitador novamente, voltou-se a observar uma boa mistura por tempo suficiente para realizar a aplicação por pulverização. Assim, para o caso do *slurry*, mesmo a dispersão não sendo efetivamente estável, considerou-se que uma certa estabilidade foi observada por tempo suficiente para o seu uso.

Entretanto, para o *wet cake*, não se verificou uma boa mistura mesmo após a utilização do agitador, tendo-se observado a separação de fases após alguns minutos da dispersão estar parada (Figura A.10). Além disto, ao tentar realizar a aplicação por pulverização agitando-se manualmente e continuamente a dispersão, observou-se a presença de alguns aglomerados no papel *kraft*. Desta forma, não se considerou o *wet cake* adequado para a aplicação por pulverização. Como produtos *dry powder* possuem maior concentração de PCM microencapsulados do que produtos *wet cake*, e microcápsulas de dimensão igual ou maior, e para os produtos *wet cake* já se observou a formação de aglomerados ao misturá-los com a água, não se considerou necessário realizar ensaios com produtos *dry powder*.

Em seguida, impregnou-se papéis *kraft* com duas dispersões, uma formada por 20% (m/m) de *slurry* + 80% (m/m) de água e outra por 90% (m/m) de *slurry* + 10% (m/m) de água. A partir da análise visual do aspeto dos papéis *kraft*, considerou-se que as superfícies estavam satisfatoriamente uniformes, isto é, que a aplicação realizada estava satisfatoriamente homogênea (Figura 10), mesmo para a dispersão com a maior concentração de *slurry*.



Figura 10 - Papéis kraft preto impregnados com dispersões 20 % (m/m) de slurry + 80 % (m/m) de água (a) e 90 % (m/m) de slurry + 10 % (m/m) de água (b).

Como diferentes empresas podem utilizar materiais variados para compor as microcápsulas, misturou-se também água a outro produto *wet cake* (Nextek 24 da Microtek Laboratories, $T_f = (24 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\Delta H_f \geq 170 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ e $d_{mc} = 14\text{-}24 \mu\text{m}$). Enquanto não se conhece o material utilizado nas microcápsulas de Mikrathermic C28, sabe-se que as microcápsulas de Nextek 24 são à base de melamina [56]. Embora para Nextek 24 se tenha observado uma menor quantidade de aglomerados do que para Mikrathermic C28, ainda havia uma quantidade significativa. Assim, continuou-se a considerar produtos *slurry* como a melhor opção.

4.2 Otimização do método DSC

O processo de otimização foi realizado utilizando PCM microencapsulados em formato *wet cake*, Mikrathermic C28 da Devan, de forma a comparar os resultados obtidos com os valores informados pelo fornecedor: $T_f = 28 ^\circ\text{C}$ e $\Delta H_f = 185\text{-}190 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Embora na Secção 4.1 se tenha concluído que a impregnação por pulverização com produtos em formato *slurry* é mais interessante do que com produtos em formato *wet cake*, no momento em que o processo de otimização foi realizado havia uma quantidade limitada dos PCM microencapsulados. Por isto, decidiu-se por utilizar o produto em formato *wet cake* para otimizar o método DSC.

Enquanto os valores da temperatura e da entalpia de fusão indicados pela empresa referiam-se aos PCM microencapsulados secos, o produto entregue pela empresa era uma dispersão aquosa. Desta forma, realizou-se a secagem do produto. Inicialmente, adicionou-se aproximadamente 17 g da dispersão aquosa num *erlenmeyer* com o auxílio de uma balança de precisão (0,01 g de resolução). Em seguida, colocou-se o *erlenmeyer* na estufa a $115 ^\circ\text{C}$. De maneira a acompanhar o progresso do processo, a cada 10 min, pesou-se o *erlenmeyer*, o processo de secagem sendo considerado finalizado quando a massa do *erlenmeyer* estabilizou. Após se ter obtido o produto seco, começaram-se as análises DSC, em que se procurou otimizar dois parâmetros: a taxa de aquecimento e a massa de amostra. Estes parâmetros foram escolhidos pois, ao longo da análise, gradientes de temperatura são formados dentro da amostra, ou seja, a temperatura não é uniforme. Assim, a temperatura medida é superior à

temperatura média da amostra devido ao atraso térmico provocado pelos gradientes de temperatura. Como a diferença entre a temperatura média e a temperatura medida é resultado do tempo necessário para o fluxo de calor dissipar pela amostra, esta diferença pode ser reduzida e a qualidade dos resultados aumentada ao se utilizar valores menores da taxa de aquecimento e da massa de amostra. No caso dos PCM, o efeito do gradiente de temperatura é de especial importância devido à elevada capacidade de armazenamento energético e à reduzida condutividade térmica geralmente apresentadas por estes materiais [57]. Além disto, no caso de PCM microencapsulados, ainda há a resistência térmica adicional resultante da presença das microcápsulas. Enquanto valores mais baixos da taxa de aquecimento e da massa de amostra favorecem a qualidade dos resultados, utilizar valores muito pequenos pode ter um efeito negativo na análise. Mais especificamente, pode prejudicar a sensibilidade do instrumento pois o sinal emitido durante a análise teria uma ordem de grandeza muito reduzida. Por isto, é importante realizar um processo de otimização de forma a se obter uma boa qualidade dos resultados e uma boa sensibilidade [57].

Considerando-se que a temperatura de fusão indicada pela empresa para os PCM microencapsulados era de 28 °C, inicialmente, realizou-se análises desde aproximadamente 10 °C até 50 °C. A temperatura inicial foi 10 °C pois como o instrumento de DSC é utilizado pela SURFORMA a partir da temperatura ambiente, não há um sistema de arrefecimento que possibilite que temperaturas abaixo de aproximadamente 10 °C sejam alcançadas.

Devido à praticidade oferecida por tempos de ensaios menores, começaram-se os ensaios com uma taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹. Para testar a reprodutibilidade do método DSC, realizaram-se três ensaios nas mesmas condições e determinaram-se a média dos resultados para um nível de confiança de 95 %. Utilizou-se uma massa de amostra inicial de 6 mg por esta ser uma quantidade que cobriu o fundo do cadinho de alumínio sem o encher em demasia. Observaram-se nos ensaios com 5 °C·min⁻¹ diferenças nos termogramas, mais especificamente, nos patamares no início e no final da análise e no valor mínimo atingido (Figura 11). Com isto, as entalpias de fusão determinadas apresentaram uma certa variabilidade (Tabela 6), com o valor médio apresentando um erro relativo de 31 % perante o valor da entalpia de fusão fornecido pela empresa. Já a temperatura de fusão apresentou valores similares (Tabela 6) e um erro relativo de 0,3 %. O erro relativo (E) foi determinado pela Equação 4.1

$$E = \frac{|x_{\text{experimental}} - x_{\text{ficha técnica}}|}{x_{\text{ficha técnica}}} \times 100 \quad 4.1$$

em que $x_{\text{experimental}}$ e $x_{\text{ficha técnica}}$ representam, respetivamente, o valor de uma variável obtido experimentalmente e o valor de uma variável encontrado na ficha técnica. Como para o caso da entalpia de fusão, a empresa forneceu como valor de referência um intervalo (185-190 J·g⁻¹), determinou-se o erro relativo para o valor médio (187,5 J·g⁻¹).

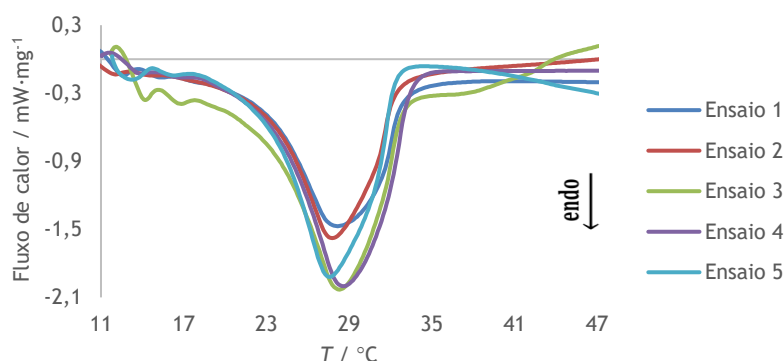


Figura 11 - Termogramas de DSC para os ensaios de reprodutibilidade para 5 °C·min⁻¹.

Tabela 6 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios de reprodutibilidade para 5 °C·min⁻¹.

Ensaio	T_f (°C)	ΔH_f (J·g ⁻¹)
1	28,2	114
2	27,8	115
3	28,3	130
4	28,6	153
5	27,5	137
Média	(28,1 ± 0,3)	(130 ± 13)
Erro relativo (%)	0,3	31

Devido ao elevado erro relativo obtido para a entalpia de fusão nos ensaios a 5 °C·min⁻¹, realizaram-se ensaios com taxas de aquecimento menores: 0,5, 1 e 3 °C·min⁻¹. Com a redução da taxa de aquecimento, menores picos foram obtidos (Figura 12), assim como um menor intervalo de temperatura no qual a fusão ocorre. Uma possível explicação é que para taxas de aquecimento menores, o material é aquecido de maneira mais gradual, o que possibilita uma libertação de energia também mais gradual, isto é, por um intervalo maior de tempo (Figura A.11). Também, como o mesmo produto é utilizado para as diferentes taxas de aquecimento, a entalpia de fusão é a mesma para todos os ensaios e, conseqüentemente, a energia libertada durante a fusão independe da taxa de aquecimento. Adicionalmente, observa-se uma ligeira diminuição da temperatura de fusão (Tabela 7) para taxas de aquecimento mais baixas, mas não há dados suficientes que permitam concluir se a diferença observada está dentro dos erros experimentais ou se está relacionada diretamente com as taxas de aquecimento.

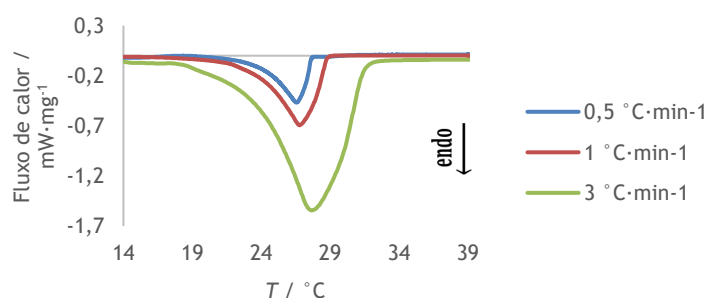


Figura 12 - Termogramas de DSC para os ensaios de comparação de 0,5, 1 e 3 °C·min⁻¹.

Tabela 7 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios de comparação de 0,5, 1 e 3 °C·min⁻¹.

Ensaio	T_f (°C)	ΔH_f (J·g ⁻¹)
0,5 °C·min ⁻¹	26,6	155
1 °C·min ⁻¹	26,8	153
3 °C·min ⁻¹	27,7	165
Média	(27,0 ± 0,5)	(158 ± 6)
Erro relativo (%)	3,5	16

Relativamente à entalpia de fusão, o resultado obtido considerando os três ensaios e um nível de confiança de 95 % (Tabela 7) apresentou uma incerteza menor do que a obtida nos ensaios de reprodutibilidade para 5 °C·min⁻¹ (Tabela 6), assim como um erro relativo menor. Desta maneira, não se observou um impacto específico que a redução da taxa de aquecimento causa na entalpia de fusão. No entanto, uma vantagem observada para taxas de aquecimento menores foi a obtenção de termogramas cujos sinais apresentavam menos instabilidade nos momentos iniciais quando comparados aos termogramas para 5 °C·min⁻¹.

Assim, escolheu-se trabalhar com 3 °C·min⁻¹ pois esta taxa de aquecimento apresentou uma temperatura de fusão próxima dos 28 °C aliada a uma menor duração da análise, o que é vantajoso devido ao tempo necessário (i.e., pelo menos duas horas) para o arrefecimento ocorrer até se poder realizar um novo ensaio. Além disto, como se pretendia analisar o papel *kraft* e os laminados, esperava-se que os picos fossem menores devido aos PCM microencapsulados estarem presentes em menores concentrações. Desta forma, procurando manter uma boa sensibilidade mesmo para picos menores, considerou-se vantajoso escolher 3 °C·min⁻¹. Adicionalmente, ao longo dos ensaios, observou-se que em 40 °C, já se observava uma estabilidade do sinal, decidindo-se por reduzir a temperatura final de 50 para 40 °C.

Seguidamente, realizaram-se ensaios de reprodutibilidade considerando uma taxa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹. Observou-se que os termogramas obtidos (Figura 13) apresentaram comportamentos similares e que o valor da temperatura de fusão era próximo dos 28 °C (Tabela 8). Já em relação à entalpia de fusão, obtiveram-se incertezas e erros relativos mais reduzidos (Tabela 8) dos que os obtidos para os ensaios de reprodutibilidade para 5 °C·min⁻¹. Assim, considerou-se adequada a taxa de aquecimento de 3 °C·min⁻¹.

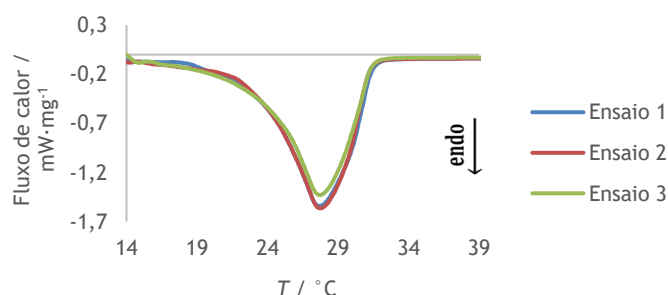
Figura 13 - Termogramas de DSC para os ensaios de reprodutibilidade para 3 °C·min⁻¹.

Tabela 8 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios de reprodutibilidade para $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ensaio	$T_f\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta H_f\text{ (J}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$
1	27,7	165
2	27,8	162
3	27,7	155
Média	$(27,7 \pm 0,0)$	(161 ± 5)
Erro relativo (%)	1,0	14

Após o estudo realizado acerca das taxas de aquecimento, realizaram-se ensaios para diferentes massas de amostra, nomeadamente, 4, 6 e 10 mg. Observou-se que o aumento da massa de amostra levou à obtenção de picos mais largos (Figura 14). Uma possível explicação é que devido a haver uma maior massa a ser aquecida, o fluxo de calor requer mais tempo para ser completamente disseminado pela amostra, pelo que o aquecimento ocorre de maneira mais gradual resultando num termograma com pico mais largo. Relativamente aos valores da temperatura e entalpia de fusão, para um nível de confiança de 95 %, obtiveram-se resultados com incertezas próximas aos do ensaio de reprodutibilidade para $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Tabela 9), assim como erros relativos, pelo que não se observou uma relação específica entre a massa de amostra e a temperatura e a entalpia de fusão.

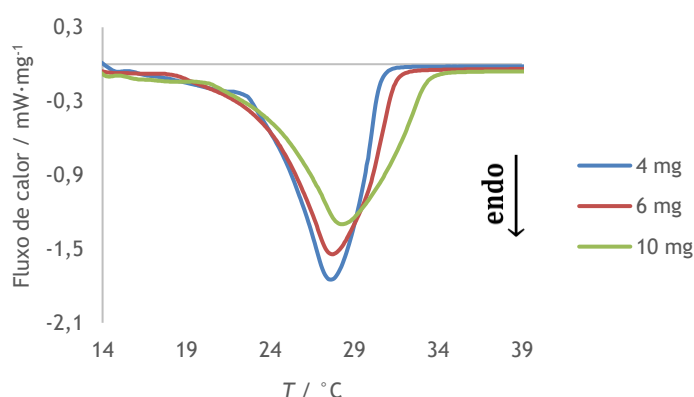


Figura 14 - Termogramas de DSC para os ensaios de comparação de 4, 6 e 10 mg.

Tabela 9 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios de comparação de 4, 6 e 10 mg.

Ensaio	$T_f\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta H_f\text{ (J}\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$
4 mg	27,6	165
6 mg	27,7	161
10 mg	28,3	165
Média	$(27,9 \pm 0,3)$	(164 ± 2)
Erro relativo (%)	0,5	13

Adicionalmente, observou-se uma ligeira diminuição da temperatura de fusão para massas de amostra mais baixas (Tabela 9). Entretanto, não há dados suficientes que permitam concluir se

a diferença observada está dentro dos erros experimentais ou se está relacionada diretamente com as massas de amostras. Assim, decidiu-se continuar a se utilizar 6 mg como massa de amostra para as análises com PCM microencapsulados secos.

Como não foram observadas diferenças significativas na temperatura e na entalpia de fusão obtidas para as diferentes massas de amostra, decidiu-se adotar para os papéis *kraft* o mesmo protocolo já realizado na SURFORMA. Mais especificamente, provetes de forma circular com diâmetro de aproximadamente 0,05 cm são colocados no cadinho até que ele fique cheio, mas não fique com partes do papel para fora do cadinho, o que resultou em massas de amostra entre 9 e 10 mg. Já em relação aos laminados, foi cortado um pequeno pedaço deles com um alicate, o que resultou em massas de amostra entre 12 e 14 mg.

Ao longo dos ensaios, começou-se a adotar medidas que se acreditou poderem ter uma influência positiva na qualidade dos resultados. Mais especificamente, nos PCM microencapsulados secos havia a presença de alguns aglomerados, pelo que se começou a os desagregar de forma a ter dentro do cadinho de alumínio um material mais homogêneo. Além disto, começou-se também a bater levemente o fundo do cadinho numa superfície de apoio para melhor distribuir o material dentro do cadinho e o nivelar. Como estas medidas não foram tomadas nos ensaios iniciais para $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, realizou-se novamente um estudo de reprodutibilidade com esta taxa de aquecimento para se verificar se os resultados mantinham o mesmo comportamento observado anteriormente.

Conforme pode ser visto na Figura 15 e na Tabela 10, foram obtidos perfis mais semelhantes para $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, assim como resultados mais próximos do valor da entalpia de fusão indicado pela empresa. Assim, considerou-se que as diferenças mais drásticas observadas anteriormente nas Figura 11 e Tabela 6 foram consequência do procedimento experimental adotado inicialmente. No entanto, como ainda se observou uma maior instabilidade inicial do sinal para $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ comparada às outras taxas de aquecimento, manteve-se a escolha pela taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

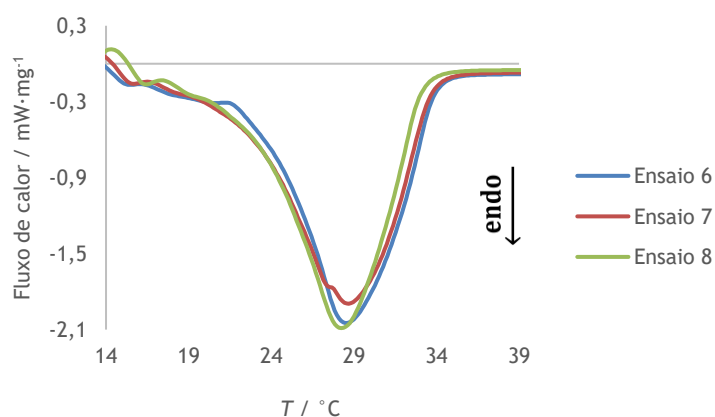


Figura 15 - Termogramas de DSC para os novos ensaios de reprodutibilidade para $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tabela 10 - Valores de T_f e ΔH_f para os novos ensaios de reprodutibilidade para $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ensaio	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_f ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
6	28,6	157
7	28,7	159
8	28,2	158
Média	$(28,5 \pm 0,2)$	(158 ± 1)
Erro relativo (%)	1,8	16

De forma geral, durante os ensaios de otimização, observou-se que enquanto se obtiveram valores de T_f próximos a $28\text{ }^\circ\text{C}$, os valores de ΔH_f obtidos foram mais distantes dos valores apresentados pela empresa, não tendo sido obtido erros relativos menores do que 10 %.

4.3 Laminados com 3 % (m/m) de PCM microencapsulados

Para a impregnação, utilizou-se Micronal 24S da Microtek Laboratories ($T_f = (24 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta H_f = 105\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ e $d_{mc} = 1\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$). Embora tenha sido concluído por Saffari e colaboradores (Secção 2.5) que em climas como o de Portugal, a temperatura de fusão do PCM deve estar mais próxima do mínimo de $20\text{ }^\circ\text{C}$, foi preciso utilizar nesta dissertação um PCM com temperatura de fusão mais elevada devido às temperaturas de fusão dos produtos encontrados. Outro fator que teve de ser considerado é que, nas instalações disponíveis, temperaturas iniciais mais baixas do que $20\text{ }^\circ\text{C}$ seriam mais complicadas de se obter, e não se considerou adequado que a temperatura inicial fosse a mesma que a temperatura de fusão.

Geralmente, os HPL são sensíveis a alterações na sua estrutura, por isto, decidiu-se por começar com uma concentração intermediária para tentar se obter um desempenho razoável nos ensaios referentes à norma EN 438-2 e aos perfis de temperatura na caixa de MDF. Assim, realizou-se a impregnação por pulverização com uma dispersão contendo 50 % (m/m) de *slurry* + 50 % (m/m) de água. Como o *slurry* apresentava 43 % (m/m) de PCM microencapsulados, a dispersão final apresentou uma concentração de PCM microencapsulados de $\cong 22\text{ } \%$ (m/m).

4.3.1 Caracterização dos papéis kraft

Inicialmente, determinaram-se os teores de resina e de voláteis e o escoamento (Tabela 11). Não foi possível determinar o tempo de cura pois o equipamento estava danificado.

Tabela 11 - Valores obtidos de R , V , f e concentração de PCM no papel.

	$m_{\text{papel sem PCM}}$	$m_{\text{papel com PCM}}$
R (%)	37,2	-
V (%)	8,6	8,3
f (%)	8,5	5,8
% (m/m) de PCM	-	4,7

Utilizou-se o papel *kraft* preto Schmid e observou-se que alguns dos valores obtidos (Tabela 11) foram ligeiramente mais elevados do que o desejado (Tabela 1) mesmo considerando as tolerâncias (Tabela 2). No entanto, como os papéis impregnados com PCM foram secos ao ar e os papéis originais (não impregnado com PCM) também foram deixados ao ar para ter uma menor variabilidade perante os papéis impregnados com PCM, possivelmente, houve um certo ganho de humidade, o que pode justificar os valores serem ligeiramente maiores. Não se observou uma diferença significativa dos resultados de V e f ao se comparar o papel impregnado com PCM e o não impregnado com PCM. Vale ressaltar que no caso do escoamento, conforme o intervalo entre 2 e 8 presente na Tabela 1 indica, variações maiores do seu valor podem ocorrer. Por isto, não se considerou os valores 5,8 e 8,5 % como significativamente diferentes para este caso. Adicionalmente, segundo o indicado na Equação 3.2, determinou-se uma concentração de 4,7 % (m/m) de PCM microencapsulados no papel impregnado com PCM.

4.3.2 Caracterização dos laminados com base na norma EN 438-2

Seguidamente, montaram-se dois laminados, um composto pelos papéis *kraft* com 5 % (m/m) de PCM e outro composto pelos papéis *kraft* sem PCM (para atuar como referência). Os laminados tiveram como estrutura (espessura total ≈ 8 mm): quatro papéis *kraft* preto, papel decorativo preto e acabamento alto brilho. Após os laminados terem passado pelo processo de prensagem, eles foram lixados e provetes foram cortados para a realização dos ensaios de caracterização, nomeadamente, resistência ao vapor de água, resistência à imersão em água em ebulição, estabilidade dimensional a elevada temperatura e resistência ao calor.

Nos ensaios de resistência ao vapor de água e resistência à imersão em água em ebulição, somente observaram-se alterações moderadas de brilho e cor no aspeto superficial dos provetes, pelo que todos foram classificados como grau 3 (Tabela 3). Sobre os aumentos de massa e espessura para os ensaios de resistência à imersão em água em ebulição, obtiveram-se 4,0 e 6,0 % respetivamente para o laminado sem PCM, e 4,7 e 6,4 % respetivamente para o laminado com PCM. Considerando que os laminados eram do tipo HGS (Secção 3.2.2), o aumento percentual máximo da massa e da espessura deve ser 12,0 e 16,0 % (Tabela 4) respetivamente. Assim, ambos os laminados cumpriram as especificações dos ensaios de resistência ao vapor de água e resistência à imersão em água em ebulição.

Em relação aos ensaios de estabilidade dimensional a elevada temperatura, os valores obtidos para as variações do comprimento dos provetes cortados nas direções longitudinal e transversal foram 0,54 e 0,64 % respetivamente para o laminado sem PCM microencapsulados, e 0,52 e 1,04 % respetivamente para o laminado com PCM microencapsulados. Conforme o indicado na Tabela 5, para laminados do tipo HGS, as variações máximas nas direções longitudinal e transversal são 0,55 e 1,05 % respetivamente. Desta forma, ambos os laminados estavam em conformidade com as especificações do ensaio de estabilidade dimensional a elevada temperatura.

Por último, no ensaio de resistência ao calor, foram observadas alterações moderadas de brilho para o laminado sem PCM microencapsulados, com o laminado recebendo grau 3. Para o laminado com PCM microencapsulados, também foi concedido grau 3 no ensaio de resistência ao calor húmido. No entanto, para o ensaio de resistência ao calor seco, foi observada a formação de uma bolha significativa (Figura A.12) na região central da zona em que a estrutura metálica ficou apoiada, pelo que o laminado recebeu grau 1. Após analisar a bolha formada, percebeu-se que ela surgiu entre a primeira folha de papel *kraft* e o papel decorativo (Figura A.13). Uma possível explicação para o surgimento da bolha é que a presença dos PCM microencapsulados pode ter impedido o escoamento adequado ou o processo de cura adequado durante a prensagem, prejudicando a interação entre o papel *kraft* e o papel decorativo. Assim, o laminado sem PCM microencapsulados cumpriu as especificações dos ensaios de resistência ao calor húmido e ao calor seco, enquanto o laminado com PCM microencapsulados não cumpriu as especificações do ensaio de resistência ao calor seco.

4.3.3 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Primeiramente, analisou-se os PCM microencapsulados secos (Figura 16.a), tendo se obtido $T_f = 25,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_f = 104\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 12), valores próximos aos da ficha técnica do produto.

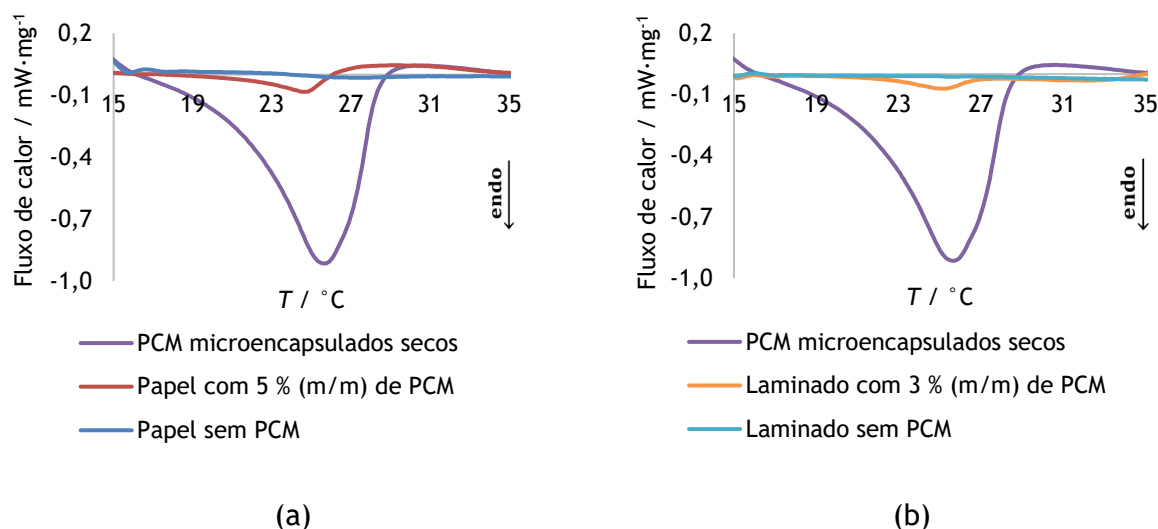


Figura 16 - Termogramas de DSC para os ensaios referentes ao papel impregnado com 5 % (m/m) de PCM (a) e ao laminado com 3 % (m/m) de PCM (b).

Tabela 12 - Valores de T_f e ΔH_f para os ensaios referentes ao papel impregnado com PCM.

Ensaio	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)
Papel impregnado com PCM	24,7	5,7
PCM microencapsulados secos	25,7	104

Enquanto nos ensaios de otimização os valores obtidos para a ΔH_f apresentaram erros relativos maiores do que 10 %, obteve-se um erro relativo de 1,0 % para Micronal 24S. Já a entalpia de

fusão do papel impregnado com PCM foi de $5,7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 12), obtendo-se uma concentração de 5,4 % (m/m) segundo a Equação 2.1. Através da Figura 16, observou-se que no papel e no HPL sem PCM não estão presentes um pico significativo como é o caso do papel e do HPL com PCM. Assim, concluiu-se que o pico observado no papel e no HPL com PCM é devido à presença dos PCM microencapsulados. De forma a validar os resultados do DSC, comparou-se a concentração determinada pelo método DSC com a determinada pelo aumento da massa do papel após a impregnação com PCM, 4,7 % (m/m) (Equação 3.2). Ao comparar os valores, obteve-se um erro relativo (Equação 4.1) de aproximadamente 16 %. No entanto, pontos que devem ser levados em consideração são: 1) a amostra utilizada na análise DSC é composta por aproximadamente dois provetes de forma circular (diâmetro de 0,05 cm) que representam uma área significativamente menor do que a área total do papel *kraft* (50 cm x 50 cm); 2) a impregnação por pulverização foi realizada manualmente; 3) a avaliação da qualidade da distribuição dos PCM microencapsulados na superfície do papel foi realizada a olho nu. Assim, embora se consiga avaliar se o papel impregnado com PCM aparenta uma boa dispersão de forma geral, é complicado concluir algo em relação a áreas reduzidas. Desta forma, considerou-se que os valores obtidos pelas Equações 3.2 e 2.1, eram próximos o suficiente para se utilizar o DSC como um método complementar para se verificar a presença de PCM microencapsulados.

Em seguida, analisaram-se os laminados com e sem PCM microencapsulados através do método DSC. Para o laminado com PCM, obteve-se uma $T_f = 25,2 \text{ }^\circ\text{C}$ e uma $\Delta H_f = 3,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Segundo a Equação 2.1, a concentração de PCM no laminado é de 3,1 % (m/m). Como o HPL é formado por papel decorativo além dos papéis *kraft*, decidiu-se por estimar qual seria a concentração de PCM esperada no HPL (C_{HPL}) através da Equação 4.2

$$C_{\text{HPL}} = \frac{n \cdot (m_{\text{papel kraft com PCM}} - m_{\text{papel kraft sem PCM}})}{n \cdot m_{\text{papel kraft com PCM}} + m_{\text{papel decorativo}}} \times 100 \quad 4.2$$

em que n , $m_{\text{papel kraft com PCM}}$, $m_{\text{papel kraft sem PCM}}$ e $m_{\text{papel decorativo}}$ correspondem, respetivamente, ao número de papéis *kraft* presentes no HPL (quatro), a massa do papel *kraft* impregnado com PCM, a massa do papel *kraft* não impregnado com PCM e a massa do papel decorativo presente no HPL. Todas as massas devem fazer referência a mesma área de papel, com os valores da massa para cada tipo de papel tendo sido obtidos a partir de provetes de forma circular (rodela) de 100 cm^2 : $m_{\text{papel kraft com PCM}} = 3,59 \text{ g}$, $m_{\text{papel kraft sem PCM}} = 3,42 \text{ g}$ e $m_{\text{papel decorativo}} = 2,05 \text{ g}$. O valor obtido a partir da Equação 4.2 foi de 4,1 % (m/m), o que resultou em um erro relativo de 24 % ao comparar com o resultado da análise DSC para o HPL (3,1 % (m/m)). O maior erro relativo obtido para o HPL (24 %) do que para o papel impregnado com PCM (16 %) poderia indicar a possibilidade do processo de prensagem diminuir a quantidade de PCM microencapsulados funcionais. No entanto, considera-se que não foram recolhidos dados suficientes para se excluir a possibilidade da diferença entre os erros relativos estar

inclusa no erro experimental. Assim, seria necessário um estudo mais aprofundado para se chegar a uma conclusão acerca do efeito da prensagem nos PCM microencapsulados.

4.3.4 Perfis de temperatura na caixa de MDF

Por fim, realizaram-se ensaios dos perfis de temperatura na caixa de MDF (Figura 17). Conforme o indicado na Secção 3.3.2, cada ensaio consistiu em 4 h de aquecimento e 8 h de arrefecimento. Durante os ensaios, a temperatura ambiente apresentou valores entre 17 e 21 °C. Para se obter um perfil representativo de cada laminado considerando as réplicas, subtraiu-se os valores da temperatura ambiente dos valores indicados pelos termopares dentro da caixa (Figura 18). Como o foco da utilização dos PCM nos HPL seria melhorar o conforto térmico, decidiu-se que o perfil de temperatura mais crítico era o do termopar 2 (Figura 8.b), pois considerou-se que esta temperatura corresponderia a temperatura interna do ambiente no qual o laminado foi instalado. Os perfis dos demais termopares encontram-se no Apêndice B.

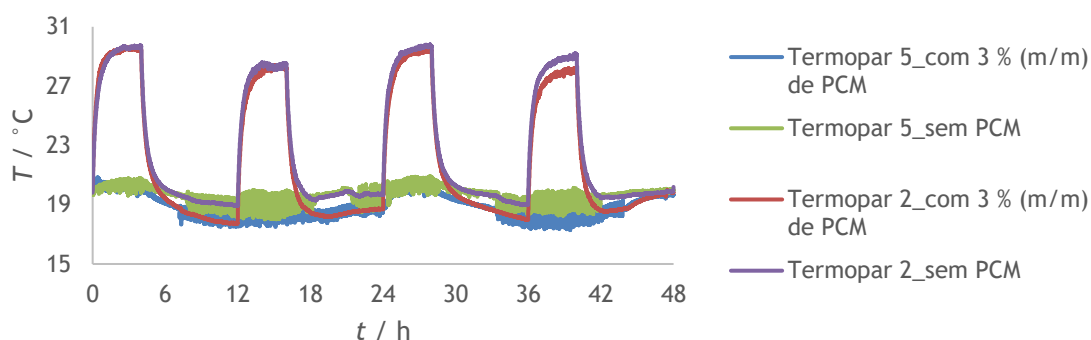


Figura 17 - Perfis da temperatura (T) em função do tempo (t) para os ensaios na caixa de MDF para os laminados sem PCM e com 3 % (m/m) de PCM.

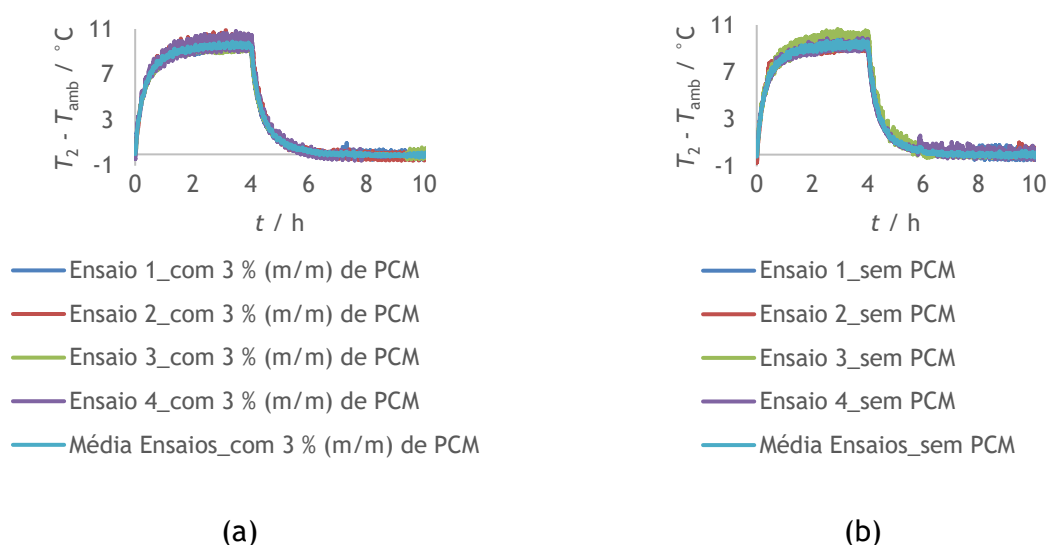


Figura 18 - Perfis da temperatura (T_2) do termopar 2 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para os laminados com 3 % (m/m) de PCM (a) e sem PCM (b).

Segundo o exposto na Figura 18, percebe-se que ao subtrair a temperatura ambiente dos perfis originais, conseguiu-se obter perfis similares entre as réplicas, o que indica a reprodutibilidade do método da caixa de MDF. Em seguida, foi feito um perfil representativo para os laminados com e sem PCM a partir da média dos valores de todos os ensaios. Na Figura 19, os perfis representativos dos laminados com e sem PCM são comparados, assim como a variância para: 1) laminado com PCM (Variância_com 3 % (m/m) de PCM); 2) laminado sem PCM (Variância_sem PCM); 3) entre os valores médios dos laminados com e sem PCM (Variância_Médias).

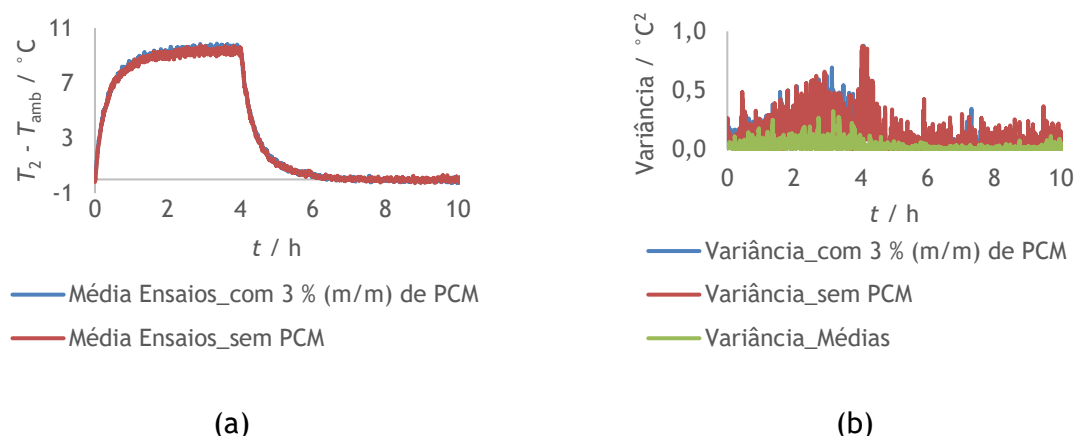


Figura 19 - Perfis representativos (termopar 2 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_2 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 3 % (m/m) de PCM e sem PCM.

A variância usada é a variância amostral (s^2) e foi calculada segundo a Equação 4.3

$$s^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{N - 1} \quad 4.3$$

em que y_i , $\bar{y}$ e N referem-se, respetivamente, ao valor que está sendo analisado, a média aritmética do conjunto de dados e o número de dados do conjunto. O número de dados do conjunto foi igual a quatro para Variância_com 3 % (m/m) de PCM e Variância_sem PCM, e igual a dois para Variância_Médias. Na Figura 19, observa-se que os perfis dos laminados com e sem PCM são semelhantes, com os valores de Variância_Médias sendo inferior aos valores de Variância_com 3 % (m/m) de PCM e Variância_sem PCM. Assim, concluiu-se que a adição dos PCM encapsulados nos laminados não teve um impacto significativo no comportamento térmico observado dentro da caixa.

Por fim, a partir da média dos resultados obtidos nos quatro ensaios realizados com o laminado que continha 3 % (m/m) de PCM, obtiveram-se os perfis de temperatura para todos os termopares dentro da caixa (Figura 8.b). Na Figura 20, observa-se que os termopares 1, 2 e 3 apresentaram perfis semelhantes, enquanto o termopar 4 atingiu temperaturas mais elevadas. Uma possível explicação está relacionada com o local no qual os termopares foram instalados dentro da caixa. Enquanto os termopares 1, 2 e 3 estavam próximos à parede de forma a evitar a radiação direta, o termopar 4 estava no centro da placa inferior da caixa. Vale ressaltar que

o termopar 4 foi coberto por uma folha de alumínio para tentar remediar o efeito da radiação direta, podendo-se concluir que a presença da folha de alumínio não é tão efetiva em evitar o efeito da radiação direta quanto colocar os termopares próximos a parede.

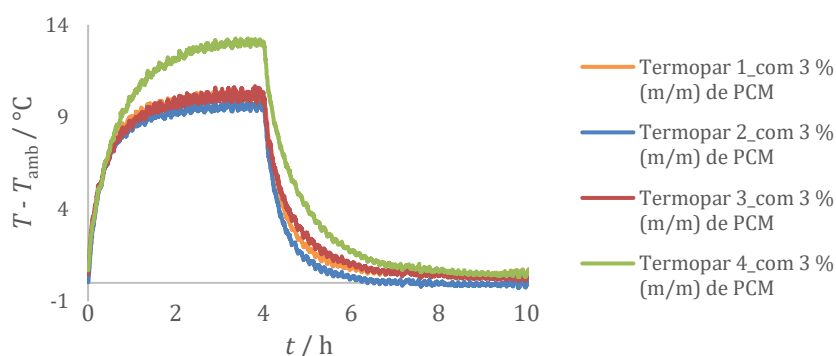


Figura 20 - Perfis da temperatura ($T - T_{amb}$) em função do tempo (t) para todos os termopares presentes dentro da caixa nos ensaios com o laminado com 3 % (m/m) de PCM.

Adicionalmente, mesmo os perfis dos termopares 1, 2 e 3 sendo semelhantes, ao comparar o perfil do termopar 2 com os perfis dos termopares 1 e 3, percebe-se que o termopar 2 apresentou valores ligeiramente mais baixos. Uma possível explicação para esta observação é que como o termopar 2 é um termopar rígido, ele apresenta uma maior resistência a transferência de calor do que os termopares 1 e 3.

4.4 Laminado com 8 % (m/m) de PCM microencapsulados

Devido a não se ter observado uma diferença significativa do comportamento térmico dos laminados com 3 % (m/m) de PCM e sem PCM nos ensaios dos perfis de temperatura na caixa de MDF, decidiu-se por aumentar a concentração de PCM microencapsulados na dispersão usada para a impregnação dos papéis *kraft*. Assim, decidiu-se por 90 % (m/m) de *slurry* + 10 % (m/m) de água, o que equivale a uma concentração de PCM microencapsulados de aproximadamente 39 % (m/m), já que o *slurry* apresentava 43 % (m/m) de PCM microencapsulados.

4.4.1 Caracterização dos papéis *kraft*

Em primeiro lugar, determinaram-se os teores de resina e de voláteis e o escoamento (Tabela 13). Similarmente à Secção 4.3.1, não foi possível determinar o tempo de cura pois o equipamento estava danificado.

Tabela 13 - Valores obtidos de R , V , f e concentração de PCM no papel.

	$m_{\text{papel sem PCM}}$	$m_{\text{papel com PCM}}$
R (%)	34,9	-
V (%)	6,7	7,1
f (%)	7,1	2,9
% (m/m) PCM	-	11,2

Usou-se o papel *kraft* preto Euroresinas e observou-se que os valores se encontravam dentro do intervalo desejado (Tabela 1), com exceção do V para o papel sem PCM que apresentou um valor ligeiramente mais baixo. No entanto, como o valor observado foi somente 0,1 % menor considerando a tolerância inferior (Tabela 2), considerou-se o resultado aceitável para os critérios adotados nesta dissertação. Similarmente ao mencionado na Secção 4.3.1, não se observou uma diferença significativa dos resultados de V e f ao comparar o papel impregnado com PCM com o não impregnado com PCM, com a maior diferença no caso do escoamento sendo considerada reflexo da maior variabilidade deste parâmetro. Segundo o indicado na Equação 3.2, determinou-se uma concentração de 11,2 % (m/m) de PCM no papel impregnado.

4.4.2 Caracterização dos laminados com base na norma EN 438-2

Em primeiro lugar, produziu-se um laminado composto pelos papéis *kraft* com 11 % (m/m) de PCM microencapsulados. A estrutura dos laminados foi composta por quatro papéis *kraft* preto, papel decorativo preto e acabamento alto brilho. O laminado foi lixado após ter passado pela prensagem e, posteriormente, foram cortados os provetes necessários para os ensaios. Para os ensaios de resistência ao vapor de água e resistência à imersão em água em ebulição, foram observadas alterações moderadas de brilho e cor. Assim, os provetes receberam grau 3, o laminado tendo cumprido as especificações do ensaio de resistência ao vapor de água. Em relação aos aumentos de massa e espessura para os ensaios de resistência à imersão em água em ebulição, obtiveram-se 8,4 e 16,9 % respetivamente. Para um laminado do tipo HGS, o aumento percentual máximo da massa e da espessura deve ser 12,0 e 16,0 % (Tabela 4) respetivamente. Assim, como o aumento da espessura foi superior à 16,0 %, o laminado não estava em conformidade com as especificações do ensaio de resistência à imersão em água em ebulição.

Relativamente aos ensaios de estabilidade dimensional a elevada temperatura, os valores obtidos para as variações do comprimento dos provetes cortados nas direções longitudinal e transversal foram, respetivamente, 0,44 e 1,30 %. Segundo a Tabela 5, para laminados do tipo HGS, as variações máximas nas direções longitudinal e transversal são 0,55 e 1,05 % respetivamente. Desta forma, o laminado apresentou uma variação maior do que a aceitável na direção transversal, não tendo cumprido as especificações do ensaio de estabilidade dimensional a elevada temperatura.

Por último, no ensaio de resistência ao calor, similarmente ao que foi descrito para o laminado com 3 % (m/m) de PCM (Secção 4.3.2), no ensaio de resistência ao calor húmido, somente houve alterações moderadas de brilho e cor (grau 3). Todavia, no ensaio de resistência ao calor seco, o laminado recebeu grau 1 devido à formação de uma bolha significativa na região central da

zona em que a estrutura metálica ficou apoiada. Assim, o laminado não estava em conformidade com as especificações do ensaio de resistência ao calor seco.

4.4.3 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Inicialmente, realizou-se a análise DSC para o papel impregnado com PCM (Figura 21.a), determinando-se os valores de $T_f = 25,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_f = 13,2\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Segundo a Equação 2.1, obteve-se uma concentração de 12,7 % (m/m) dos PCM microencapsulados.

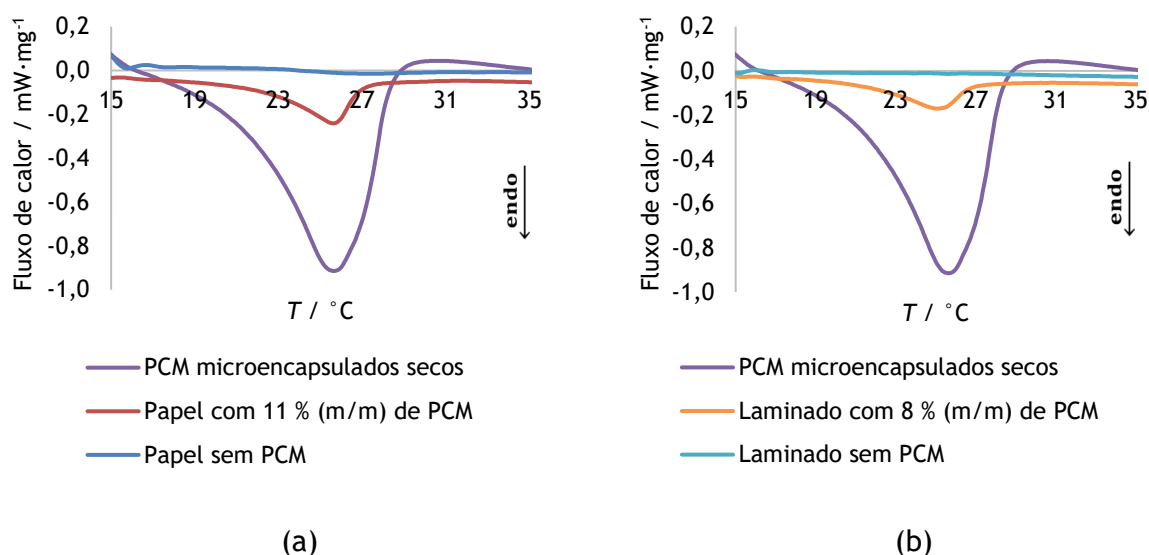


Figura 21 - Termogramas de DSC para os ensaios referentes ao papel impregnado com 11 % (m/m) de PCM (a) e ao laminado com 8 % (m/m) de PCM (b).

Considerando os valores obtidos pelas Equações 3.2 (11,2 % (m/m)) e 2.1 (12,7 % (m/m)), obteve-se um erro relativo (Equação 4.1) de aproximadamente 13 %. Similarmente ao falado na Secção 4.3.3, considerou-se que os valores obtidos pelos dois métodos eram compatíveis.

Seguidamente, analisou-se o laminado com PCM microencapsulados (Figura 21.b) através do método DSC. Para o laminado com PCM, obteve-se $T_f = 25,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H_f = 8,7\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Conforme a Equação 2.1, a concentração de PCM no laminado é de 8,4 % (m/m). Em relação à Equação 4.2, considerando provetes de forma circular (rodela) de 100 cm²: $m_{\text{papel kraft com PCM}} = 3,72\text{ g}$, $m_{\text{papel kraft sem PCM}} = 3,30\text{ g}$ e $m_{\text{papel decorativo}} = 2,05\text{ g}$. Assim, obteve-se uma concentração estimada de 9,9 % (m/m) de PCM no HPL, o que significa um erro relativo de 15 % em relação ao valor obtido pela Equação 2.1. O valor do erro relativo para o papel impregnado com PCM (13 %) é próximo do erro relativo para o HPL (15 %). Sobre a possibilidade da prensagem diminuir a quantidade de PCM microencapsulados funcionais, acredita-se que o resultado obtido nesta secção reitera o que foi mencionado na Secção 4.3.3. Mais especificamente, que de forma a saber melhor o efeito do processo de prensagem nos PCM microencapsulados, um estudo mais aprofundado precisa ser realizado.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

Procurando visualizar os PCM microencapsulados e seu aspeto após terem passado pelo processo de prensagem, realizaram-se análises SEM. As amostras foram quebradas em azoto líquido de forma a analisar a secção de corte. As imagens obtidas para o laminado com 8 % (m/m) de PCM podem ser vistas na Figura 22.

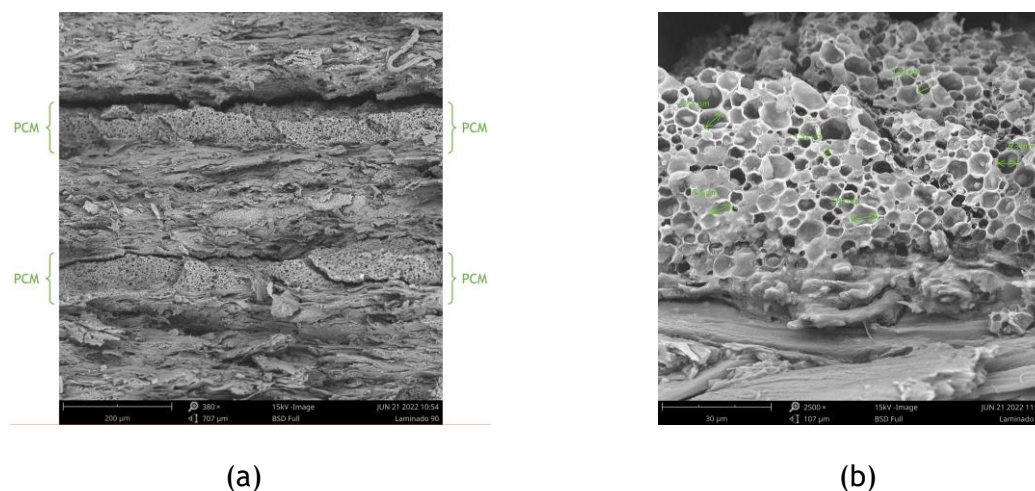


Figura 22 - Imagens SEM para o laminado com 8 % (m/m) de PCM: (a) camadas de PCM microencapsulados e de papel kraft, (b) PCM microencapsulados.

Conforme pode ser observado na Figura 22.a, verificou-se a presença dos PCM microencapsulados entre as camadas de papel *kraft* do laminado. Pode-se perceber também a presença de fissuras na interface entre as folhas de papel *kraft* e a camada de PCM abaixo delas. Uma possível explicação é que a existência dos PCM microencapsulados prejudica em alguma extensão a ligação que normalmente ocorre entre as folhas de papel *kraft* durante o processo de cura da resina fenol-formaldeído, o que torna mais frágil a zona entre as folhas de papel *kraft*. Assim, possivelmente, a ação de quebrar a amostra em azoto líquido pode ter levado a fracturação por esta zona mais sensível. Em relação ao aspeto das microcápsulas, ao se analisar a Figura 22.b, observou-se que elas não estavam completas. Uma possível explicação para esta observação é que a resina fenol-formaldeído curada fica fortemente ligada aos PCM após o processo de prensagem e a ação de quebrar a amostra em azoto líquido faz com que a resina e os PCM microencapsulados quebrem pela superfície da fratura.

Em relação ao aspeto das microcápsulas quando dispersas no papel *kraft* antes do processo de prensagem (Figura 23), observa-se que elas se encontravam, em sua maioria, inteiras, diferentemente do observado para o laminado (Figura 22.b). Acredita-se que esta diferença tenha ocorrido porque as microcápsulas estavam apenas apoiadas no papel *kraft*, e não “coladas” como ocorre no caso do laminado. É importante mencionar, entretanto, que algumas microcápsulas presentes na Figura 23 estavam danificados. Esta observação pode ser resultante do processo de quebrar a amostra em azoto líquido, mas também pode ser devido: 1) já se ter

PCM microencapsulados danificados no *slurry*; 2) à velocidade razoável em que os PCM microencapsulados entram em contato com o papel *kraft* ao serem aplicados por pulverização; 3) ao manuseio do papel *kraft* após este ter sido impregnado com PCM.

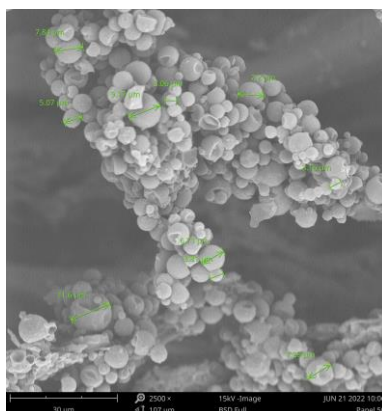


Figura 23 - Imagem SEM dos PCM microencapsulados para o papel *kraft* com 5 % (m/m) de PCM microencapsulados.

Em relação ao diâmetro das microcápsulas, pelas medições mostradas nas Figura 22.b e Figura 23, determinaram-se as médias do diâmetro para um nível de confiança de 95 %, tendo-se obtido (5 ± 2) e (6 ± 2) μm respectivamente. Assim, as médias apresentaram a mesma ordem de grandeza do intervalo apontado na ficha técnica ($d_{mc} = 1-5 \mu\text{m}$). De forma geral, através das análises SEM, pode-se observar que o método de impregnação por pulverização foi capaz de produzir um laminado com PCM microencapsulados presentes em sua estrutura.

4.4.5 Perfis de temperatura na caixa de MDF

Similarmente ao feito na Secção 4.3.4, para se obter um perfil representativo considerando todas as réplicas, subtraiu-se os valores da temperatura ambiente dos valores indicados pelos termopares dentro da caixa (Figura 24). Também, selecionou-se o perfil de temperatura do termopar 2 (Figura 8.b) como sendo o mais crítico. Os perfis dos demais termopares encontram-se no Apêndice C.

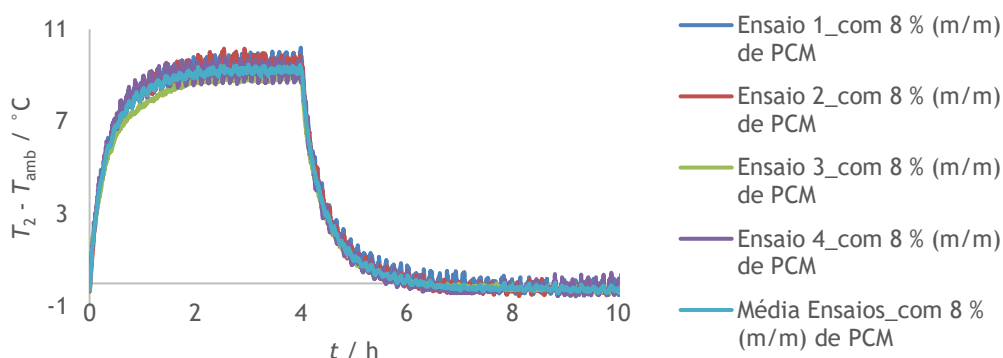


Figura 24 - Perfis da temperatura (T_2) do termopar 2 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para o laminado com 8 % (m/m) de PCM.

Seguidamente, foi feito um perfil representativo para os laminados com e sem PCM a partir da média dos valores de cada ensaio (Figura 25), assim como se determinou a variância para: 1) laminado com PCM (Variância_com 8 % (m/m) de PCM); 2) laminado sem PCM (Variância_sem PCM); 3) entre os valores médios dos laminados com e sem PCM (Variância_Médias). Em relação à Equação 4.3, o número de dados do conjunto foi igual a quatro para Variância_com 8 % (m/m) de PCM e Variância_sem PCM, e igual a dois para Variância_Médias.

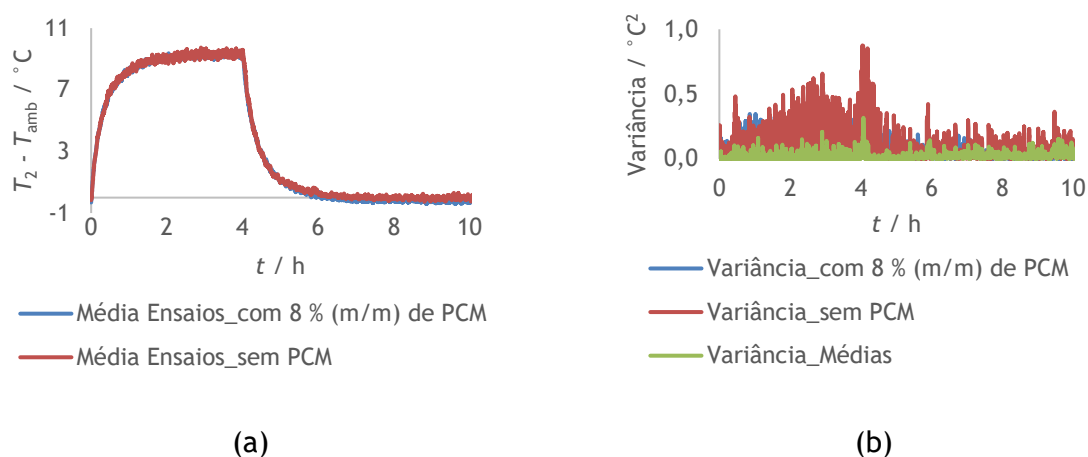


Figura 25 - Perfis representativos (termopar 2 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_2 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 8 % (m/m) de PCM e sem PCM.

Conforme o visto na Figura 25, mesmo com o aumento da concentração de PCM microencapsulados presentes nos laminados, obtiveram-se perfis similares entre os laminados com e sem PCM. Além disto, os valores de Variância_com 8 % (m/m) de PCM e Variância_sem PCM foram maiores do que os valores de Variância_Médias.

5 Conclusões

Primeiramente, em relação ao objetivo secundário deste projeto, procurou-se validar a aplicação por pulverização de PCM microencapsulados em papéis *kraft* que já continham a resina fenol-formaldeído em alternativa a impregnar os PCM microencapsulados em papéis *kraft* ainda secos por imersão (i.e., adicionar os PCM microencapsulados num banho de resina fenol-formaldeído). A partir dos ensaios realizados, através da aplicação por pulverização, conseguiu-se dispersar os PCM microencapsulados nos papéis *kraft* com um grau de homogeneidade considerado satisfatório. Dentre os tipos encontrados de dispersões de PCM microencapsulados, os produtos *slurry* tiveram o melhor desempenho, apresentando uma boa mistura com a água. Já os produtos *wet cake* formaram aglomerados ao serem misturados com a água. No entanto, como diferentes materiais podem ser usados para formar as microcápsulas, um estudo mais abrangente seria necessário antes de descartar definitivamente a utilização de produtos diferentes do *slurry*.

Também, validou-se a utilização de análises DSC como um método complementar para indicar a presença de PCM microencapsulados em papéis *kraft* e laminados de alta pressão. Adicionalmente, considerou-se que uma massa de amostra de 6 mg (no caso de PCM microencapsulados secos) e uma taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ equilibra bem a qualidade dos resultados e a sensibilidade do método.

Em relação à caracterização dos papéis *kraft* impregnados com PCM microencapsulados, de forma geral, obtiveram-se valores satisfatórios para o teor de voláteis e o escoamento consoante os critérios adotados nesta dissertação, não tendo sido observada uma mudança significativa dos valores destes parâmetros devido à introdução de PCM microencapsulados. Já relativamente a caracterização dos laminados de alta pressão segundo a norma EN 438-2, de maneira geral, o laminado com 3 % (m/m) de PCM microencapsulados apresentou um desempenho adequado. Entretanto, o laminado não cumpriu as especificações do ensaio de resistência ao calor seco. Por sua vez, o laminado com 8 % (m/m) de PCM microencapsulados não estava em conformidade com as especificações de todos os ensaios com exceção do ensaio de resistência ao vapor de água e de resistência ao calor húmido. Assim, concluiu-se que a presença dos PCM microencapsulados tem um impacto negativo em algumas das características dos laminados de alta pressão.

Também foram realizados ensaios dos perfis de temperatura na caixa de MDF. Os resultados para três laminados foram analisados: um laminado sem PCM microencapsulados, um laminado com 3 % (m/m) de PCM microencapsulados e um laminado com 8 % (m/m) de PCM microencapsulados. A partir dos ensaios feitos, concluiu-se que a presença dos PCM microencapsulados nos laminados não teve um efeito significativo nos perfis de temperatura.

O laminado com 8 % (m/m) de PCM microencapsulados também foi usado em uma análise SEM, em que se verificou a presença de PCM microencapsulados entre as camadas de papel *kraft*. Além disto, na análise SEM foi observada a presença de fissuras na interface entre as folhas de papel *kraft* e a camada de PCM abaixo delas, enquanto no ensaio de resistência ao calor seco houve o surgimento de uma bolha na camada entre a primeira folha de papel *kraft* e o papel decorativo. Uma possível explicação para estas duas observações é que a presença dos PCM microencapsulados prejudica a interação entre as camadas do laminado (e.g., por não permitir que ocorra o escoamento ou a cura das resinas adequadamente), tornando a zona entre as camadas mais frágil. Em relação ao efeito que o processo de prensagem tem nos próprios PCM microencapsulados, tanto os resultados obtidos pelas análises SEM, quanto os obtidos pela análise DSC foram inconclusivos.

Desta forma, mesmo para um laminado produzido a partir de papéis *kraft* impregnados com uma dispersão com alta concentração de *slurry* (i.e., 90 % (m/m)), não foram observados efeitos significativos nos ensaios dos perfis de temperatura na caixa de MDF. Ao mesmo tempo, foram observados efeitos negativos nas propriedades físicas do laminado nos ensaios realizados segundo os procedimentos internos da SURFORMA e que são baseados na norma EN 438-2. Assim, em relação ao objetivo principal deste projeto, não se acredita que os resultados tenham sido promissores no sentido de utilizar o produto proposto nesta dissertação para melhorar o conforto térmico de edifícios e, possivelmente, reduzir os impactos financeiro e ambiental provenientes do arrefecimento e do aquecimento de edifícios.

Entretanto, caso seja considerado válido pela empresa continuar explorando a utilização de PCM microencapsulados, sugere-se: 1) a utilização de PCM com maior entalpia de fusão; 2) o estudo de alternativas que permitam a utilização de produtos *wet cake* ou *dry powder*, porque estes possuem uma maior concentração de PCM microencapsulados do que os produtos *slurry*.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

Esta dissertação teve como objetivo principal o estudo do potencial de laminados produzidos a partir de papéis *kraft* impregnados com PCM de melhorarem o conforto térmico nos edifícios em que estiverem instalados. Além disto, teve como objetivo secundário o estudo da viabilidade da aplicação por pulverização de PCM microencapsulados em papéis *kraft* em alternativa à aplicação por imersão.

Ambos os objetivos conseguiram ser cumpridos, tendo-se concluído, primeiramente, que a aplicação por pulverização é capaz de dispersar de maneira satisfatoriamente homogênea os PCM microencapsulados nos papéis *kraft*. Além disto, concluiu-se que os laminados produzidos com os papéis *kraft* impregnados com PCM não mostraram potencial para melhorar o conforto térmico de edifícios.

6.2 Apreciação Final

Considerou-se que a elaboração desta dissertação foi uma experiência positiva. Ao longo dos quatro meses de realização deste trabalho, foi possível conhecer melhor o ambiente empresarial e aplicar de forma prática conceitos aprendidos ao longo do percurso académico da autora.

7 Referências

- [1] SURFORMA, “Empresa,” s.d. <https://www.surforma.com/pt/empresa> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [2] R. Neves, “Surforma é o novo nome da Sonae Indústria de Revestimentos,” 2018. <https://www.jornaldenegocios.pt/empresas/industria/detalhe/surforma-e-o-novo-nome-da-sonae-industria-de-revestimentos> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [3] Sonae Indústria, “apresentação,” s.d. <https://www.sonaeindustria.com/pt/sonae-industria/apresentacao> (acedido em Feb. 24, 2022).
- [4] Sonae, *Sonae 50 anos à frente*. Sonae, 2009. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: <https://www.sonae.pt/pt/sonae/media/publicacoes/click.php?id=32>
- [5] Sonae Indústria, “história,” s.d. <https://www.sonaeindustria.com/pt/sonae-industria/historia> (acedido em Feb. 24, 2022).
- [6] Sonae Arauco, “A marca Sonae Arauco nasceu há um ano,” 2018. https://www.sonaearauco.com/pt/noticias_46.html?idn=108 (acedido em Abr. 28, 2022).
- [7] Our World in Data, “Global direct primary energy consumption,” s.d. https://ourworldindata.org/grapher/global-primary-energy?country=~OWID_WRL (acedido em Abr. 28, 2022).
- [8] H. Ritchie and M. Roser, “CO₂ and Greenhouse Gas Emissions,” 2020. <https://ourworldindata.org/co2-emissions> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [9] I. Hamilton *et al.*, *2021 Global Status Report for Buildings and Construction: Towards a Zero-emission, Efficient and Resilient Buildings and Construction Sector*. United Nations Environment Programme, 2021. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: https://globalabc.org/sites/default/files/2021-10/GABC_Buildings-GSR-2021_BOOK.pdf
- [10] C. Voelker, O. Kornadt, and M. Ostry, “Temperature reduction due to the application of phase change materials,” *Energy and Buildings*, vol. 40, pp. 937-944, 2008, doi: 10.1016/j.enbuild.2007.07.008.
- [11] Market Research Future, “Decorative High-Pressure Laminates Market,” 2019. <https://www.marketresearchfuture.com/press-release/decorative-high-pressure-laminates-market> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [12] J. M. Martins, M. L. Almeida, C. M. Coelho, J. Ferra, and L. H. Carvalho, “A New Methodology to Evaluate the Cure of Resin-Impregnated Paper for HPL,” *The Journal of Adhesion*, vol. 91, pp. 792-800, 2015, doi: 10.1080/00218464.2015.1006363.

- [13] A. Vinhas, “Desenvolvimento de painéis de material reciclado revestidos com laminado de alta pressão,” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2017. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/107110>
- [14] Composite Panel Association, “High Pressure Laminate (HPL).” <https://www.compositepanel.org/products/decorative-surfaces/high-pressure-laminates/> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [15] S. Magina, J. Ferra, P. Cruz, H. I. S. Nogueira, I. Portugal, and D. v. Evtuguin, “Fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles to boost the dirt repellence of high pressure laminates,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 301, pp. 362-370, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.05.028.
- [16] MB Papers, “Laminate Industry (Overlay),” s.d. <http://www.mbpapers.com/products/laminate-industry-overlay/> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [17] S. Bajia, R. Sharma, and B. Bajia, “Solid-State Microwave Synthesis of Melamine-Formaldehyde Resin,” *E-Journal of Chemistry*, vol. 6, pp. 120-124, 2009, doi: 10.1155/2009/807851.
- [18] P. Berdnikova, E. Zhizhina, and Z. Pai, “Phenol-Formaldehyde Resins: Properties, Fields of Application, and Methods of Synthesis,” *Catalysis in Industry*, vol. 13, pp. 119-124, 2021, doi: 10.1134/S2070050421020033.
- [19] L. Gonçalves, “Otimização de compactos HPL usando borracha,” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2018. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/111386>
- [20] Ideal Laminates, “Manual,” s.d. <https://www.ideallaminates.com/manual.html> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [21] Greenlam Industries, “Compact Laminate Solutions,” s.d. <https://www.greenlamindustries.com/what-we-do/compact-solutions.html> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [22] Arpa Industriale, “The Production Process,” s.d. <https://www.arpaindustriale.com/en/hpl/process> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [23] B. Nogueira, “Estudos de envelhecimento em HPL e WBP,” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2018. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/114029>

- [24] A. S. Fleischer, *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials*. Springer International Publishing, 2015. doi: 10.1007/978-3-319-20922-7.
- [25] R. Marques, “Revisão de tecnologias existentes para o armazenamento de Energia Térmica em edifícios recorrendo a Materiais de Mudança de Fase (PCM),” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2020. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/128272>
- [26] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, “Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 318-345, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2007.10.005.
- [27] Global Market Insights, “Phase Change Materials Market Size,” 2020. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/phase-change-material-market> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [28] J. Huang *et al.*, “Advances and Applications of Phase Change Materials (PCMs) and PCMs-based Technologies,” *ES Materials & Manufacturing*, 2021, doi: 10.30919/esmm5f458.
- [29] O. Okogeri and V. N. Stathopoulos, “What about greener phase change materials? A review on biobased phase change materials for thermal energy storage applications,” *International Journal of Thermofluids*, vol. 10, 2021, doi: 10.1016/j.ijft.2021.100081.
- [30] G. Fredi, A. Dorigato, L. Fambri, and A. Pegoretti, “Multifunctional structural composites for thermal energy storage,” *Multifunctional Materials*, vol. 3, 2020, doi: 10.1088/2399-7532/abc60c.
- [31] D. Zhou, C. Y. Zhao, and Y. Tian, “Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications,” *Applied Energy*, vol. 92, pp. 593-605, 2012, doi: 10.1016/j.apenergy.2011.08.025.
- [32] Global Market Insights, “Microencapsulated Paraffin Phase Change Materials Market,” 2022. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/microencapsulated-paraffin-phase-change-materials-market> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [33] T. R. Whiffen and S. B. Riffat, “A review of PCM technology for thermal energy storage in the built environment: Part I,” *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 8, pp. 147-158, 2013, doi: 10.1093/ijlct/cts021.
- [34] V. V. Tyagi and D. Buddhi, “PCM thermal storage in buildings: A state of art,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, pp. 1146-1166, 2007, doi: 10.1016/j.rser.2005.10.002.

- [35] J. Sousa, “Simulação de sistemas solares passivos usando materiais de mudança de fase (PCMs),” Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2015. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/15727>
- [36] K. Faraj, M. Khaled, J. Faraj, F. Hachem, and C. Castelain, “A review on phase change materials for thermal energy storage in buildings: Heating and hybrid applications,” *Journal of Energy Storage*, vol. 33, 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.101913.
- [37] P. Grade, “Materiais de Mudança de Fase em Revestimentos,” Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2013. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.21/3083>
- [38] H. Moreira, “Estudo do armazenamento de energia térmica para utilização de calor residual na climatização de edifícios,” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2018. Acedido em: Abr. 28, 2022. [Online]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/113712>
- [39] M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. A. K. Razack, and S. Al-Hallaj, “A review on phase change energy storage: materials and applications,” *Energy Conversion and Management*, vol. 45, pp. 1597-1615, 2004, doi: 10.1016/j.enconman.2003.09.015.
- [40] T. E. Alam, J. S. Dhau, D. Y. Goswami, and E. Stefanakos, “Macroencapsulation and characterization of phase change materials for latent heat thermal energy storage systems,” *Applied Energy*, vol. 154, pp. 92-101, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.04.086.
- [41] M. Saffari, A. de Gracia, C. Fernández, and L. F. Cabeza, “Simulation-based optimization of PCM melting temperature to improve the energy performance in buildings,” *Applied Energy*, vol. 202, pp. 420-434, 2017, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.05.107.
- [42] J. Bessa, “Incorporação de caraterísticas de dissipação/acumulação de calor em termolaminados de alta pressão,” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2012.
- [43] C. Castellón, M. Medrano, J. Roca, M. Nogués, A. Castell, and L. Cabeza, *Use of Microencapsulated Phase Change Materials in Building Applications*. ASHRAE, 2008.
- [44] C. Castellón *et al.*, “Effect of microencapsulated phase change material in sandwich panels,” *Renewable Energy*, vol. 35, pp. 2370-2374, 2010, doi: 10.1016/j.renene.2010.03.030.
- [45] Knauf Chile, “Knauf Comfortboard,” *s.d.* <https://www.knauf.cl/producto/e.id/328/COMFORTBOARD> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [46] Knauf Portugal, “Knauf,” *s.d.* <https://www.knauf.pt/> (acedido em Abr. 28, 2022).

- [47] Rigips, “Alba balance: Effizientes Raumtemperatur-Management,” s.d. <https://www.rigips.ch/de/produkte/alba/balance> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [48] Saint-Gobain, “The company Rigips AG,” s.d. <https://www.saint-gobain.ch/en/brands/rigips> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [49] Saint-Gobain Brasil, “Nossa História,” s.d. <https://www.saint-gobain.com.br/nossa-historia> (acedido em Abr. 28, 2022).
- [50] SURFORMA, *Caracterização de laminados segundo a norma EN-438*, Documento Interno. s.d. Acedido em: Jun. 30, 2022.
- [51] J. D. Menczel, R. B. Prime, and P. K. Gallagher, “Introduction,” in *Thermal Analysis of Polymers*, John Wiley & Sons, 2008, pp. 1-6. doi: 10.1002/9780470423837.ch1.
- [52] P. J. Haines, M. Reading, and F. W. Wilburn, “Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry,” 1998, pp. 279-361. doi: 10.1016/S1573-4374(98)80008-3.
- [53] Nunes A., “Implementação de métodos avançados de caracterização de papéis impregnados,” Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2021. [Online]. Disponível em: <https://hdl.handle.net/10216/135441>
- [54] D. Sun, M. O. R. Siddiqui, and K. Iqbal, “Specialty testing techniques for smart textiles,” in *Smart Textile Coatings and Laminates*, Elsevier, 2019, pp. 99-116. doi: 10.1016/B978-0-08-102428-7.00004-3.
- [55] M. Rani, Keshu, and U. Shanker, “Green nanomaterials: An overview,” in *Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications*, Elsevier, 2022, pp. 43-80. doi: 10.1016/B978-0-12-823137-1.00026-9.
- [56] Microtek Laboratories, “Microencapsulation Solutions,” s.d. <https://www.microteklabs.com/microencapsulation-solutions/> (acedido em Jun. 07, 2022).
- [57] R. M. Saeed, J. P. Schlegel, C. Castano, and R. Sawafta, “Uncertainty of Thermal Characterization of Phase Change Material by Differential Scanning Calorimetry Analysis,” *International Journal of Engineering Research and Technology*, vol. 5, 2016.

Anexo A - Figuras de Apoio

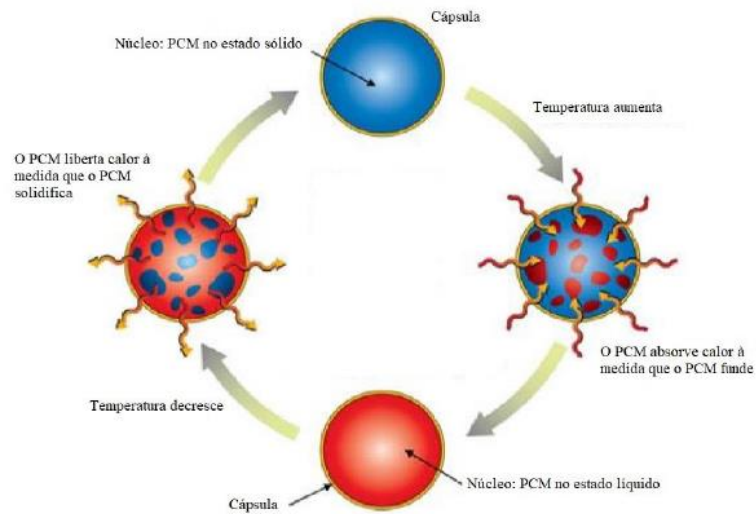


Figura A.1 - Esquema de fusão e solidificação dentro das cápsulas [25].

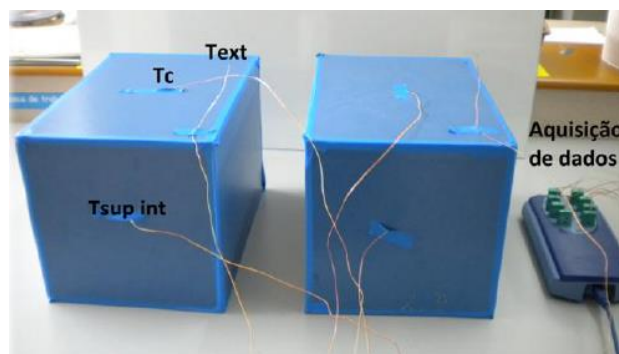


Figura A.2 - Esquema dos termopares usados nos testes dos perfis de temperatura em Bessa [42].

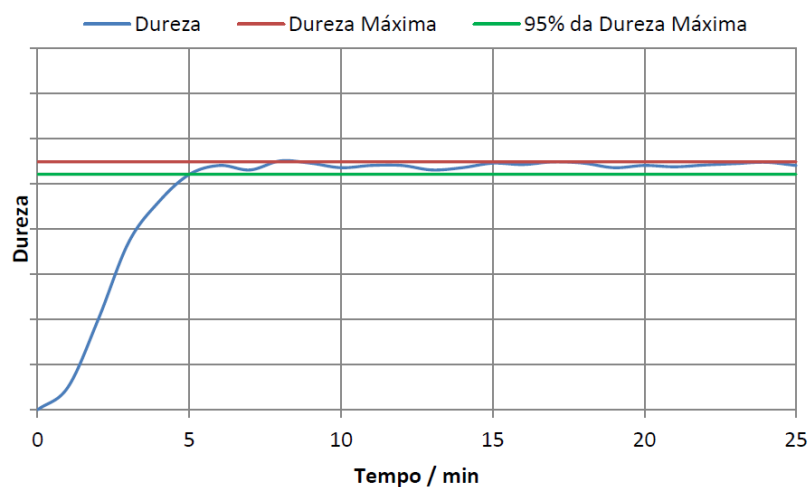


Figura A.3 - Exemplo do perfil de dureza em função do tempo obtido durante um ensaio conduzido no aparelho Werzalit [42].



Figura A.4 - Instrumentos usados no ensaio de resistência ao vapor de água [50].

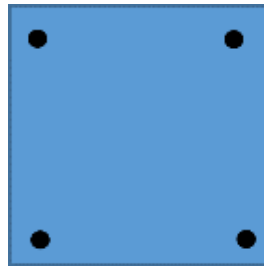


Figura A.5 - Posições no provete dos quatro pontos standard para o ensaio de resistência à imersão em água em ebulição [50].



Figura A.6 - Paquímetro e peso utilizados no ensaio de estabilidade dimensional a elevada temperatura [50].



Figura A.7 - Estrutura metálica (à esquerda) e copo metálico e pano (à direita) utilizados, respectivamente, nos ensaios de resistência ao calor seco e resistência ao calor húmido [50].

Anexo B - Tabela de Apoio

Tabela B.1 - Programa de temperaturas usados nos testes dos perfis de temperatura em Bessa [42].

Etapa	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Duração Total
$T_{\text{definida}} / ^\circ\text{C}$	10	25	35	10	25	35	10	25	35	10	
Duração / min	15	30	45	60	30	30	45	30	30	30	

Apêndice A - Figuras Adicionais

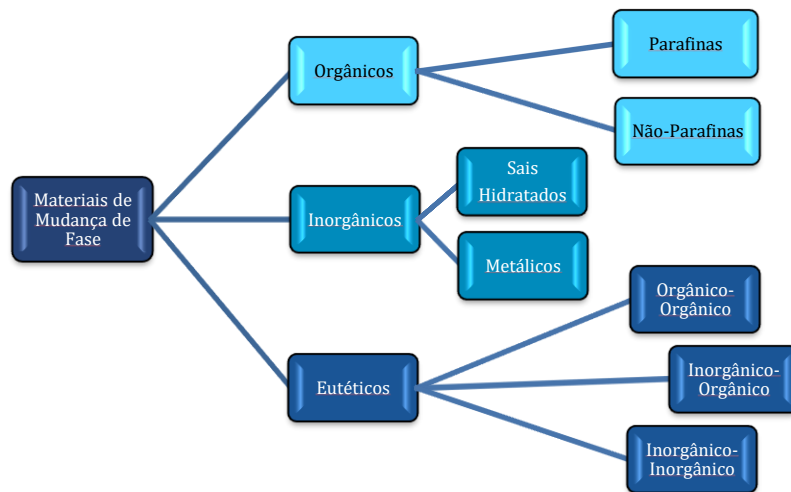


Figura A.8 - Categorias dos PCM.



Figura A.9 - Provetes cortados nas direções longitudinal do papel kraft (superior) e transversal do papel kraft (inferior).



Figura A.10 - Separação de fase observada no caso do Mikrathermic C28 (wet cake).

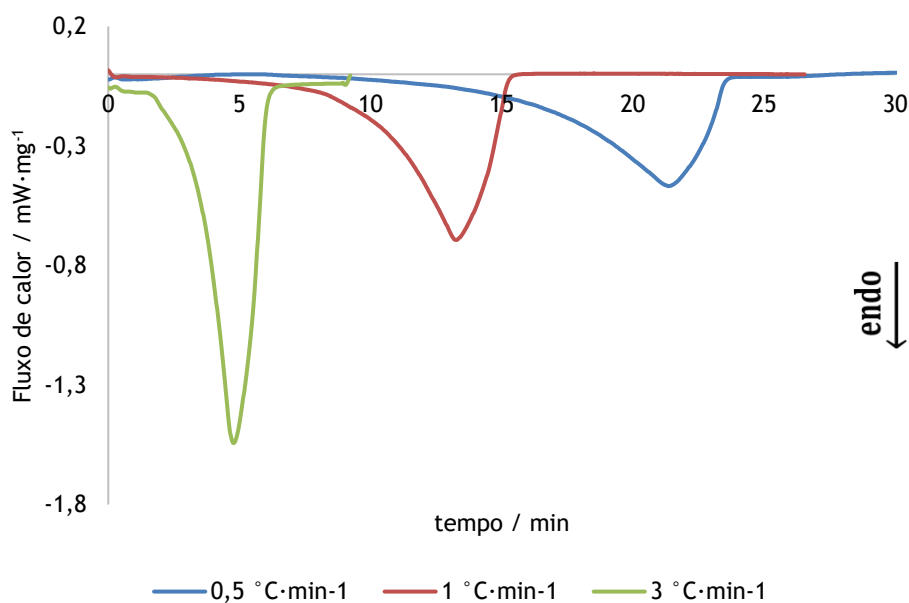


Figura A.11 - Fluxo de calor em função do tempo para os ensaios de comparação de 0,5, 1 e 3 °C·min⁻¹.

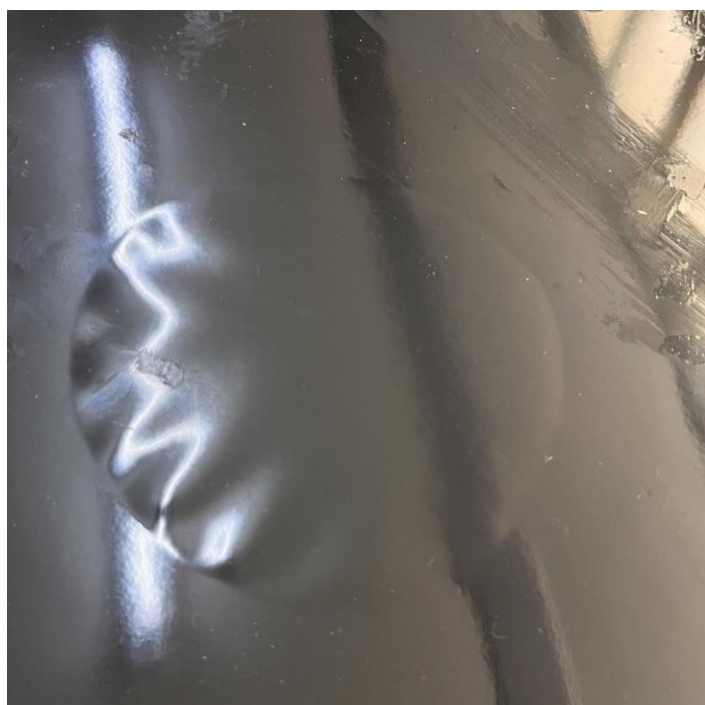


Figura A.12 - Bolha formada durante o ensaio de resistência ao calor seco para o laminado com 3 % (m/m) de PCM microencapsulados.



Figura A.13 - Camada interna da bolha formada entre a primeira folha de papel kraft e o papel decorativo durante o ensaio de resistência ao calor seco para o laminado com 3 % (m/m) de PCM microencapsulados.

Nota: No primeiro ensaio de resistência ao calor seco para o laminado com 3 % (m/m) de PCM microencapsulados, não foi possível tirar a foto da bolha formada, somente da camada interna da bolha formada (Figura A.13). De forma a ilustrar melhor a bolha formada, realizou-se o ensaio de resistência ao calor seco novamente (Figura A.12).

Apêndice B - Gráficos Adicionais dos Ensaios para o Laminado com 3 % (m/m) de PCM

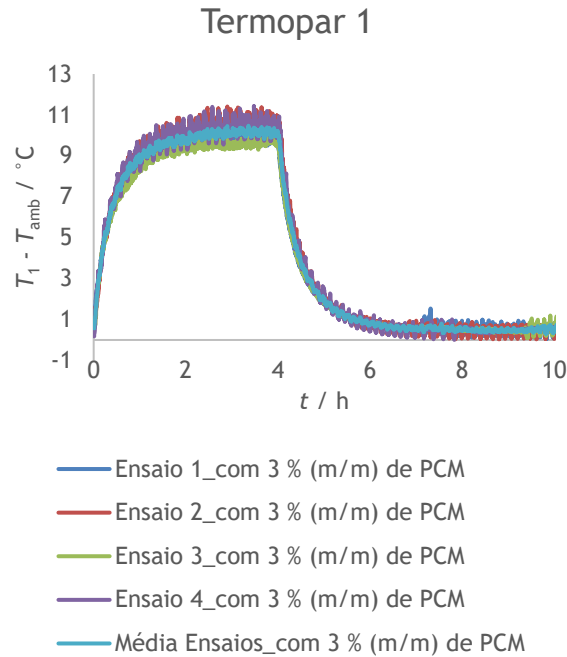
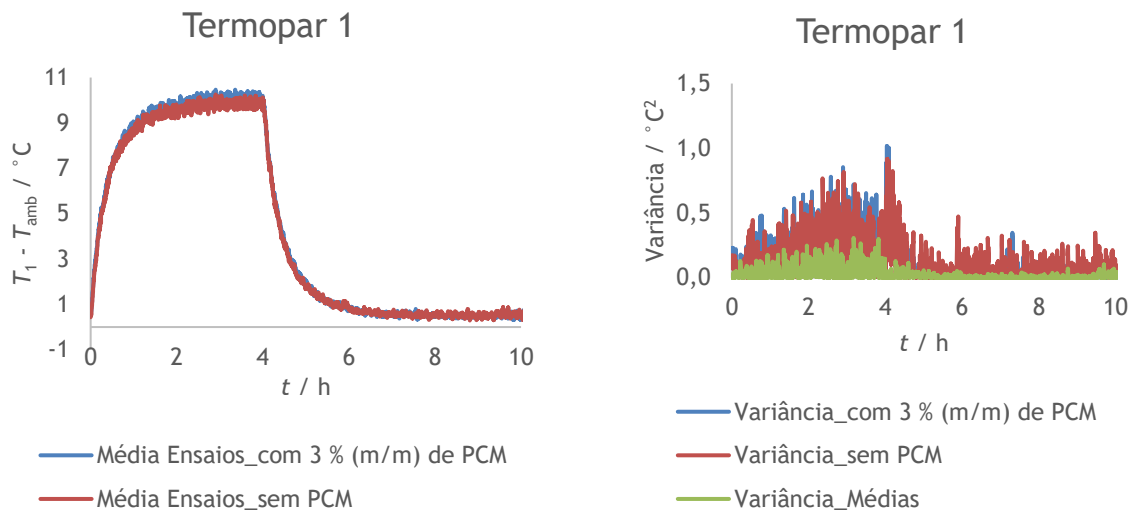


Figura B.1 - Perfis da temperatura (T_1) do termopar 1 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para o laminado com 3 % (m/m) de PCM.



(a)

(b)

Figura B.2 - Perfis representativos (termopar 1 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_1 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 3 % (m/m) de PCM e sem PCM.

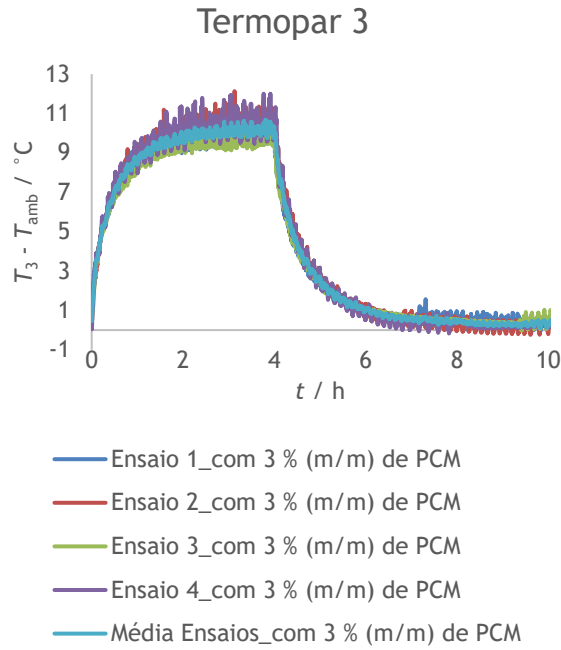


Figura B.3 - Perfis da temperatura (T_3) do termopar 3 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para o laminado com 3 % (m/m) de PCM.

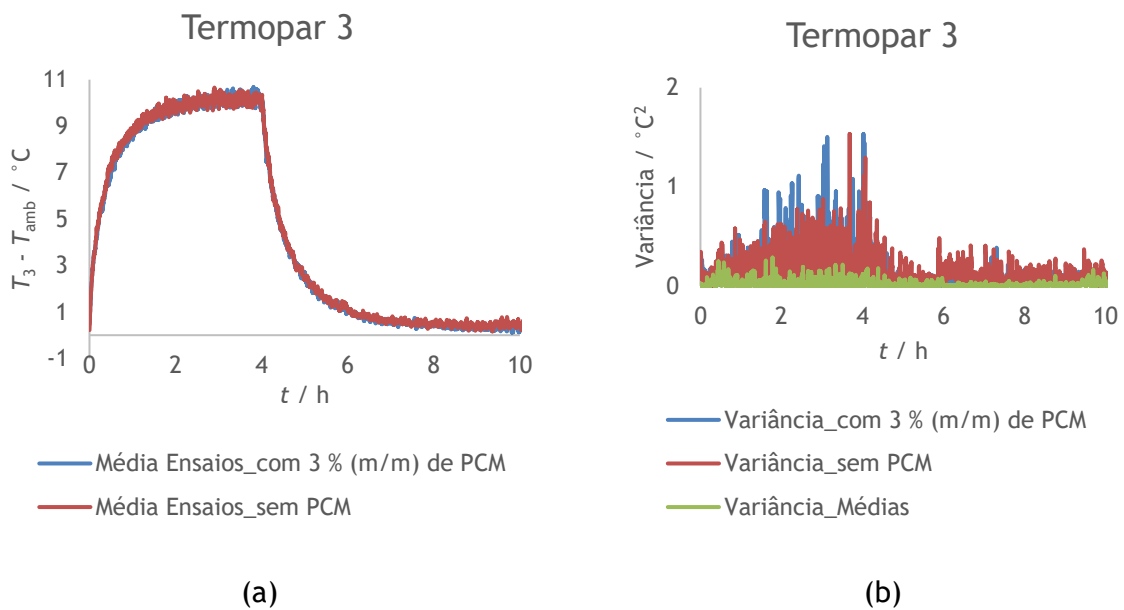


Figura B.4 - Perfis representativos (termopar 3 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_3 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 3 % (m/m) de PCM e sem PCM.

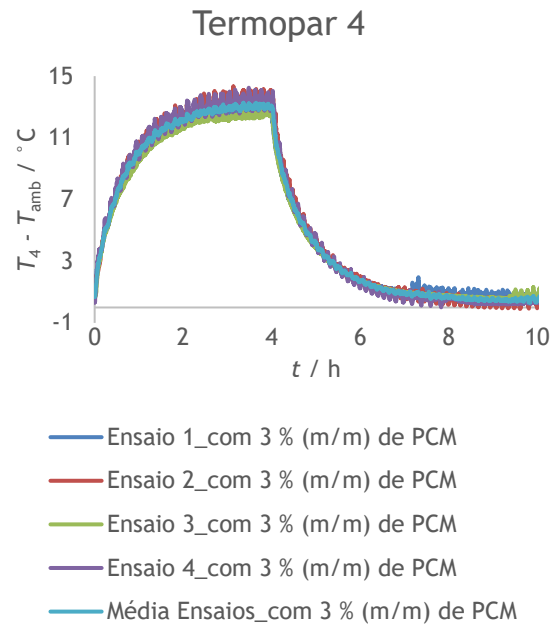


Figura B.5 - Perfis da temperatura (T_4) do termopar 4 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para o laminado com 3 % (m/m) de PCM.

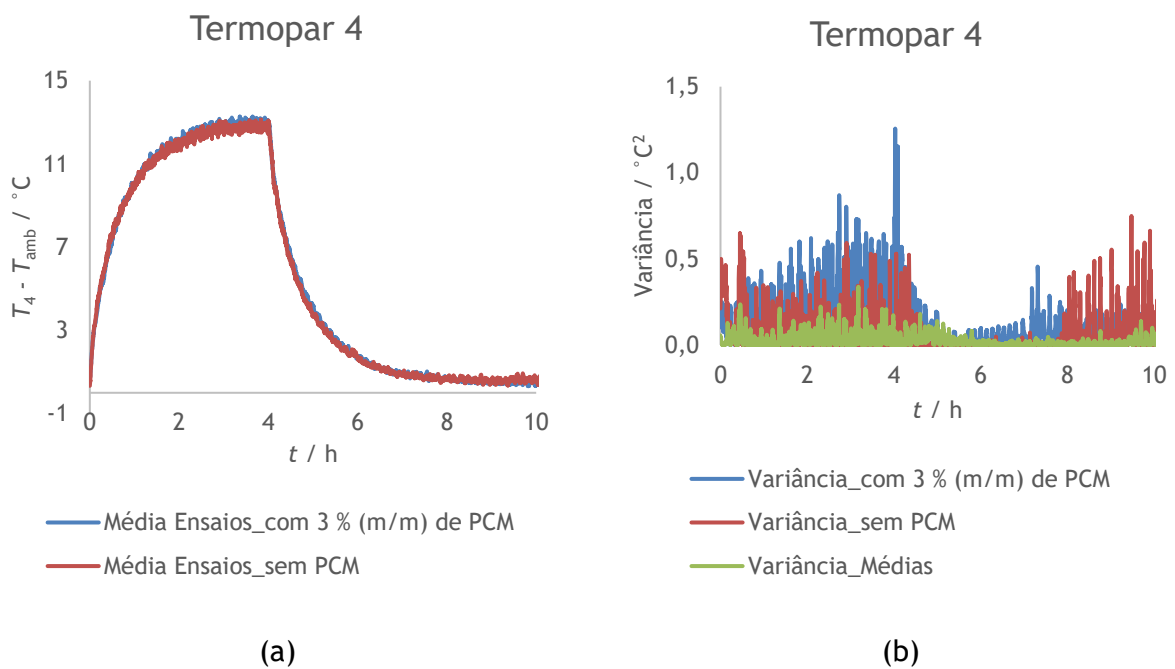


Figura B.6 - Perfis representativos (termopar 4 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_4 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 3 % (m/m) de PCM e sem PCM.

Apêndice C - Gráficos Adicionais dos Ensaios para o Laminado com 8 % (m/m) de PCM

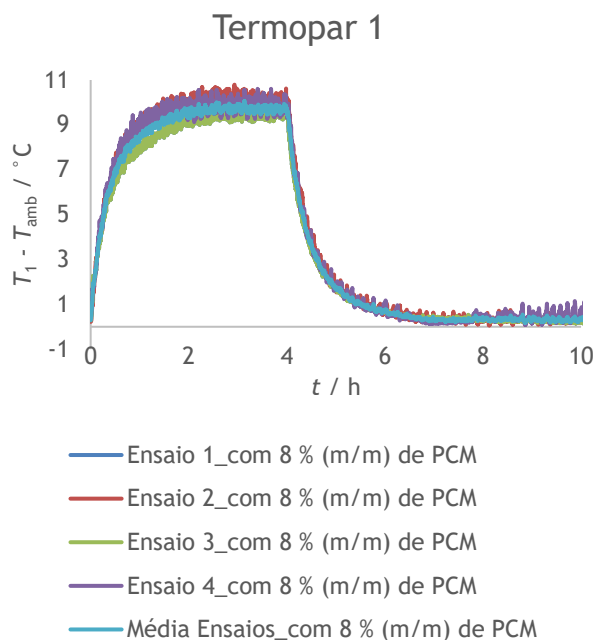
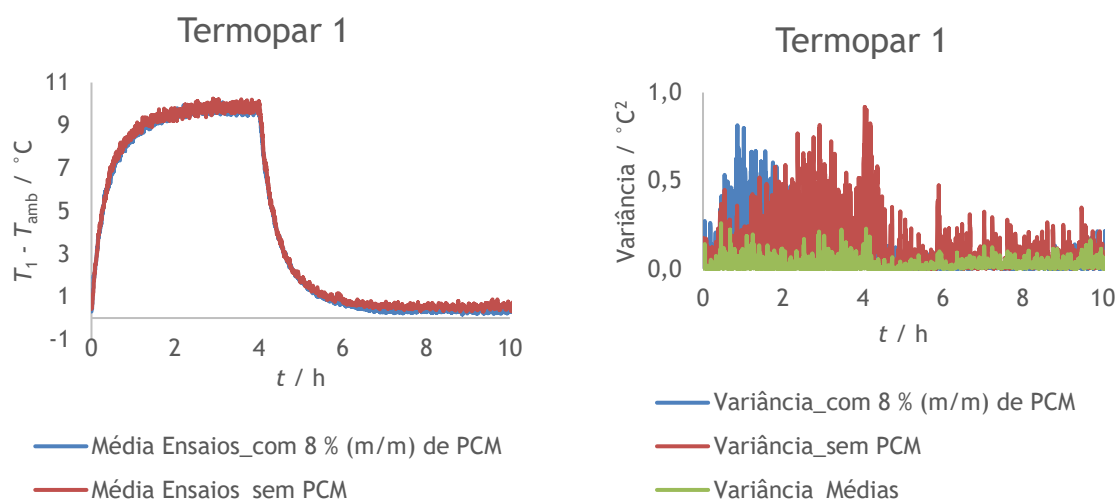


Figura C.1 - Perfis da temperatura (T_1) do termopar 1 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para o laminado com 8 % (m/m) de PCM.



(a)

(b)

Figura C.2 - Perfis representativos (termopar 1 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_1 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 8 % (m/m) de PCM e sem PCM.

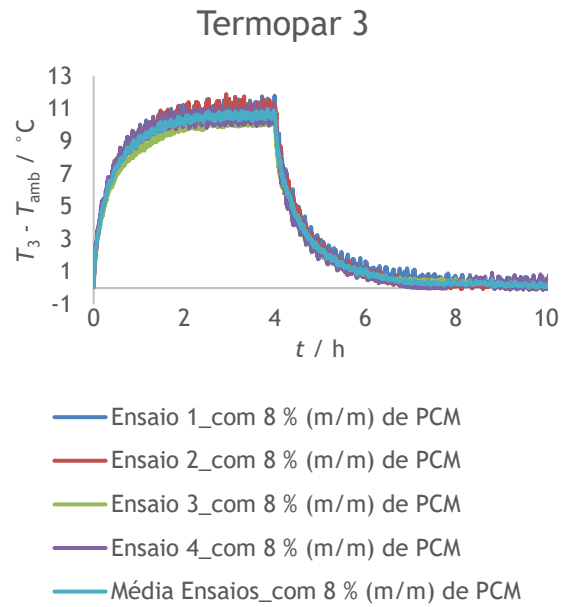


Figura C.3 - Perfis da temperatura (T_3) do termopar 3 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para o laminado com 8 % (m/m) de PCM.

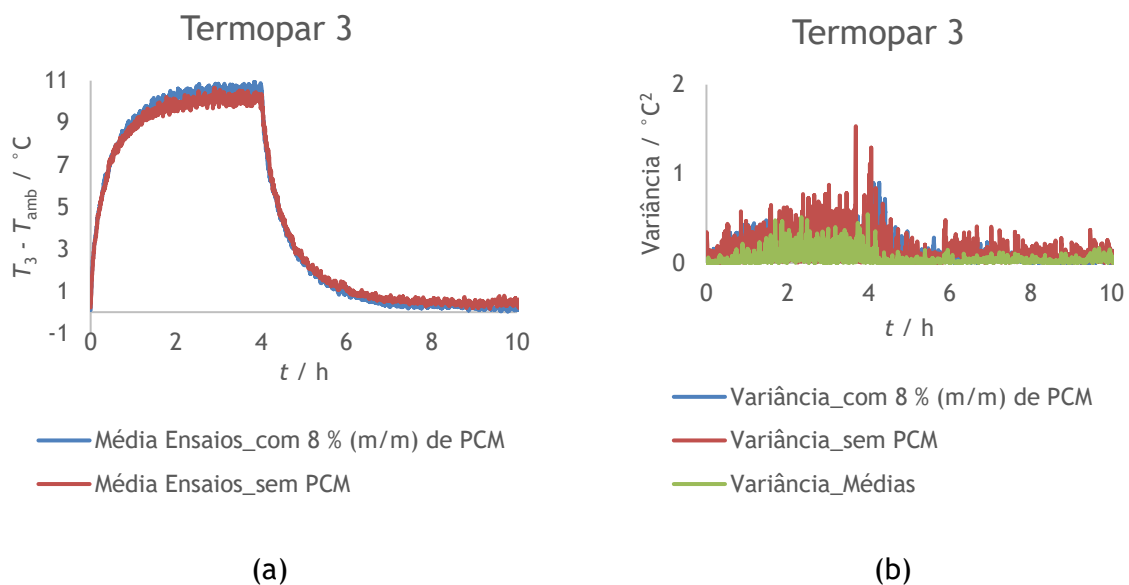


Figura C.4 - Perfis representativos (termopar 3 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_3 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 8 % (m/m) de PCM e sem PCM.

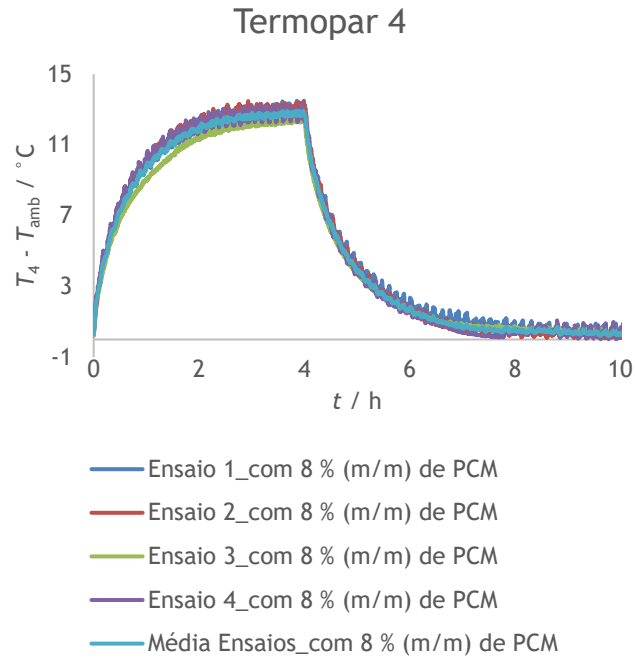


Figura C.5 - Perfis da temperatura (T_4) do termopar 4 (Figura 8.b) subtraída da temperatura ambiente (T_{amb}) em função do tempo (t) para o laminado com 8 % (m/m) de PCM.

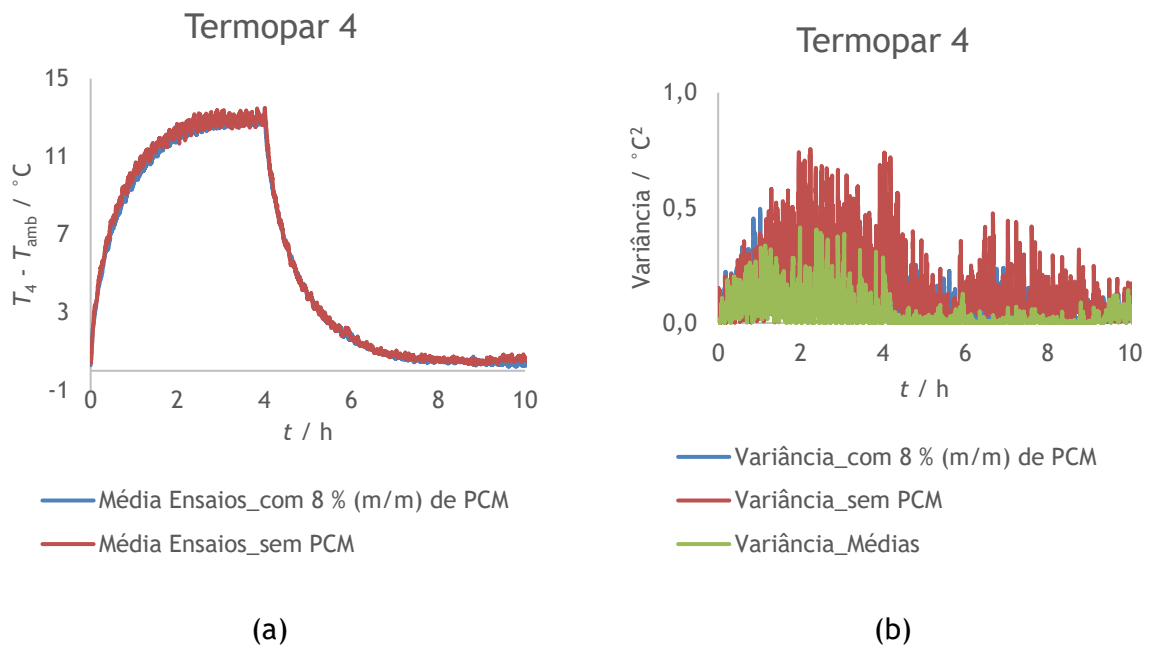


Figura C.6 - Perfis representativos (termopar 4 (Figura 8.b)) de temperatura ($T_4 - T_{amb}$) (a) e variância (b) em função do tempo (t) para os laminados com 8 % (m/m) de PCM e sem PCM.