

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Roadmap e sua validação para materiais lightweight e bio nos interiores automóveis

Tese de Mestrado

de

Tiago Miguel Teixeira da Costa Marinho

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

TMG Automotive - Tecidos plastificados e outros revestimentos para a indústria automóvel, S. A.



Orientador na FEUP: Doutor Adélio Mendes

Orientador na TMG Automotive: Eng. Luís Filipe Silva



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2014

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer ao meu orientador na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, o Doutor Adélio Mendes, pelo apoio e confiança que depositou em mim para a realização desta dissertação.

Quero também agradecer à Engenheira Elizabete Pinho, diretora do departamento de Investigação, Desenvolvimento e Inovação da TMG Automotive, pela oportunidade de realizar o estágio na empresa.

Ao Engenheiro Luís Silva, meu orientador na TMG Automotive, pela compreensão, ajuda, ensinamento e dedicação demonstrada durante todo o desenvolvimento do meu trabalho, tendo sido fundamental a sua perceção prática e intuitiva sobre o mesmo.

De igual modo, quero agradecer ao Doutor César Águia, por todo o acompanhamento, dedicação, disponibilidade, ritmo de trabalho e conhecimento transmitido, tendo sido sem dúvida um dos principais responsáveis pelo avanço positivo deste trabalho, isto porque “o caminho faz-se caminhando”!

Ao Tiago Maia, *designer* da TMG Automotive, pela ajuda, acompanhamento, disponibilidade e visão estética necessária para o desenvolvimento do trabalho, sendo um dos principais responsáveis pelo rumo escolhido para o trabalho realizado.

Aos três, para além do já referido, agradeço sobretudo a amizade.

Ao Sr. Albino, D^a. Fátima, D^a. Julieta, Diana, Dr.^a Glória, José Luís Lamego, Engenheira Alexandrina, Engenheiro Valério, Engenheiro Eurico, Engenheira Carolina, João Pedro, Engenheira Irene, Engenheira Isabel, Sr. Jorge, D^a. Glória, Sara, Mariza e a muitos funcionários da TMG Automotive pela simpatia, ajuda, acompanhamento, atenção, paciência e conselhos que me deram ao longo do meu estágio na empresa.

Aos meus amigos Bruno e Mafalda, pela amizade e companhia ao longo destes 5 meses.

Aos meus amigos Rui Francisco, Tiago Cunha, Marta Ferreira, Luís Cláudio, Guilherme Almeida, João Luís Soares, Filipe Pinto, Ricardo, Miguel Moreira, Maria Urânia, Alexandra Antunes, Diana Lira, Teresa Moreira e Joana Araújo pelo apoio que sempre me deram, e essencialmente pela sua amizade ao longo dos anos de curso e no decorrer desta última e importante etapa.

Agradeço particularmente aos meus Pais, António Marinho e Helena Costa, por serem uns Pais dedicados, carinhosos e compreensivos, e por sempre me terem ajudado em todas as etapas da minha vida. Aos dois um especial e sentido, obrigado por tudo.

A todos, um GRANDE Muito Obrigado!

Resumo

O desenvolvimento de materiais com componentes de origem biológica, sempre foi um objetivo comum a várias empresas da indústria automóvel. As vantagens da incorporação de cargas ou reforços de origem biológica nos materiais produzidos é de extrema importância, pois permite não só torná-los esteticamente mais ecológicos, como possibilita a redução de emissões poluentes. A otimização de propriedades como a redução de peso, retardância à chama ou teor em biomateriais são também procuradas.

A presente dissertação teve como objetivo desenvolver um conjunto de soluções para os produtos da empresa TMG Automotive, onde a incorporação de cortiça e fibras naturais permitia direcionar os produtos da empresa para as tendências ecológicas do setor.

A pesquisa de informação sobre diferentes matérias-primas, fornecedores e contacto com estes, representou a etapa inicial do trabalho. Esta foi fundamental para o desenvolvimento do mesmo, visto que a disponibilidade imediata de cortiça permitiu um rápido início das experiências de produção de artigos e de testes aos mesmos.

A inclusão de diferentes granulometrias, quer na camada superficial - PVC compacto, quer na camada intermédia - PVC espuma, foi bastante estudada. Foi possível criar artigos que apresentam as propriedades desejadas. Contudo, verificou-se a existência de problemas como a presença de ar na camada superficial do artigo, com potencialidade para diminuir o desempenho dos produtos desenvolvidos.

Do trabalho desenvolvido com fibras naturais foi possível criar um dos artigos propostos. Usaram-se 3 tipos de fibras diferentes (kenaf, linho e juta) para incorporar num termoplástico por extrusão, e testaram-se os artigos produzidos. Observou-se que não ocorriam melhorias significativas em termos de propriedades mecânicas, contudo a presença das fibras também não prejudicava estas propriedades.

Palavras Chave (Tema):

Cortiça, Fibras Naturais, PVC, PUR, TPO.

Abstract

The development of materials with components from biological origin, has been a common goal for several companies in the automotive industry. The advantages of the incorporation of this type of biological charges or reinforcement in the produced materials has a big importance, because this allows the materials not only, to be esthetically ecologic, but also it enhance the reduction of pollutant emissions. The optimization of some properties such as lightweight, mechanical resistance, flame retardant and bio content are also pursued.

The present dissertation had the purpose to develop a group of solutions for TMG Automotive products, where the incorporation of cork and natural fibers allowed them to follow the ecologic tendencies of the sector.

The research for information about different raw materials, suppliers and the contact with them, represents the first steps of the work. These were fundamental for all the development of the remaining work, due to the prompt availability of cork, allowing the fast initiation of the experiments and tests.

The inclusion of different particle sizes, either in the surface layer - compact PVC, or in the intermediate layer - foam PVC, was well studied. It was possible to create products which show the desired properties. However, there were problems related with the process, such as the presence of air in the surface layer of the product, which can create complications to the products performance.

Regarding to the work developed for the natural fibers, it was possible to explore one of the products suggested. It was used 3 different types of fibers (kenaf, flax and jute) to incorporate by extrusion in a thermoplastic, and the produced products were all tested. There was the evidence that the inclusion of the fibers did not improved the mechanical properties of the material, but they also did not contributed to poor ones.

Keywords (Subject):

Cork, natural fibers, PVC, PUR, TPO.

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.

Assinar e datar

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	3
1.4	Organização da Tese	3
2	Estado da Arte	4
2.1	Materiais de origem biológica selecionados.....	4
2.1.1	Fibras Naturais.....	4
2.1.2	Cortiça	6
2.1.3	Degradação térmica e por radiação ultravioleta das fibras naturais e da cortiça.....	10
2.2	Compósitos de materiais de origem biológica	11
2.2.1	<i>Benchmarking</i> para compósitos com materiais bio - indústria automóvel	12
2.2.2	Matrizes de compósitos	14
2.2.3	Principais compósitos reforçados com fibras naturais e propriedades mecânicas dos mesmos ¹⁴	
3	Materiais e métodos	17
3.1	Incorporação de cortiça em processos TMG	19
3.1.1	PVC - Recobrimento	19
3.1.2	Poliuretano Reticulado (PUR) - Recobrimento	20
3.1.3	TPO - extrusão.....	20
3.2	Testes de processabilidade	21
3.2.1	Molhamento	21
3.2.2	Sedimentação/flutuação.....	21
3.2.3	Massa volúmica	21
3.2.4	Pesos	21
3.2.5	Determinação da curva de viscosidade	22
3.2.6	Combustibilidade.....	22
3.2.7	Microscopia.....	22

3.2.8	Variação de massa	22
3.2.9	Abrasão	23
3.2.10	Flexões Baliflex	23
3.2.11	Solidez à luz	23
3.2.12	Análise termogravimétrica - <i>Thermogravimetric Analysis</i> (TGA)	23
3.2.13	Refletância Difusa	24
3.2.14	Transmitância	24
3.2.15	Análise Mecânica Dinâmica - <i>Dynamic Mechanical Analysis</i> (DMA)	24
3.2.16	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	25
3.2.17	Teste de “Rasgado”	25
3.2.18	Ensaio de Tração	25
4	Resultados e Discussão.....	26
4.1	Cortiça	26
4.1.1	Estudo da matéria-prima (“Etapa 1”)	26
4.1.2	Incorporação da cortiça nos artigos TMG Automotive (“Etapa 2”)	31
4.2	Fibras naturais.....	38
4.2.1	Estudo da matéria-prima (“Etapa 1”)	39
4.2.2	Incorporação das fibras naturais num termoplástico (TPE).....	40
5	Conclusões	45
5.1	Objetivos Realizados	46
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	46
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	47
6	Referências	48
Anexo 1	Imagens de microscopia eletrônica de varrimento a células de cortiça.....	50
Anexo 2	Imagens e gráficos complementares.....	52
Anexo 3	Planeamento de experiências	70

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Classificação de fibras naturais e sintéticas (Adaptado [6])</i>	4
<i>Figura 2 - Ultra-estrutura da parede celular da cortiça segundo Von Hohnel (esquerda). Microfotografia da parede celular da cortiça em microscopia eletrónica de transmissão (direita) (Adaptado [11])</i>	7
<i>Figura 3 - Variação da massa de cortiça (Razão da massa num dado instante, M, pela massa inicial M_0) com a temperatura, para duas velocidades de aquecimento: $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (---) e $300\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (—)[11]</i>	9
<i>Figura 4 - Mecanismo de oxidação induzida por luz e/ou calor[14]</i>	10
<i>Figura 5 - Gráfico energia absorvida versus comprimento de onda para vários tipos de polímeros, e o espectro solar (adaptado [15, 16])</i>	11
<i>Figura 6 - Esquema simplificado das fases presentes num compósito (Adaptado [17])</i>	11
<i>Figura 7 - Classificação de compósitos (Adaptado [17])</i>	12
<i>Figura 8 - a) Artigo Corkshell™ produzido pela empresa Schoeller®, tendo este cortiça na camada superficial; b) artigo observado através de microscopia ótica (adaptado [20])</i>	13
<i>Figura 9 - Estudo da percentagem de fibra de Kenaf como fase de reforço (PLLA/Kenaf) para obtenção das melhores propriedades mecânicas [18]</i>	14
<i>Figura 10 - Esquema generalizado de produção de pelgon com cortiça</i>	19
<i>Figura 11 - Esquema generalizado de produção de um artigo de PUR com cortiça</i>	20
<i>Figura 12 - Esquema generalizado de produção de um artigo de TPO com fibras</i>	20
<i>Figura 13 - Teste de variação de massa a $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 min para diferentes granulometrias de cortiça (simulação de processo de produção de filme de PVC)</i>	27
<i>Figura 14 - Teste de variação de massa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h para diferentes granulometrias de cortiça (simulação de processo de secagem na TMG)</i>	27
<i>Figura 15 - Ensaio de TGA para as diferentes granulometrias de cortiça, disponíveis na TMG Automotive</i>	28
<i>Figura 16 - Teste de molhamento para granulometria de Cortiça 3 (diâmetro máximo de 0,15 mm). a) Cortiça 3 em água; b) Cortiça 3 em plastificante; c) Cortiça 3 em Solvente</i>	29
<i>Figura 17 - Massas volúmicas determinadas para três granulometrias diferentes. Comparação com massa volúmica do solvente (---) e massa volúmica de plastificante (---) (as linhas entre os pontos foram adicionadas para facilitar a leitura)</i>	30
<i>Figura 18 - Ensaio de refletância difusa a um filme de cortiça (8260), antes e depois de um ciclo (69 h) de solidez à luz</i>	31

<i>Figura 19 - Amostras de artigos pelgon com cortiça incorporada na camada superficial (PVC compacta). Diferentes cores e diferentes granulometrias</i>	<i>34</i>
<i>Figura 20 - Massa volúmica de artigos pelgon com cortiça apenas na camada superficial (PVC compacto), para duas cores diferentes, preto e cinzento pearlgrau</i>	<i>34</i>
<i>Figura 21 - Variação de massa volúmica de uma pasta de PVC com diferentes granulometrias e percentagens de cortiça.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 22 - Teste de combustibilidade para artigos pelgon, preto e pearlgrau, produzidos com diferentes percentagens e granulometrias de cortiça.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 23 - Ensaio de solidez à luz, 1 ciclo (69 h). a) referência artigos pelgon com e sem cortiça; b) artigos pelgon com e sem cortiça após 1 ciclo de UV</i>	<i>38</i>
<i>Figura 24 - Kenaf, juta e linho observadas ao microscópio.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 25 - Ensaio de TGA para diferentes fibras naturais</i>	<i>39</i>
<i>Figura 26 - Amostras observadas ao microscópio (amostras sem pigmento)</i>	<i>41</i>
<i>Figura 27 - Refletância e transmitância para as diferentes amostras de fibras naturais com LLDPE....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 28 - Análise de DMA para as amostras da Tabela 12</i>	<i>42</i>
<i>Figura 29 - Ensaio de “Rasgado” para as diferentes amostras de LLDPE com fibras naturais incorporadas.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 30 - Valores médios para Tensão máxima de deformação elástica, tensão máxima suportada e deformação para a teia relativos ao teste de tração - deformação aos filmes produzidos de LLDPE com as fibras incorporadas</i>	<i>43</i>
<i>Figura 31 - Valores médios para Tensão máxima de deformação elástica, tensão máxima suportada e deformação para a trama relativos ao teste de tração - deformação aos filmes produzidos de LLDPE com as fibras incorporadas</i>	<i>44</i>
<i>Figura 32 - Efeito do aquecimento ao ar, para uma temperatura de 300 °C e durante 1 hora, na estrutura celular da cortiça amadia. Imagens obtidas através de microscopia eletrónica de varrimento. As secções correspondem a: a) tangencial; b) não-tangencial; NA) não aquecidas; A) após aquecimento.[11].....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 33 - Efeito do aquecimento ao ar, para uma temperatura de 200 °C durante 30 minutos, na estrutura celular da cortiça virgem. Imagens obtidas através de microscopia eletrónica de varrimento. As secções correspondem a: NA) não aquecida; A) aquecida[11]</i>	<i>51</i>
<i>Figura 34 - Imagem de microscopia ótica, de um corte transversal a um artigo pelgon</i>	<i>52</i>
<i>Figura 35 - Etapa de lacagem par o artigo pelgon.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 36 - Teste de molhamento para granulometria de Cortiça 5 (diâmetro máximo de 0,60 mm). a) Cortiça 5 em água; b) Cortiça 5 em plastificante; c) Cortiça 5 em Solvente.....</i>	<i>53</i>

Figura 37 - Teste de molhamento para granulometria de Cortiça 2 (diâmetro máximo de 0,080 mm). a) Cortiça 2 em água; b) Cortiça 2 em plastificante; c) Cortiça 2 em Solvente.....	53
Figura 38 - Teste de molhamento para granulometria de Cortiça 1 (diâmetro máximo de 0,063 mm). a) Cortiça 1 em água; b) Cortiça 1 em plastificante; c) Cortiça 1 em Solvente.....	54
Figura 39 - Libertação de bolhas de ar, durante o teste de molhamento e passadas 24 h do início do mesmo. Granulometria Cortiça 1.....	54
Figura 40 - Teste de sedimentação para diferentes pastas. a) 2PLDB (PVC compacto) com 1 % Cortiça 1; b) 2FAAF (PVC espuma) com 1 % Cortiça 1; c) 2PLDB com pigmentação preta e 1 % Cortiça 3; d) 2PLDB com 4 % Cortiça 3; e) 2PLDB com pigmentação cinzenta e 1 % Cortiça 3	55
Figura 41 - Viscosidades de diferentes percentagens e granulometrias em pastas de PVC compacto ...	55
Figura 42 - Viscosidades de diferentes percentagens e granulometrias em pastas de PVC espuma	56
Figura 43 - Imagens obtidas através do microscópico disponível na TMG Automotive, dos artigos pelgon produzidos com e sem cortiça: a) artigo de cor pearlgrau; b) artigo de cor Preta	56
Figura 44 - Massa volúmica de diferentes filmes de PVC compacto, contendo diferentes percentagens de cortiça	58
Figura 45 - Massa volúmica de diferentes filmes de PVC espuma, contendo diferentes percentagens de cortiça e diferentes granulometrias	58
Figura 46 - Massa volúmica de artigos pelgon com cortiça ou na camada superficial (PVC compacto), ou na camada intermédia (PVC espuma).....	59
Figura 47 - Teste de combustibilidade para a camada de PVC compacto. Comparação com filme de cortiça	61
Figura 48 - Teste de combustibilidade para a camada de PVC espuma	61
Figura 49 - Ensaio de solidez à luz, 1 ciclo (69 h). a) Referência filme de cortiça; b) Filme de cortiça após ciclo de UV; c) Artigos pelgon com e sem cortiça após 1 ciclo de UV; d) Referência artigos pelgon	62
Figura 50 - Amostras com 1 % de Cortiça 3 no PVC compacto: a) teste abrasão 20000 ciclos; b) teste abrasão 40000 ciclos; c) teste abrasão 60000; d) teste abrasão 60000; e) teste flexão Baliflex	62
Figura 51 - Amostras com 0,5% de Cortiça 3 + 0,5% Cortiça 4 no PVC compacto: a) teste abrasão 20000 ciclos; b) teste abrasão 40000 ciclos; c) teste abrasão 60000; d) teste abrasão 60000; e) teste flexão Baliflex	63
Figura 52 - Artigo de PUR com pigmentação preta e com 1 % de Cortiça 3 incorporada.....	63
Figura 53 - Artigo de PUR com pigmentação azul St. Germain e com 1 % de Cortiça 3 incorporada.....	64
Figura 54 - Imagens de microscópio de filmes de LLDPE com fibras naturais, produzido por extrusão .	65
Figura 55 - Transmitância realizada a filmes de LLDPE com diferentes fibras naturais incorporadas ..	65

Figura 56 - Refletância realizada a filmes de LLDPE com diferentes fibras naturais incorporadas..... 66

Figura 57 - Ensaio de DSC realizado a um filme de LLDPE 66

Figura 58 - Ensaio de DSC realizado a um filme de LLDPE com fibras de Kenaf incorporadas 67

Figura 59 - Ensaio de tração para a teia do filme de LLDPE com fibras naturais incorporadas..... 67

Figura 60 - Ensaio de tração para a trama do filme de LLDPE com fibras naturais incorporadas 68

Figura 61 - Amostras de filme produzido por extrusão, composto por TPO com fibras de linho incorporadas..... 69

Figura 62 - Planeamento de experiências desenvolvido durante o estágio curricular 70

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Principais vantagens e desvantagens das fibras naturais (adaptado [6, 8, 9])</i>	5
<i>Tabela 2 - Propriedades mecânicas das principais fibras naturais, com comparação com uma fibra sintética, a fibra de vidro (adaptado [9])</i>	6
<i>Tabela 3 - Composição química da cortiça e percentagem em peso seco dos diferentes constituintes. Comparação entre cortiça virgem e amadia. Entre parêntesis o desvio-padrão. [11]</i>	7
<i>Tabela 4 - Vantagens do uso da cortiça para diversas aplicações[12]</i>	8
<i>Tabela 5 - Lista de diferentes aplicações para compósitos reforçados com fibras naturais, presentes na indústria automóvel</i>	13
<i>Tabela 6 - Matrizes mais usadas para produção de compósitos com fibras naturais como fase de reforço (adaptado [2, 9, 21])</i>	14
<i>Tabela 7 - Propriedades mecânicas e físicas de algumas matrizes usadas na indústria automóvel (adaptado [9, 21-23])</i>	14
<i>Tabela 8 - Composição e propriedades mecânicas de diferentes compósitos (adaptado [9, 21, 24])</i>	15
<i>Tabela 9 - Mapa de experiências para as fibras naturais</i>	17
<i>Tabela 10 - Mapa de experiências para a cortiça</i>	18
<i>Tabela 11 - Granulometrias disponíveis na TMG Automotive</i>	18
<i>Tabela 12 - Amostras produzidas por extrusão de LLDPE com diferentes fibras naturais e avaliação do processo por escala: 1 (Muito Mau); 1 -2 (Mau); 2 - 3 (Razoável); 3 - 4 (Bom); 4 - 5 (Muito Bom); 5 (Excelente)</i>	40
<i>Tabela 13 - Receita de artigos pelgon produzidos para a vertente Funcional</i>	57
<i>Tabela 14 - Receita de artigos pelgon produzidos para a vertente Estética</i>	57
<i>Tabela 15 - Aplicação de diferentes percentagens mássicas de fibras naturais, numa receita de TPO, e avaliação do processo por escala: 1 (Muito Mau); 1 -2 (Mau); 2 - 3 (Razoável); 3 - 4 (Bom); 4 - 5 (Muito Bom); 5 (Excelente)</i>	68

Notação e Glossário

σ	Tensão	MPa
F	Força	N
A	Área	m ²
ε	Extensão	%
l	Comprimento	m
ρ	Massa Volúmica	kg·m ⁻³
m	Massa	kg
V	Volume	L

Lista de Siglas

PIB	Produto Interno Bruto
UE	União Europeia
VAB	Valor Acrescentado Buto
DVP	Design Verification and Planning
D-FMEA	Design Failure Mode and Effects Analysis
P-FMEA	Process Failure Mode and Effects Analysis
TMG	Têxtil Manuel Gonçalves SA
I&D	Investigação e Desenvolvimento
OEM	Original Equipment Manufacturer
SPE	Sociedade de Produção de energia elétrica e calor
EATS	European Automotive Trim Suppliers Association
PLA	Polylactic Acid
HDT	Heat Distortion Temperature
UV	Ultra Violeta
TPE	Termoplástico Elastómero (<i>Thermoplastic Elastomer</i>)
TPO	Termoplástico Poliolefina (<i>Thermoplastic Poliolefin</i>)
PVC	Policloreto de Vinil
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PE	Polietileno
PLA	Polylactid acid
PLLA	Poly-L-Lactid acid
PUR	Poliuretano Reticulado
TPU	Poliuretano termoplástico (<i>Thermoplastic Polyurethane</i>)
HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
MEK	Methyl Ethyl Ketone

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente trabalho nasceu na TMG Automotive como resultado de um processo de vigilância tecnológica. Com base neste processo, a TMG Automotive identificou a necessidade de:

- Desenvolvimento de materiais com menor peso (“*lightweight materials*”);
- Incorporar “matérias-primas bio”, com o objetivo de criar um efeito visual e de toque percebido pelo cliente como mais amigas do ambiente.

A sustentabilidade ambiental é encarada pelo setor automóvel, como um objetivo crítico, materializado na redução das emissões de carbono, no aumento do uso de matérias-primas de fontes renováveis e no uso de materiais recicláveis em componentes automóveis [1].

A preocupação das construtoras automóveis (OEM’s) em otimizar aspetos como o uso de materiais leves (“*lightweight*”), que se traduz numa diminuição do consumo de combustível do automóvel e consequentemente na diminuição das emissões de CO₂, obriga ao desenvolvimento de novos produtos, tecnologias e processos[2]. Esta situação leva a que a indústria automóvel seja a segunda indústria mais inovadora da UE, e um dos setores que mais investe em I&D na Europa [3].

Segundo dados da UE e do Eurostat em 2002, a indústria automóvel gerou aproximadamente 120 000 milhões de euros de VAB (valor acrescentado bruto), criando emprego a cerca de dois milhões de pessoas. Contudo com o declínio da indústria nos anos de 2012 e 2013, foram observadas quebras na produção dos veículos [4], o que levou a despedimentos e a agravamentos na economia do sector.

Em Portugal, este sector representa 24 mil milhões de euros, ou seja 15 % do PIB, sendo a produção de veículos e dos seus componentes uma das principais fontes de exportações. Em 2008, 14,4 % dos produtos exportados por Portugal provinham deste mesmo setor [5].

A presente dissertação insere-se assim numa fase extremamente a montante do Canal de Inovação da empresa, onde a incerteza tecnológica e de mercado é elevada, tornando-se assim num problema aberto e onde inicialmente é necessário:

- 1ª Etapa - Visualizar as possíveis matérias-primas, produtos, processos e aplicações finais no interior automóvel, alinhados com a Estratégia de Marketing e em respeito com os objetivos pretendidos - consumado em *Roadmap* e *Design Verification and Planning (DVP)* preliminar de produto final;

- 2ª Etapa - Estudar as novas matérias-primas e atestando os pressupostos e objetivos subjacentes - consumado em *Design - Failure Mode and Effects Analysis (D-FMEA)*;
- 3ª Etapa - Desenvolvimento dos produtos e processos industriais - consumado em *Process - Failure Mode and Effects Analysis (P-FMEA)*.

Na presente dissertação procura-se:

- Desenvolver produtos que esteticamente e funcionalmente tenham um conceito mais ecológico;
- Desenvolver materiais com propriedades *lightweight* respeitando os requisitos necessários para os produtos finais;
- Aproveitar características da cortiça como a possível retardância à chama.

Desta forma, e após discussão interna com a empresa, foi decidido que as matérias-primas a usar seriam as fibras naturais e a cortiça, por parecerem responder aos requisitos de redução de emissões de CO₂ (*lightweight*) e serem (parcialmente) provenientes de fontes renováveis. Estas seriam introduzidas em materiais à base de policloreto de vinilo (PVC), poliuretano (PU) e/ou termoplástico elastómero (TPE) (ver *Roadmap* no capítulo 3).

Numa 1ª etapa, a literatura foi estudada para melhor perceber a composição, forças e fraquezas das fibras naturais e cortiça, bem como saber que tipo de produtos e processos são usados com estes. Na 2ª etapa, foram produzidos os primeiros semi-fabricados (produtos da TMG inacabados) para melhor perceber a interação destas novas matérias-primas com as habitualmente usadas na empresa. Com o conhecimento assim gerado, foram produzidos os primeiros produtos finais à escala laboratorial. Os documentos referidos e que correspondem ao *know-how* gerado (*Roadmap*, DVP, D-FMEA e P-FMEA), são documentos internos da TMG Automotive que estão a ser iniciados com base no conhecimento explícito na presente Dissertação.

1.2 Apresentação da Empresa

A TMG Automotive é parte integrante do grupo Têxtil Manuel Gonçalves SA, que foi fundada em 1937 por Manuel Gonçalves sob a designação de Fábrica de Fiação e Tecidos de S. Cosme do Vale, Famalicão. Em 1965 passa a Sociedade Anónima e em 2006 há uma reestruturação da empresa, divergindo em várias áreas independentes de negócio, agora designadas por TMG Yarn, TMG Fabrics, TMG Decor, TMG Fastrack, TMG Finishing e TMG Automotive. Dada a dimensão do grupo, a sua participação em outras atividades e empresas é notória, sendo que atualmente a TMG é detentora de participações na SPE (Sociedade de produção de energia elétrica e calor), HeliPortugal, Caves Transmontana, EFACEC, parceiro fundador do Millenium BCP e Lightning Bolt.

Em relação à TMG Automotive, esta está inserida no EATS (*European Automotive Trim Suppliers Association*), tendo uma cota bastante importante no mercado. A área de negócio é a produção de revestimentos para vários componentes da linha automóvel como painéis de instrumentos, painéis de portas, apoios de braços, coberturas de caixa de mudanças e travão de mão, entre outros. As matérias-primas base usadas nos seus produtos são o policloreto de vinilo (PVC), o termoplástico elastómero (TPE) e o poliuretano (PU). Entre estes produtos, as folhas flexíveis de PVC representam o principal volume de vendas. Os clientes da empresa são os chamados *First-Tier*, que produzem o produto final, e depois vendem às grandes produtoras de automóveis, designadas por OEM (*Original Equipment Manufacturer*), como a Daimler, a BMW, a Ford, entre outras. Desta forma a TMG Automotive é considerada *Second-Tier*, em termos de hierarquia de produção de peças automóveis.

1.3 Contributos do Trabalho

O desenvolvimento deste projeto tinha como objetivo ajudar a TMG Automotive a encontrar novos materiais para incorporar nos produtos atuais, e desta forma desenvolver produtos “ambientalmente mais sustentáveis”.

Este trabalho permitiu contactar com materiais até então desconhecidos pela empresa, como a cortiça e fibras naturais, bem como definir as primeiras regras de processamento destas e de avaliação de impacto ao nível da qualidade dos produtos finais.

Com esta Dissertação, e apresentado os produtos finais produzidos à base de cortiça (em PVC e PU) à BMW, vai ser aberto um projeto de investigação em parceria entre esta e a TMG Automotive.

1.4 Organização da Tese

A dissertação encontra-se organizada em 5 capítulos, nomeadamente:

- Introdução - Neste capítulo é apresentado o projeto e o enquadramento deste face ao problema proposto pela empresa, e ao qual se pretende encontrar uma solução. É também feita a apresentação da TMG Automotive;
- Estado da Arte - Ao longo do 2º capítulo é descrito todo o estado da arte, no que diz respeito a compósitos, fibras naturais e cortiça;
- Materiais e métodos - O capítulo 3 desenvolve todos os métodos e materiais, usados no desenvolvimento do trabalho experimental, incluindo métodos de produção e testes realizados;
- Resultados e Discussão - Apresenta-se aqui os resultados encontrados e discutem-se os mesmos;

2 Estado da Arte

2.1 Materiais de origem biológica selecionados

2.1.1 Fibras Naturais

Os compósitos reforçados por fibras naturais já são utilizados há algum tempo, havendo até a referência de que fibras lignocelulósicas são usadas como componente de reforço há mais de 3000 anos [6]. No setor automóvel, há uma extensa utilização de compósitos deste tipo para produção de componentes, como por exemplo painéis de portas, tabliers, compartimentos de armazenamento, encostos, partes de assentos, entre outros [6-9].

As fibras podem ser sintéticas ou naturais. Na Figura 1 apresenta-se as diferentes fibras existentes:

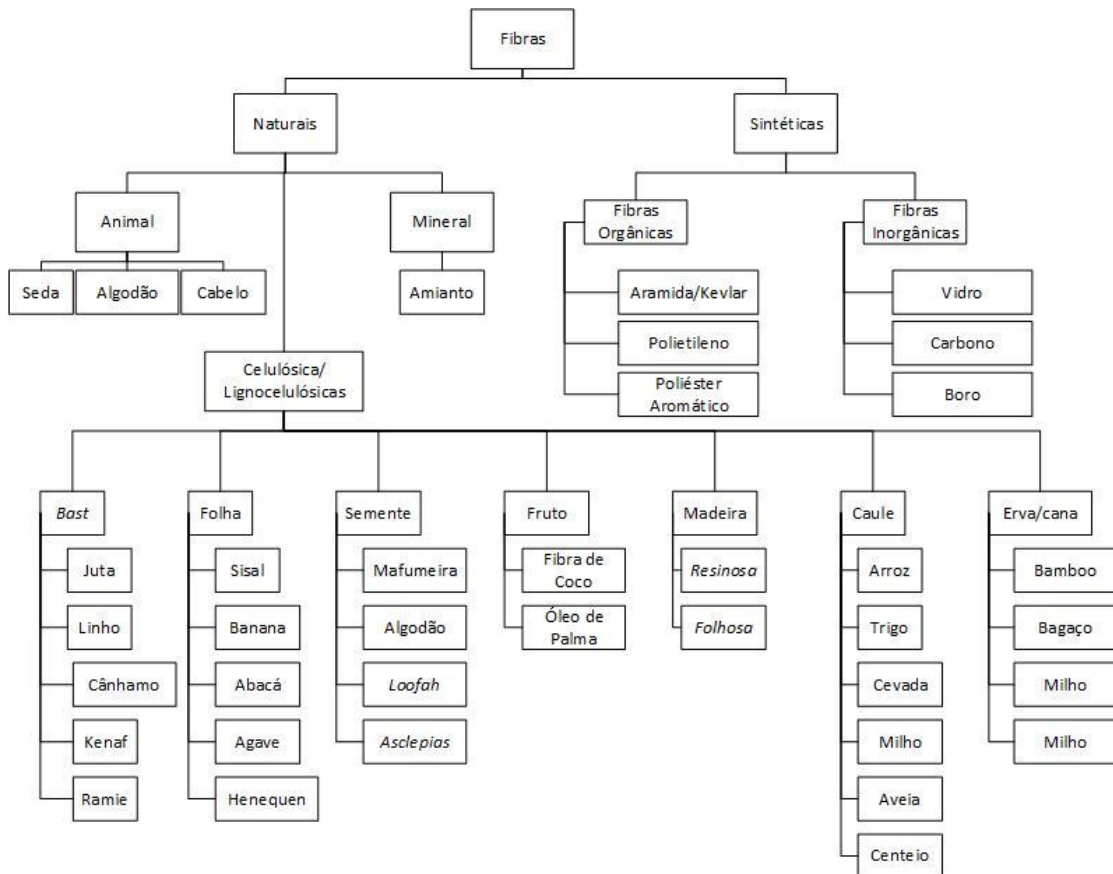


Figura 1 - Classificação de fibras naturais e sintéticas (Adaptado [6])

As fibras sintéticas são as mais usadas na indústria, visto que apresentam propriedades bastante vantajosas, como é o caso das fibras de vidro ou de carbono que têm propriedades mecânicas muito boas. Contudo existem algumas desvantagens no uso destes materiais, essencialmente devido ao elevado custo de alguns deles, como é o caso das fibras de carbono.

As principais vantagens em usar fibras naturais estão descritas na Tabela 1:

Tabela 1 - Principais vantagens e desvantagens das fibras naturais (adaptado [6, 8, 9])

Vantagens	Desvantagens
Baixo peso específico ($N \cdot m^{-3}$) levando a uma elevada força específica ($Pa \cdot (kg \cdot m^{-3})^{-1}$) e uma dureza maior do que a do vidro	Baixa robustez, especialmente em termos de força de impacto
Recursos renováveis. A sua produção requer pouca energia e baixa emissão de CO_2	Qualidade variável, influenciada essencialmente pelas condições meteorológicas ou outros fatores
Baixo investimento para a produção, com baixo custo, desenvolvendo a atividade agrícola	Baixa resistência à humidade o que leva a uma dilatação das fibras
Elevada resistência elétrica	Temperatura máxima de processamento restringida (aproximadamente $200\text{ }^{\circ}C$)
Boas propriedades térmicas e de insonorização	Baixa durabilidade
Biodegradáveis	Fraca resistência ao fogo

Para além das vantagens enunciadas, existem outras que carecem de maior explicação, dada a sua importância. Desta forma o facto de as fibras naturais não serem abrasivas é um aspeto muito vantajoso, essencialmente para o equipamento, durante o processo de mistura. Esta característica das fibras reduz os riscos de danificação do equipamento, o que se traduz numa menor necessidade de manutenção e desta forma uma redução de custos. Uma outra vantagem importante é o facto de as fibras naturais serem um recurso renovável, sendo necessária pouca energia para a sua produção. Em média, a energia necessária para a produção destas corresponde a metade da energia necessária para produzir fibras sintéticas [8, 10].

Por outro lado, o facto das fibras naturais possuírem uma fraca resistência à humidade, constitui uma desvantagem importante. O aumento de volume das fibras pela absorção de água, cria vazios na interface matriz - fase de reforço, originando fracas propriedades mecânicas, assim como redução da estabilidade dimensional do compósito. Uma outra desvantagem importante é a temperatura máxima de processamento. Esta nunca pode exceder os $200\text{ }^{\circ}C$, visto que acima dessa temperatura observa-se o início da degradação da fibra. Este fenómeno é designado por termo-oxidação das fibras. A foto-oxidação das fibras pela ação da radiação ultravioleta é também um problema, sendo o resultado desta reação, o amarelecimento das fibras. Os mecanismos de degradação por temperatura e por absorção de radiação ultravioleta serão descritos mais à frente.

Por fim, uma das principais, e mais documentadas desvantagens reside na natureza polar e nas características hidrofílicas das fibras lenhocelulósicas. Este aspeto, aliado às características apolares e hidrofóbicas da grande maioria dos termoplásticos usados na produção dos compósitos, leva a uma fraca adesão entre a fase de reforço e matriz, traduzindo-se em fracas propriedades mecânicas. [7, 10].

Da literatura, é possível obter as principais propriedades mecânicas de diferentes tipos de fibras. Deste modo é possível efetuar uma comparação entre os valores, e tirar algumas elações sobre as fibras com maior potencialidade para serem usadas em compósitos. Os valores são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Propriedades mecânicas das principais fibras naturais, com comparação com uma fibra sintética, a fibra de vidro (adaptado [9])

Fibras	Densidade (g·cm ⁻³)	Diâmetro (mm)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Deformação até fratura (%)
Linho	1,5	40 - 600	345 - 1500	27 - 39	2,7 - 3,2
Cânhamo	1,47	25 - 250	550 - 900	38 - 70	1,6 - 4
Juta	1,3 - 1,49	25 - 250	393 - 900	13 - 26,5	1,16 - 1,5
<i>Kenaf</i>	1,5 - 1,6	2,6 - 4	350 - 930	40 - 53	1,6
Fibra de vidro	2,55	15 - 25	2000 - 2500	70 - 73	2,5 - 3,7

A fibra natural que mais se destaca é o cânhamo, visto que as suas propriedades, em média, são as que mais se aproximam das da fibra de vidro (fibra sintética) [9].

A seleção das fibras pode passar por uma simples análise das suas propriedades mecânicas, contudo é importante não descartar outros fatores como o preço, disponibilidade no mercado, facilidade de transporte e a compatibilidade com matrizes.

2.1.2 Cortiça

A cortiça é um material que possuiu grande importância na economia portuguesa, contribuindo em larga escala para as exportações nacionais. Portugal é considerado o maior produtor de cortiça, e as aplicações deste material são diversos, como por exemplo em sapatos, carteiras, guarda-chuvas, entre outros. A maior aplicação é na indústria vinícola, nomeadamente na produção de rolhas de cortiça para as garrafas de vinho e champanhe. Este é o mercado mais consumista, mas dadas as propriedades térmicas, acústicas e mecânicas da mesma, outras aplicações foram encontradas para o uso da cortiça.

As diferentes propriedades da cortiça surgem essencialmente da sua composição química, sendo esta substancialmente diferente da de outros tecidos vegetais.

O principal composto da parede celular da cortiça é a suberina, um biopolímero com carácter lipídico, sendo responsável pela baixa permeabilidade da cortiça. Esta encontra-se associada à lenhina, que é também um biopolímero mas de carácter aromático (Figura 2).



Figura 2 - Ultra-estrutura da parede celular da cortiça segundo Von Hohnel (esquerda). Microfotografia da parede celular da cortiça em microscopia eletrónica de transmissão (direita) (Adaptado [11])

A constituição química da cortiça encontra-se descrita na Tabela 3:

Tabela 3 - Composição química da cortiça e percentagem em peso seco dos diferentes constituintes. Comparação entre cortiça virgem e amadia. Entre parêntesis o desvio-padrão. [11]

Componente	% em peso seco	
	Cortiça virgem	Cortiça amadia
Cinzas (componentes inorgânicos)	0,9 (0,2)	1,2 (0,2)
Extrativos (ceras e taninos)	16,9 (2,5)	14,2 (1,1)
Suberina	35,2 (3,1)	39,4 (1,7)
Lenhina	22,4 (1,1)	24,0 (0,8)
Polissacarídeos (Celulose e hemicelulose)	21,3 (2,4)	19,9 (2,6)

Da tabela 3, pode-se observar que a suberina e a lenhina são os maiores constituintes quer na cortiça virgem (primeira cortiça produzida pelo sobreiro, recolhida nos primeiros 20 a 35 anos de idade da árvore - cortiça de menor qualidade), quer na cortiça amadia (cortiça de maior qualidade, sendo recolhida de 9 em 9 anos após a recolha da cortiça virgem e da cortiça segundeira)[11].

Tanto a suberina, como a lenhina desempenham uma função estrutural. Se se remover um ou o outro constituinte, verifica-se um colapso e uma destruição irreversível da estrutura celular das paredes da cortiça.

Dada a baixa qualidade da cortiça virgem, esta é usada para a produção de aglomerados e trituração. O uso de diferentes granulometrias de cortiça para a produção de compósitos ou a aditivação de produtos é frequente na indústria.

As principais vantagens associadas à cortiça são apresentadas na Tabela 4:

Tabela 4 - Vantagens do uso da cortiça para diversas aplicações[12]

Vantagens Cortiça
Material bastante leve (<i>Lightweight</i>)
Material elástico
Longa durabilidade
Bom isolante elétrico, térmico, acústico e vibracional
Material dielétrico

Muitas destas vantagens apenas são observáveis quando o conteúdo de cortiça no compósito é elevado. Por exemplo, um bom isolamento térmico ou acústico é conseguido quando se obtém um aglomerado de cortiça, em que a percentagem da mesma é bastante elevada. Quando se produz um material em que a cortiça se encontra presente apenas como aditivo, as propriedades tendem a ficar atenuadas, não se observando grandes melhorias no desempenho do produto final.

Uma das funções vantajosas, que apenas se observa quando a quantidade de cortiça é elevada, é a retardância à chama. O mecanismo de retardância à chama está relacionado com os seguintes fatores:

1. Todos os materiais ardem devido ao aumento de temperatura que favorece a velocidade da reação de oxidação. No caso da cortiça, dadas as suas propriedades de isolamento térmico, leva a que a transferência de calor seja lenta, abrandando assim a velocidade de combustão;
2. A queima da cortiça origina cinza ou carvão que cobrindo a superfície exterior do material retarda a entrada de oxigénio nas camadas inferiores retardando assim a combustão;
3. A existência de uma fração baixa de matéria volátil na cortiça, que potencia a combustão destes materiais na fase gasosa, é um fator que também limita a velocidade de combustão da cortiça.

Uma outra vantagem, para percentagens elevadas de cortiça, é a propriedade massa específica, diretamente relacionada com o *lightweight*. Sendo este um material de origem biológica, é compreensível que certas propriedades variem substancialmente de amostra para amostra.

Dadas as vantagens enumeradas, é necessário referir alguns problemas associados a determinadas características, como por exemplo o teor de água. Este aspeto é responsável pela alteração das propriedades mecânicas. A capacidade em absorver quantidades significativas de água é um fator a ter em conta, visto que nos processos industriais esta situação poderá representar problemas importantes. As variações dimensionais resultantes da absorção de líquidos pela cortiça, como o caso da água, ocorrem de forma diferente e em diferentes direções. A dilatação provocada pela absorção de água revela a anisotropia da estrutura da cortiça.

O aquecimento da cortiça é bastante comum para processamento industrial, principalmente dado os problemas de humidade que vêm associados à exposição da cortiça ao ar. Quando aquecida ao ar, a cortiça sofre variações dimensionais e de massa, sendo que a temperaturas altas (aproximadamente entre 100 °C e 300 °C) ocorre variação de massa, o que associado à expansão de volume originada pelo aquecimento leva a que a densidade da cortiça diminua. No Anexo 1 são apresentados algumas figuras referentes a esta situação.

Através de análise gravimétrica, é possível observar o padrão de perda de peso da cortiça, com o aumento da temperatura. Na Figura 3 está demonstrado essa mesma situação.

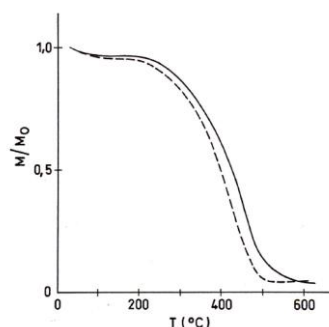


Figura 3 - Variação da massa de cortiça (Razão da massa num dado instante, M , pela massa inicial M_0) com a temperatura, para duas velocidades de aquecimento: $100 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (---) e $300 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ (—)[11]

Usualmente, até aos 200 °C regista-se uma perda média de 6% da massa inicial, estando esta perda relacionada com a diminuição do teor de água da cortiça. A partir de valores superiores, 200 °C - 250 °C, inicia-se a degradação da cortiça, tornando-se esta em cinza, e observando-se uma rápida perda de massa até perto dos 500 °C - 550 °C [11].

Um outro problema importante é a degradação por radiação UV. À semelhança do que foi descrito para as fibras naturais, e que será discutido de seguida.

2.1.3 Degradação térmica e por radiação ultravioleta das fibras naturais e da cortiça

Um problema comum aos materiais de origem biológica, neste caso às fibras naturais e à cortiça, é a foto-oxidação e a termo-oxidação. A ocorrência destas reações leva a que ocorra uma diminuição da durabilidade dos materiais. Esta é medida através da avaliação do desempenho e aparência dos mesmos, antes e após exposição à temperatura e/ou radiação UV [13]. As reações ocorrem segundo o seguinte mecanismo, descrito na Figura 4.

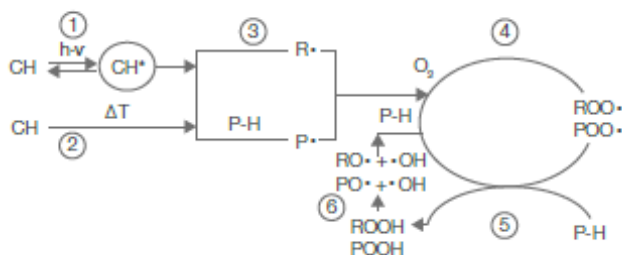


Figura 4 - Mecanismo de oxidação induzida por luz e/ou calor[14]

O início da reação dá-se pela fotólise, onde um cromóforo (CH) absorve energia de radiação UV. Um cromóforo corresponde a um conjunto de átomos, constituintes de uma molécula, e que são responsáveis pela sua cor, tendo a capacidade de absorver energia ou luz visível.

A energia absorvida pelo CH leva a que os átomos passem para um estado mais excitado, originando um CH^* . Estas moléculas formadas são bastante reativas e podem formar radicais livres ($R\cdot$). De igual modo, numa situação de altas temperaturas, ocorrem reações de quebra de radicais, levando à formação de radicais livres ($R\cdot$).

Os radicais livres formados através das duas reações de oxidação, podem reagir com o oxigénio originando radicais de peróxido ($ROO\cdot$), que atacam o polímero ($P-H$) e formam hidroperóxidos instáveis ($ROOH$). Os fragmentos de $ROOH$ formados, devido à radiação UV e/ou ao calor formam radicais livres também.

Com a continuação do processo, mais e mais ligações moleculares quebram, sendo este um processo autocatalítico e denominado por auto-oxidação. O resultado visível destas reações é a descoloração (amarelecimento) do substrato (fibras ou cortiça)[14].

Para o caso da indústria automóvel, dada a extensa exposição das peças automóveis ao sol, a região de comprimentos de onda de UV no espectro solar, consegue fornecer energia suficiente para quebrar as ligações entre os átomos quer do TPE/TPO, quer do PVC ou ainda do PU, como se mostra na Figura 5.

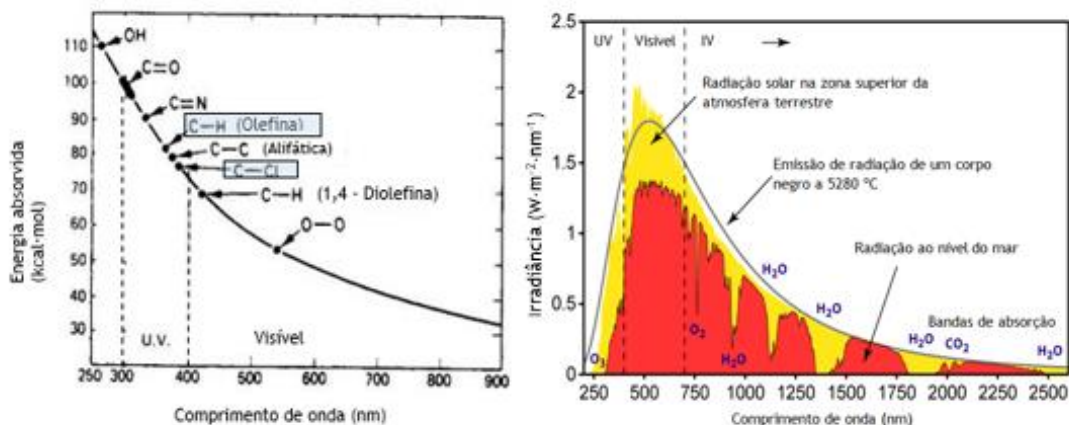


Figura 5 - Gráfico energia absorvida versus comprimento de onda para vários tipos de polímeros, e o espectro solar (adaptado [15, 16])

Desta forma, uma das medidas para prevenção, quer da foto-oxidação das fibras naturais e da cortiça, quer da quebra das ligações dos polímeros de TPO e PVC, é a adição de estabilizantes, como captadores de radiação UV ou *free-radical scavengers* como os estabilizadores baseados em aminas com impedimento estérico (*Hindered amine light stabilizers (HALS)*). Os captadores de radiação UV filtram as radiações UV, prevenindo a descoloração, enquanto os HALS capturam os radicais livres no momento em que estes são formados[14].

2.2 Compósitos de materiais de origem biológica

O desenvolvimento do presente trabalho foca-se na produção de compósitos reforçados por fibras naturais ou cortiça, obtidos através de diferentes métodos processuais. Entende-se por compósito um “sistema de materiais composto por uma mistura/combinção de dois ou mais macroconstituintes que diferem na forma e/ou composição e que são essencialmente, insolúveis entre si” [17]. Deste modo, um compósito é um material constituído por duas fases, como se observa na Figura 6 e 7: uma fase chamada matriz, sendo esta a que está “em maior quantidade”, dando a forma ao material, e a segunda chamada fase de reforço, que reforça a estrutura do corpo do material e forma a estrutura interna do compósito.

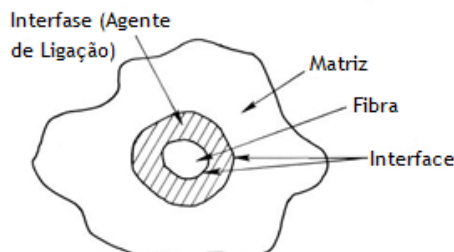


Figura 6 - Esquema simplificado das fases presentes num compósito (Adaptado [17])

Um material de suporte ou reforço pode ter diferentes formas, fibra, partículas, flocos, entre outros (Figura 7). Como foi já referido, este serve para suportar as cargas impostas ao compósito, visto que influencia diretamente a estrutura interna do mesmo, conferindo resistência e dureza ao material.

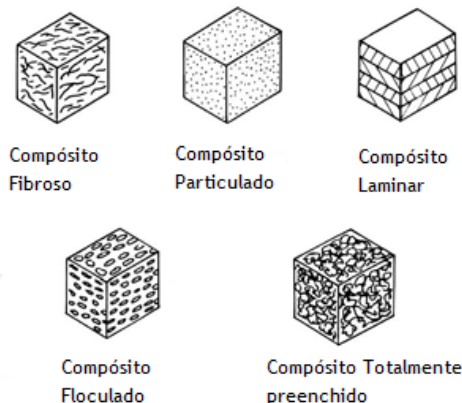





Figura 7 - Classificação de compósitos (Adaptado [17])

Uma das funções da matriz é proteger os constituintes da fase de reforço dos efeitos ambientais (altas temperaturas, água, luz ultra violeta, etc.). Por exemplo, se falarmos em fibras naturais, estas não devem estar em ambientes com elevados valores de humidade, devido às suas propriedades higroscópicas, sendo que a absorção de água resulta na perda de características mecânicas importantes [18]. Para este caso, a matriz desempenha um papel fundamental, protegendo as fibras.

2.2.1 *Benchmarking* para compósitos com materiais bio - indústria automóvel

O uso de compósitos reforçados por fibras naturais é largamente usado no setor automóvel, para produção de diferentes componentes, como foi já referido. Exemplos de aplicações para as fibras naturais estão presentes na Tabela 5.

Tabela 5 - Lista de diferentes aplicações para compósitos reforçados com fibras naturais, presentes na indústria automóvel

Designação	Aplicação
<p>BMW i3</p> <p>Painéis de portas laterais compostos por: Kenaf e polipropileno numa proporção de 50/50.</p>	
<p>Mercedes-Benz</p> <p>Painéis de portas laterais compostos por: Compósito com matriz de Epoxy com a adição de juta (Modelo E - Class de 1996);</p> <p>Material compósito com 35% Baypreg F semi-rigid (PUR), sendo este um elastómero produzido pela Bayer e 65% de uma mistura de linho, cânhamo e sisal (Nos painéis de portas do modelo S - Class (em 1999)).</p>	
<p>Ford</p> <p>Palha de trigo como reforço para o compartimento de armazenamento e tampa interna no modelo de 2010 do Flex Crossover (Propileno com 20% de palha de trigo).</p>	

A grande maioria destes compósitos são produzidos a partir de processos de extrusão com moldagem por compressão[9, 19]

A cortiça, em comparação com as fibras naturais, não é amplamente usada na indústria automóvel, contudo existem alguns exemplos de materiais, sendo um deles apresentado na Figura 8.

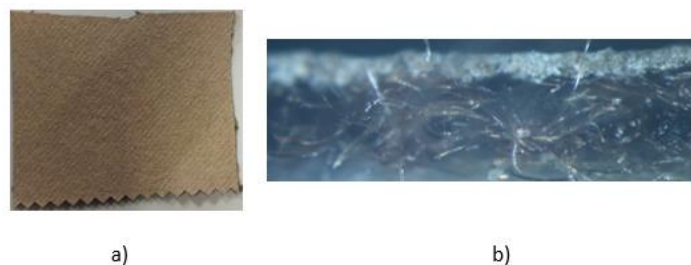


Figura 8 - a) Artigo Corkshell™ produzido pela empresa Schoeller®, tendo este cortiça na camada superficial; b) artigo observado através de microscopia ótica (adaptado [20])

2.2.2 Matrizes de compósitos

Atualmente, as principais matrizes utilizadas para as fibras naturais estão na Tabela 6:

Tabela 6 - Matrizes mais usadas para produção de compósitos com fibras naturais como fase de reforço (adaptado [2, 9, 21])

Fibra	Celulósica	Linho	Juta	Kenaf	Bamboo	Cânhamo
Matriz	PP	PP	PP	PP	PP	PP
	PE	PE	PE			
	PS	PLLA				
	PVC					

A Tabela 7 apresenta valores de propriedades mecânicas do PVC, do Polipropileno (PP) e do Polietileno Linear de baixa densidade (LLDPE).

Tabela 7 - Propriedades mecânicas e físicas de algumas matrizes usadas na indústria automóvel (adaptado [9, 21-23])

Polímero	Massa volúmica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Deformação até fratura (%)
PVC	1,30 - 1,45	100 - 260	34 - 62	3,37	50
PP	0,9 - 1,16	161 - 170	30 - 40	1,1 - 1,6	20 - 400
LLDPE	0,92	110 - 124	20 - 30	0,25 - 0,7	500

2.2.3 Principais compósitos reforçados com fibras naturais e propriedades mecânicas dos mesmos

A formulação dos compósitos tem sido estudada no sentido de se encontrar a mais otimizada possível (Figura 9).

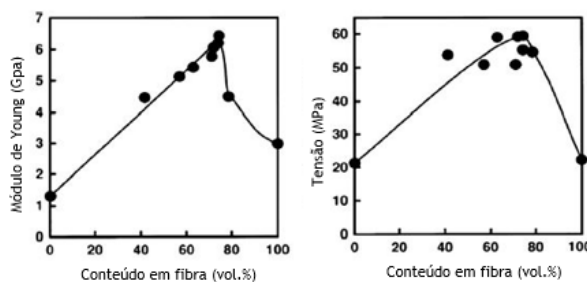


Figura 9 - Estudo da percentagem de fibra de Kenaf como fase de reforço (PLLA/Kenaf) para obtenção das melhores propriedades mecânicas [18]

Desta forma, os principais compósitos usados no setor automóvel, e as suas propriedades mecânicas encontram-se descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição e propriedades mecânicas de diferentes compósitos (adaptado [9, 21, 24])

Compósito	% (em peso) Matriz	% (em peso) Fase Reforço	Deformação até fratura (%)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)
PP/Linho	70	30	2,7	29	5
PP/Jute	70	30	1,4	47,9	5,8
PP/Kenaf	70	30	-	45	-
PLA/Linho	70	30	1	53	8,3
PLLA/Linho	70	30	2,3	98	9,5
PLA/Jute	70	30	1,8	81,9	9,6

Os compósitos mais recorrentes são os de PP/cânhamo, PP/linho ou então PP/kenaf. Estes compósitos apresentam em média boas propriedades mecânicas e são produzidos a um preço baixo.

As vantagens obtidas com a produção de compósitos reforçados com fibras naturais são:

- A obtenção de peças mais leves (redução de peso);
- O fator estético dos materiais, aparência ecológica;
- O aumento da temperatura de deformação térmica, sendo a temperatura à qual um plástico/polímero deforma quando é aplicada uma carga específica;
- A otimização da estabilidade dimensional dos materiais com o aumento de temperatura, sendo esta, a capacidade de um plástico em manter a forma à qual foi moldado ou produzido, para que não se verifique deformações na estrutura da peça com as variações de temperatura[17].

Um problema recorrente neste tipo de compósitos é a fraca adesão e afinidade entre o reforço (fibra) e as matrizes termoplásticas, desta forma, para solucionar o problema é necessário submeter a superfície da fibra a um tratamento químico e/ou adicionar agentes compatibilizadores químicos (*Chemical Coupling agents*), ou também chamados de promotores ou agentes de adesão [7].

Assim, em termos de tratamentos para modificação química da superfície da fibra, estes são [2, 7, 8]: Tratamento alcalino, acetilação, tratamento com ácido esteárico, benzilação, tratamento por diisocianato de tolueno, tratamento com peróxido, tratamento anidrido,

tratamento por permanganato, tratamento por silano (agentes de adesão), tratamento por isocianato e tratamento físico por plasma

Existem ainda outras opções igualmente possíveis, como é o caso da funcionalização das fibras, a incorporação de nanotubos celulósicos ou ainda aumentar a rugosidade da superfície das fibras, mas este método aumenta o risco de se poder danificar irreversivelmente a fibra.

3 Materiais e métodos

O desenvolvimento do trabalho obrigou a que inicialmente fosse feito um estudo sobre os tipos de fibras naturais e as diferentes granulometrias de cortiça que poderiam ser usadas. Após a seleção das matérias-primas a usar, através da análise de dados presentes na literatura referentes a propriedades mecânicas, compatibilidade com matrizes, disponibilidade no mercado e preços, foi desenvolvido um mapa de experiências de possibilidades para incorporação nos produtos TMG Automotive.

No mapa de experiências idealizado, foram incluídas as vertentes que se pretendia para o produto final (Material de base), as propriedades desejadas (Objetivo), o processo industrial a usar na TMG e as matérias-primas selecionadas (Tabela 9 e 10).

Tabela 9 - Mapa de experiências para as fibras naturais

Vertente	Material de base	Objetivo	Processo TMG	Fibras
Funcional	TPO	Redução de peso	Extrusão	linho, juta e kenaf
		Fração de material de origem biológica		
Estético	TPO	Visual	Extrusão	linho, juta e kenaf
				Fibras de kenaf num Tecido Não Tecido
	PVC	Visual	Aditivção do PVC / recobrimento	linho, juta e kenaf
				Fibras de kenaf num Tecido Não Tecido

Para a incorporação de fibras num TPO, foram identificadas três propriedades pretendidas, sendo estas a diminuição de peso (“*lightweight*”), a fração em materiais de origem biológica (objetivo funcional) e a aparência mais ecológica, pela visualização das fibras incorporadas no material (objetivo estético).

Para o PVC, dada a utilização deste material nos componentes automóveis, decidiu-se que a única utilização possível seria para a vertente estética, e desta forma, as características pretendidas seriam a aparência ecológica e o toque do artigo, onde se poderiam sentir as fibras.

No que diz respeito às características das fibras, por parte do fornecedor foi apenas disponibilizada a informação de que estas tinham 5 mm de comprimento, e que não sofreram qualquer tipo de pré-tratamento.

Tabela 10 - Mapa de experiências para a cortiça

Vertente	Material de base	Objetivo	Processo TMG	Granulometria
Estético	TPO/TPU	Toque / Visual	Extrusão / Co-extrusão	Masterbatch TPO/TPU Entre 0,5 a 1 mm
	Lacas	Toque / Visual	Spray Lacagem /rotogravura	Cortiça 1
	PUR	Toque / Visual	Recobrimento	Cortiça 1 Cortiça 3 Cortiça 4
	Filme de Cortiça	Plano A: Tinta - Toque/Visual	Lacagem / Recobrimento	Filme de cortiça + suporte TMG
		Plano B: Laca - Toque/Visual	Lacagem / Recobrimento	
PVC	Toque / Visual	Recobrimento	Cortiça 1 Cortiça 3 Cortiça 4	
Funcional	TPO/TPU	Redução de peso	Extrusão / Co-extrusão	Masterbatch TPO/TPU Entre 0,5 a 1 mm
		Teor Bio		
	PVC	Redução de peso	Recobrimento	Cortiça 1 Cortiça 3 Cortiça 4
Fração de material de origem biológica				
		Retardância à chama		

No caso da cortiça foi encontrado um maior número de aplicações possíveis, sendo que relativamente a ambos os objetivos (estético e funcional) decidiu-se usar TPO, PVC e PUR como material base. Na vertente estética, decidiu-se ainda adicionar lacas como material base, pois a laca é aplicada como acabamento final dos produtos da TMG Automotive, e a incorporação de cortiça nessa etapa do processo, poderia revelar-se interessante.

Os objetivos propostos para a vertente funcional são idênticos aos propostos para as fibras, na mesma vertente, sendo que aqui há também a tentativa de ser substituir alguns dos componentes das pastas de PVC e de PUR ou dos filmes de TPO, por cortiça.

Em relação às características das granulometrias disponíveis para o desenvolvimento do trabalho, estas estão presentes na Tabela 11:

Tabela 11 - Granulometrias disponíveis na TMG Automotive

Granulometria	Cortiça 1	Cortiça 2	Cortiça 3	Cortiça 4	Cortiça 5
Diâmetro máximo partícula (mm)	0,063	0,080	0,150	0,300	0,600

3.1 Incorporação de cortiça em processos TMG

3.1.1 PVC - Recobrimento

O processo pelo qual é produzido um artigo de PVC é denominado como aditivação de PVC.

O artigo produzido na TMG Automotive que tem por base o uso do PVC com malha no avesso é designado por pelgon. Este é tipicamente constituído por 3 camadas: 1ª - camada superficial de PVC; 2ª - camada de espuma; 3ª - camada com espuma de colagem e malha. Estas são aplicadas em papel que serve de suporte ao processo industrial. O material de PVC com as 3 camadas e malha é depois descolado do papel. No anexo 2 é possível ver uma imagem de microscopia ótica, das diferentes camadas do produto final pelgon.

No desenvolvimento do trabalho, apenas foi usada cortiça para incorporação no PVC. As etapas necessárias para a produção do artigo são as descritas na Figura 10:

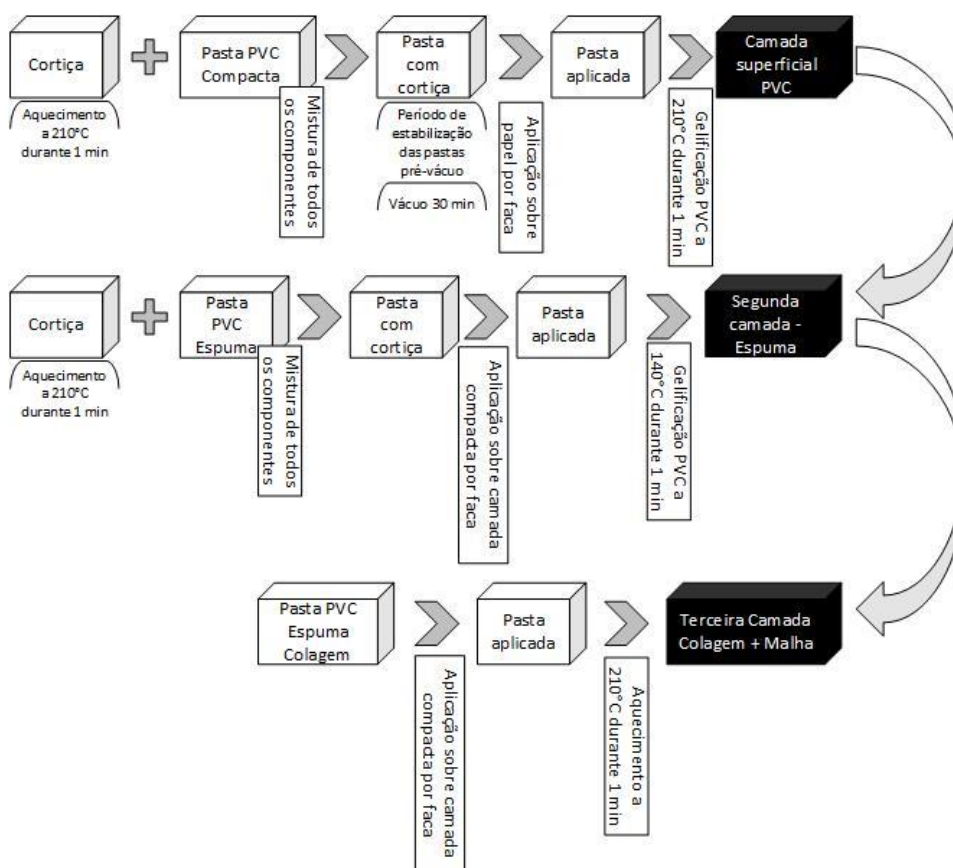


Figura 10 - Esquema generalizado de produção de pelgon com cortiça

É ainda necessário referir que foi realizada uma etapa de lacagem, estando esta descrita no Anexo 2.

3.1.2 Poliuretano Reticulado (PUR) - Recobrimento

A produção de artigos de PUR é semelhante à do PVC, contudo as condições operatórias e o número de passos pode variar. No decorrer do trabalho, das duas matérias-primas disponíveis, apenas foi usada cortiça para incorporar no PUR. A forma de produção dos artigos de PUR encontra-se descrita na Figura 11.

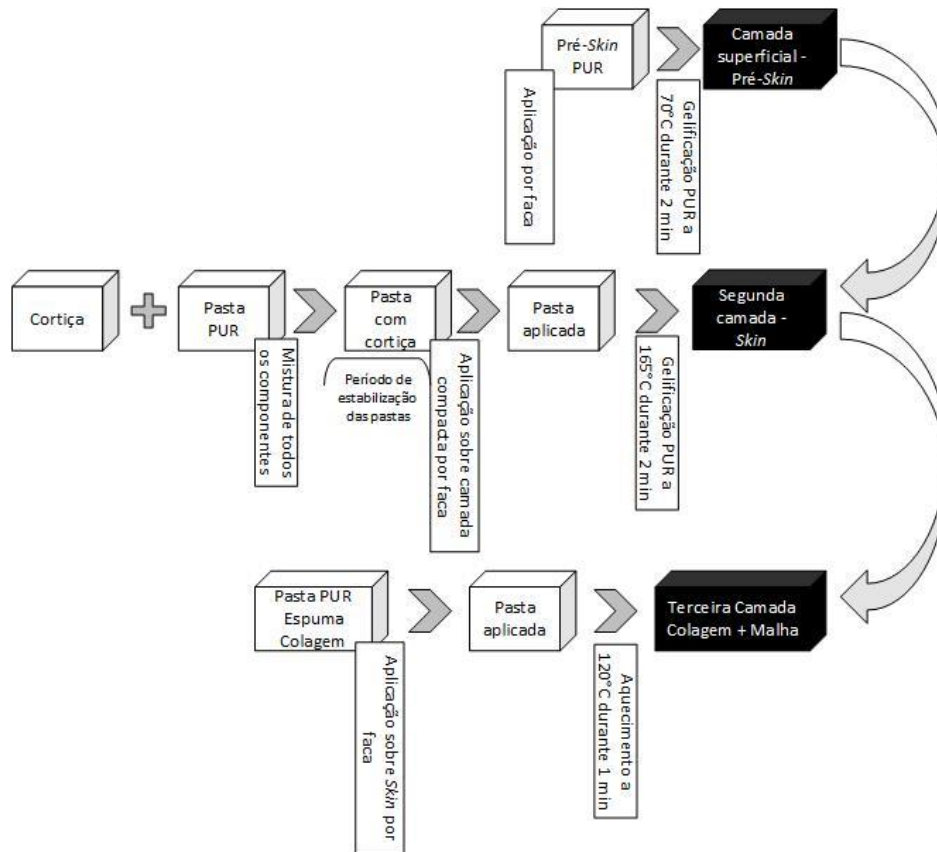


Figura 11 - Esquema generalizado de produção de um artigo de PUR com cortiça

3.1.3 TPO - extrusão

O processo de extrusão foi usado para produzir um artigo em TPE/TPO, tendo como aditivo as fibras de kenaf, linho e juta.

O processo usado é descrito na Figura 12:

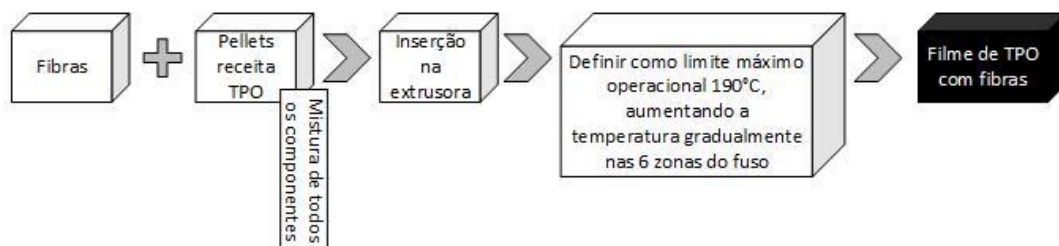


Figura 12 - Esquema generalizado de produção de um artigo de TPO com fibras

3.2 Testes de processabilidade

3.2.1 Molhamento

De forma a determinar a afinidade e o comportamento das partículas de cortiça, quando em contacto com o constituinte líquido maioritário de uma pasta de PVC (plastificante) e o constituinte líquido maioritário de um filme de PUR além da própria resina de PUR (solvente), efetuou-se um teste de molhamento das partículas de cortiça.

O teste consistiu em depositar uma quantidade de partículas de cortiça, de granulometrias a serem estudadas, num copo que continha plastificante (molécula com grupos polares e cadeias apolares), num que continha solvente (molécula polar) e num terceiro copo contendo água (copo de controlo - molécula extremamente polar), por um período de 24 horas.

3.2.2 Sedimentação/flutuação

A diferença de densidades entre as partículas de cortiça e constituintes de pastas de PVC usadas, pode originar a sedimentação ou flutuação dos grânulos de cortiça, havendo por isso a necessidade de se observar o comportamento da cortiça presente na pasta de PVC, ao longo de um determinado tempo. Esta análise serve para tirar ilações sobre potenciais problemas na linha de produção dos artigos onde as pastas de PVC são integralmente produzidas e aguardam no máximo 2 a 3 semanas até serem utilizadas para produção.

A avaliação da sedimentação ou flutuação é realizada de forma visual.

3.2.3 Massa volúmica

A determinação da massa volúmica para as granulometrias de cortiça foi efetuada pesando uma determinada massa de cortiça e colocando a mesma numa proveta. A esta proveta foi adicionado um determinado volume de plastificante usando uma bureta, até se perfazer o volume total da proveta. A diferença de volumes da bureta e proveta permite determinar o volume da cortiça. O cálculo da massa volúmica da cortiça é assim determinado pela massa pesada e o volume.

3.2.4 Pesos

O método para análise de pesos das amostras produzidas, consiste em cortar um provete circular padrão da TMG Automotive, em que através do diâmetro do provete e da pesagem do mesmo, consegue-se determinar o peso da amostra que habitualmente na indústria automóvel é expresso em $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ (para a espessura do material definida na norma de qualidade)

Foi assim utilizado o provete de corte F060, tendo este um diâmetro de 112 mm.

3.2.5 Determinação da curva de viscosidade

A determinação da curva de viscosidade foi realizada com recurso ao reómetro *contraves* 115, com utilização do sistema de medida DIN 114. A curva da viscosidade é determinada em função da velocidade de corte [$6,65 \text{ s}^{-1}$; 1008 s^{-1}], ocorrendo variação de velocidade de 15 em 15 segundos. Os valores de viscosidade (mPA.s) são obtidos através de cálculos posteriores, tendo em conta o sistema de medida utilizado. A medição de viscosidade foi realizada a uma temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.6 Combustibilidade

Os ensaios de combustibilidade têm como objetivo determinar a taxa de queima ou “*Burning Rate*” ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$) para uma dada amostra. O ensaio é realizado numa câmara de combustão, onde a amostra é colocada na posição horizontal sobre um suporte e com o auxílio de um “bico de gás/bunsen” inicia-se a combustão da amostra. Sabendo-se previamente o comprimento do provete, e registando o tempo que demora a combustão do mesmo, obtêm-se a taxa de queima. Este ensaio foi realizado segundo a norma interna BMW GS 97038.

3.2.7 Microscopia

A utilização da microscopia para a análise das amostras permite:

- Observar a maneira como as fibras naturais e a cortiça se dispersam pelos diferentes materiais usados no desenvolvimento do trabalho;
- Determinar a espessura das amostras produzidas.

Para esta análise foi utilizado o microscópio ótico *Nikon SMZ - 2T* com ampliação de 1 a 4x, tendo este uma ocular com ampliação de 10x. Este ensaio foi realizado segundo a norma interna TMG 028.

3.2.8 Variação de massa

O estudo da variação de massa das amostras decorreu de duas formas distintas:

- Utilização de uma estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, onde foram colocadas as amostras de diferentes granulometrias de cortiça, por um período de 24 h e após esse período estas foram retiradas e colocadas à temperatura ambiente durante 72 h. Em cada etapa: inicial, após 24 h de aquecimento e após 72 h, foram pesadas as amostras. Este processo de aquecimento pretende simular o processo de secagem atualmente disponível em silos da TMG;
- Utilização de uma estufa *Werner Mathis AG*, sendo este equipamento usado na TMG Automotive para o processo de gelificação de PVC. As amostras de diferentes granulometrias de cortiça foram assim aquecidas durante 1 min a $210 \text{ }^\circ\text{C}$ de forma a simular o processo (recobrimento) onde decorre a gelificação da pasta de PVC (permitindo averiguar se a presença de bolhas nos materiais produzidos poderia ser

relacionada com a presença de humidade na cortiça). As amostras foram colocadas dentro da estufa *Werner Mathis AG* usando uma malha para envolver as partículas, para que não houvesse perda de massa, com a deslocação de ar quente dentro do equipamento. Após se ter retirado as amostras da estufa, estas foram colocadas durante 24 h à temperatura ambiente, estando estas dentro da malha usada todo o tempo do ensaio. O peso perdido ou ganho da malha foi contabilizado.

3.2.9 Abrasão

O teste de abrasão foi efetuado para as amostras de PVC com cortiça incorporada, sendo realizado no equipamento *Nu-Martindale 406*, segundo a norma interna da TMG Automotive, TMG 291.

Este teste tem como objetivo observar o desgaste contínuo da amostra, ao fim de um número de ciclos pré-estipulado.

3.2.10 Flexões Baliflex

A flexão de um material em pele sintética é de grande importância, visto que este deverá ser capaz efetuar flexões ao longo do seu ciclo de vida, nomeadamente num estofo, sem que ocorra a criação de fissuras[25]. Este ensaio foi realizado recorrendo ao equipamento *Bally Flex Test*, presente no laboratório da TMG Automotive, e segundo a norma interna DIN 53351.

3.2.11 Solidez à luz

O envelhecimento dos materiais à luz é um dos principais problemas associados aos produtos que se encontram expostos à luz solar. Deste modo o ensaio efetuado para simular o envelhecimento dos artigos, na presença de luz solar ao fim de um (69 h) ou três ciclos (190 h) é muito útil para que se possa observar o aspeto estético do mesmo. A simulação é realizada recorrendo ao equipamento *Xenotest Alpha +*, presente no laboratório da TMG Automotive, e segundo a norma interna DIN EN ISO 105 B06.

3.2.12 Análise termogravimétrica - *Thermogravimetric Analysis* (TGA)

O TGA é um método de caracterização que permite determinar mudanças nas propriedades físicas e químicas de uma amostra, sendo que estas mudanças são medidas como função de um aumento de temperatura, a uma taxa de aquecimento constante, ou como função do tempo, a uma temperatura constante e/ou perda de massa constante.

Esta técnica de caracterização é usualmente aplicada para determinar características específicas de materiais que exibem perda ou ganho de massa devido a decomposição, oxidação ou perda de componentes voláteis, com humidade[26].

O equipamento usado no ensaio efetuado foi o TG 209 F1, sendo que para todas as amostras de cortiça, as condições de operação aplicadas foram:

- Temperatura máxima: 210 °C
- Taxa de aquecimento: 30 °C·min⁻¹

Para as amostras de fibras naturais, condições de operação foram:

- Temperatura máxima: 190 °C
- Taxa de aquecimento: 30 °C·min⁻¹

Os dados recolhidos correspondem à perda de massa da amostra em função do aumento da temperatura até à temperatura máxima estipulada, a uma taxa de aquecimento constante.

3.2.13 Refletância Difusa

Esta técnica baseia-se na reflexão da luz por uma superfície, em que um raio de luz é refletido em várias direções ou ângulos, em vez de ser refletido em apenas um[27]. O ensaio decorre através da análise de uma pré-determinada gama de comprimentos de onda (nm), sendo que os resultados obtidos traduzem a percentagem de refletância do material que está a ser testado, permitindo observar em que comprimentos de onda o material reflete mais, ou absorve mais radiações. O equipamento utilizado para realizar o ensaio foi o *Shimadzu UV 3600*, tendo sido estudada a gama de comprimentos de onda entre os 240 e os 900 nm.

3.2.14 Transmitância

A transmitância corresponde à fração de luz incidente, com um determinado comprimento de onda, que atravessa um material sem sofrer alterações[28]. Este fenómeno está diretamente ligado à absorvância, como é no caso da refletância. O método é muito semelhante ao da refletância difusa, tendo sido usado o mesmo equipamento. Neste caso o equipamento regista a fração de luz, com determinado comprimento de onda, que atravessa o material, indicando a percentagem de transmitância para cada comprimento de onda.

3.2.15 Análise Mecânica Dinâmica - *Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*

Esta técnica de análise foi utilizada por forma a determinar o módulo de armazenamento (G') e o fator de amortecimento ($\tan \delta$) de uma determinada amostra.

O DMA é uma técnica que permite aplicar uma força oscilatória a uma dada amostra, e analisar a resposta do material à força aplicada [29]. Através da resposta do material é possível determinar a viscosidade, a dureza, a elasticidade, o fator de amortecimento, entre outras propriedades do material.

Para este ensaio foi utilizado o equipamento *Rubber Process Analyser 2000*, disponível no laboratório da TMG Automotive. O ensaio foi efetuado tendo como condições de operação uma temperatura inicial de 40 °C e uma temperatura final de 230 °C, tendo uma duração de 40 minutos.

3.2.16 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura consiste numa técnica de termo-análise na qual são medidas as variações de energia que ocorrem entre a amostra e uma referência, quando estas são aquecidas, arrefecidas ou mantidas em ambiente isotérmico.

Trata-se de uma técnica bastante usada na caracterização de polímeros, pois permite determinar a temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea (T_g), o grau de cristalinidade, entre outras características.

O equipamento usado foi o *AQ200 - TA DSC*.

3.2.17 Teste de “Rasgado”

Este teste tem o objetivo de determinar a força necessária para rasgar um determinado material, sendo que o valor de resistência ao rasgamento dependerá da forma do provete, da velocidade do estiramento e da temperatura do teste. Este é feito em triplicado para cada amostra, sendo testados provetes da teia e trama do material. O teste foi realizado na máquina de ensaios *Instron 4302*, segundo a norma ISO 34-1, sendo o provete usado o correspondente ao método b, figura 2 da norma, com *nick*.

3.2.18 Ensaio de Tração

Esta técnica de caracterização foi usada com o objetivo de determinar a variação do comprimento do material (Δl), em função da carga aplicada (F), obtendo-se um gráfico força-deslocamento que pode ser convertido em tensão-deformação através das seguintes equações 1 e 2:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{l_f - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (2)$$

Onde a tensão (σ) é determinada pela razão entre a força (F) e a área (A_0) da secção do material a analisar. A extensão (ε) é determinada pela razão da variação do comprimento do material (Δl) pelo comprimento inicial (l_0) do mesmo.

Os ensaios de tração foram realizados seguindo a norma internacional EN ISO 527-1, o provete correspondente à figura 2 da norma (*specimen type 5*) e o equipamento utilizado foi o *Shimadzu SES 1000*.

4 Resultados e Discussão

O desenvolvimento do trabalho foi condicionado pela disponibilidade das matérias-primas a usar. Desta forma foi necessário criar um mapa de experiências e de objetivos, para organizar da melhor forma o tempo disponível visto que a quantidade de aplicações era consideravelmente grande, e a produção e testes de amostras demorava algum tempo.

O mapa de experiências e objetivos desenvolvido encontra-se no Anexo 3.

O trabalho foi organizado em dois temas: cortiça e fibras naturais, havendo etapas semelhantes entre ambos.

4.1 Cortiça

Dada a disponibilidade imediata de diferentes granulometrias de cortiça, decidiu-se iniciar o trabalho com o estudo da matéria-prima, de forma a recolher as informações mais pertinentes para a incorporação da mesma nos produtos TMG Automotive (“etapa 1”). Seguiu-se a incorporação da cortiça nos artigos TMG Automotive, seguindo o *Roadmap* delineado previamente. Ao longo desta etapa foram-se identificando alguns problemas para os quais se procurou dar explicação e solução (“etapa 2”).

4.1.1 Estudo da matéria-prima (“Etapa 1”)

Após estudo da literatura e conversação com o fornecedor de cortiça, foi decidido determinar o teor de água nesta, pois é do conhecimento da TMG que a humidade pode originar problemas de produção e de qualidade nos artigos de PVC. Deste modo, efetuaram-se os testes de variação de massa, tentando-se simular num dos casos o processo de produção (recobrimento), onde a cortiça foi aquecida a 210 °C durante 1 minuto (teste *Werner*), e num outro caso expôs-se a cortiça a 100 °C durante 24 horas (teste Estufa). Os resultados obtidos estão presentes na Figura 13 e 14.

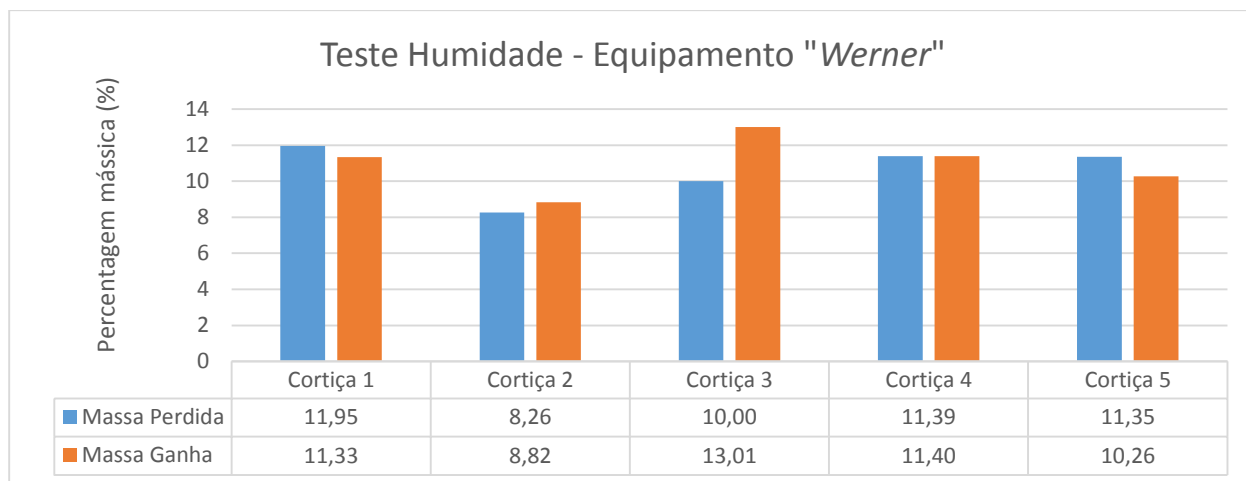


Figura 13 - Teste de variação de massa a 210 °C durante 1 min para diferentes granulometrias de cortiça (simulação de processo de produção de filme de PVC)

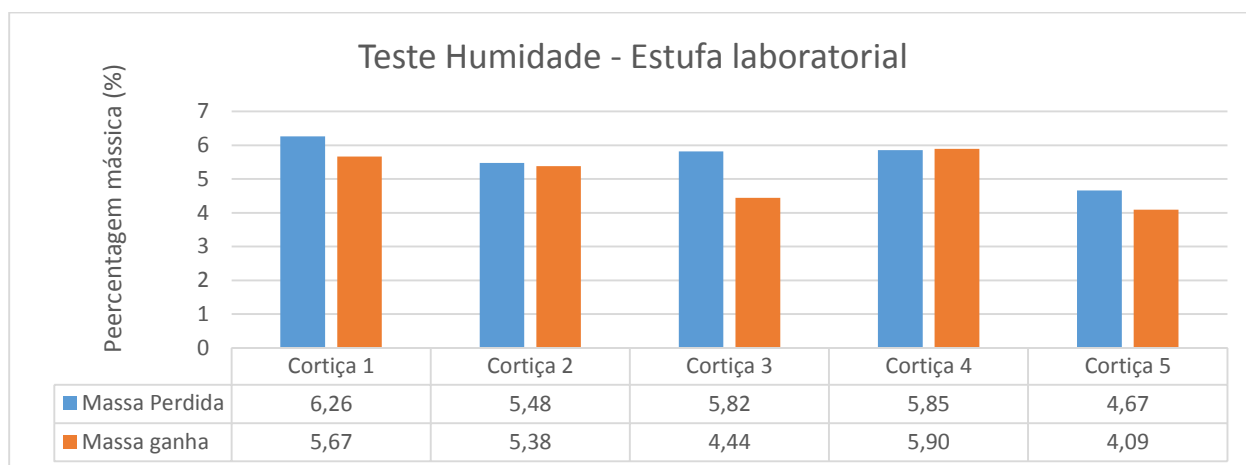


Figura 14 - Teste de variação de massa a 100 °C durante 24 h para diferentes granulometrias de cortiça (simulação de processo de secagem na TMG)

Segundo a literatura, a perda média de massa após desumidificação é cerca de 6 % para temperaturas próximas de 200 °C. Pelos dados obtidos, observa-se que para o caso do aquecimento na Estufa *Werner Mathis AG* (Figura 13), a percentagem de perda de massa é superior em todas as granulometrias, o que poderá indicar que para além de humidade, outros constituintes poderão também estar a ser removidos com a temperatura. Essa situação foi em parte descartada, pois após deixar repousar a cortiça durante 24 horas, observa-se que a massa perdida volta a ser ganha pelas partículas, e na maioria dos casos a massa da cortiça aumenta, o que indica adsorção de humidade.

No segundo caso apresentado (Figura 14), é possível observar que a perda de massa já é menor, estando em acordo com os dados teóricos. A comparação entre ambos os ensaios permite observar que a temperatura de 210 °C poderia ser excessiva para as partículas de cortiça, pois a partir de uma determinada temperatura inicia-se a degradação da mesma. Por forma a

determinar se estaríamos a atingir a temperatura máxima para as partículas, decidiu-se realizar um ensaio de TGA. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 15.

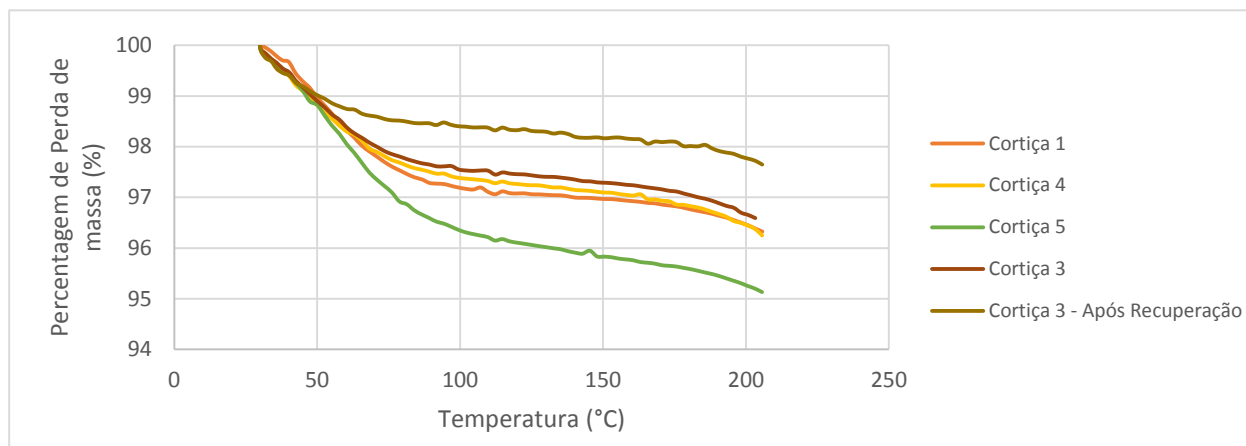


Figura 15 - Ensaio de TGA para as diferentes granulometrias de cortiça, disponíveis na TMG Automotive

Pelos dados obtidos do ensaio, a perda de massa é mais acentuada entre os 50 °C e os 100 °C, sendo que a essa temperatura a água presente nas partículas começa a evaporar, havendo um decréscimo de massa entre 3 % a 4 %. Estes valores estão abaixo dos determinados em estufa, que serve como referência neste caso (Figura 14, 100 °C durante 24 h). Esta situação poderá estar associada a incertezas do método, ao facto da dimensão da amostra em TGA ser reduzida (pode não representar o todo) ou mesmo a fenómenos associados à potencial difusão de humidade de cortiça do seu interior para o exterior, visíveis para tempos de teste como o usado em estufa (24 h) e não como o usado em TGA (3,3 min de 30 °C até 100 °C). A importância do fator taxa de aquecimento é descrito no estado da arte (Figura 3).

Para temperaturas superiores a 100 °C observa-se a formação de um patamar, onde a diminuição de massa tende a estabilizar. Já perto dos 200 °C há novamente o início de perda de massa, e a partir dessa temperatura a cortiça começa a degradar-se [11], sendo que a perda de massa observada é já referente à perda de outros constituintes do material.

Após estes resultados decidiu-se que para o processo de produção de filmes de PVC com cortiça, seria necessário realizar um pré-aquecimento da mesma, por forma a diminuir os riscos de criação de bolhas no filme. Assim, para observar se ocorria melhoria com o tratamento da cortiça, realizou-se um ensaio de TGA em que primeiro colocou-se uma determinada massa de Cortiça 3 a realizar o teste, e após a conclusão do mesmo deixou-se a massa de cortiça repousar por um período de tempo: 30 minutos (possível simulação de tempo entre processo de secagem na TMG e o processo de aditivção do PVC). Após esse período, realizou-se novamente o ensaio de TGA, com a mesma massa de cortiça (Figura 15, Cortiça 3 e Cortiça 3 - Após Recuperação), e verificou-se que a adsorção/dessorção da cortiça apresenta histerese. Na Figura 15 pode

observar-se que a percentagem de perda de massa (água) da cortiça 3 - após recuperação é menor, revelando que o pré-tratamento da cortiça é necessário.

O estudo que se seguiu foi o do comportamento das partículas de cortiça, quando em contacto com os principais constituintes das pastas de PVC e de PUR. Para isso realizou-se o teste de molhamento. Os resultados para a granulometria de Cortiça 3 encontram-se descritos na Figura 16.

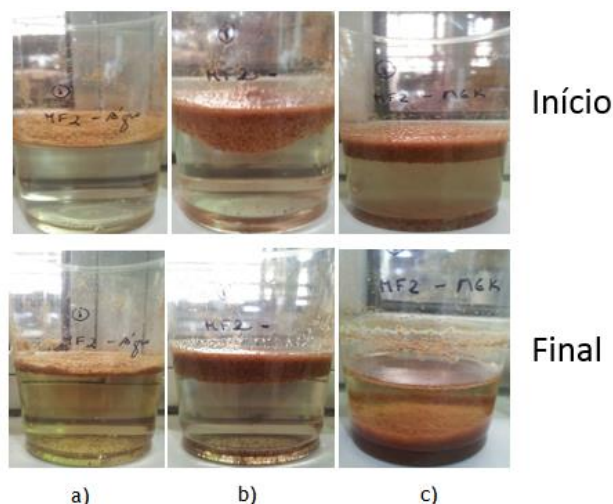


Figura 16 - Teste de molhamento para granulometria de Cortiça 3 (diâmetro máximo de 0,15 mm). a) Cortiça 3 em água; b) Cortiça 3 em plastificante; c) Cortiça 3 em Solvente

Como se pode observar a partir da Figura 16, a cortiça em contacto com a água mantém-se à superfície, mesmo decorridas 24 h de teste. Para o caso do plastificante, as partículas logo nos primeiros instantes tendem a se depositar no fundo do copo, contudo passadas 24 h há a formação de uma camada na superfície do plastificante, deduzindo-se que houve absorção de plastificante pela cortiça, mas que esta tem ainda assim massa volúmica inferior ao líquido. Finalmente para o solvente, nos instantes iniciais do teste as partículas mantêm-se à superfície. Contudo ao longo do tempo estas depositam-se no fundo, demonstrando ter uma maior massa volúmica do que o solvente ou ocorre a absorção deste na sua composição. Em última análise, ocorre a degradação da cortiça, rompendo a estrutura celular que confere a baixa massa volúmica desta. Esta situação é indica de que poderá haver a deposição da cortiça nas pastas de PUR, o que representará um problema para o processo de produção. As restantes granulometrias apresentaram comportamentos semelhantes (Anexo 2).

Neste teste foi detetado que ocorria libertação de bolhas de ar ao longo do tempo, provenientes da cortiça (Anexo 2, Figura 39). Deste modo, prevendo que a libertação de ar poderia resultar em problemas para a produção de pasta de PVC Compacto, decidiu-se que seria necessário deixar a pasta estabilizar, após adição de cortiça.

Tendo sido observado o comportamento da cortiça em diferentes líquidos, que poderá ter a sua origem nas diferenças de massa volúmica entre cortiça e líquido, foi necessário determinar as massas volúmicas da mesma. De forma a reduzir o número de experiências e a selecionar os tipos de cortiça que vão ser estudados na etapa 2 (de incorporação de cortiça nas pastas da TMG), foi decidido avançar nesta dissertação com o estudo da Cortiça 1, Cortiça 3 e Cortiça 4. Esta seleção cobria uma ampla gama de dimensões de partícula, passíveis de serem utilizadas nos processos da TMG, de forma a observar se partículas de dimensões elevadas poderão obrigar à produção de materiais na TMG com especificações, como o peso e a processabilidade, desajustadas às exigências dos clientes. Por outro lado permite testar se a cortiça mais fina do fornecedor (Cortiça 1), poderia apresentar vantagens em algumas propriedades, como a retardância à chama. Deste modo, as massas volúmicas obtidas para a Cortiça 1, Cortiça 3 e Cortiça 4 encontram-se representadas na Figura 17.

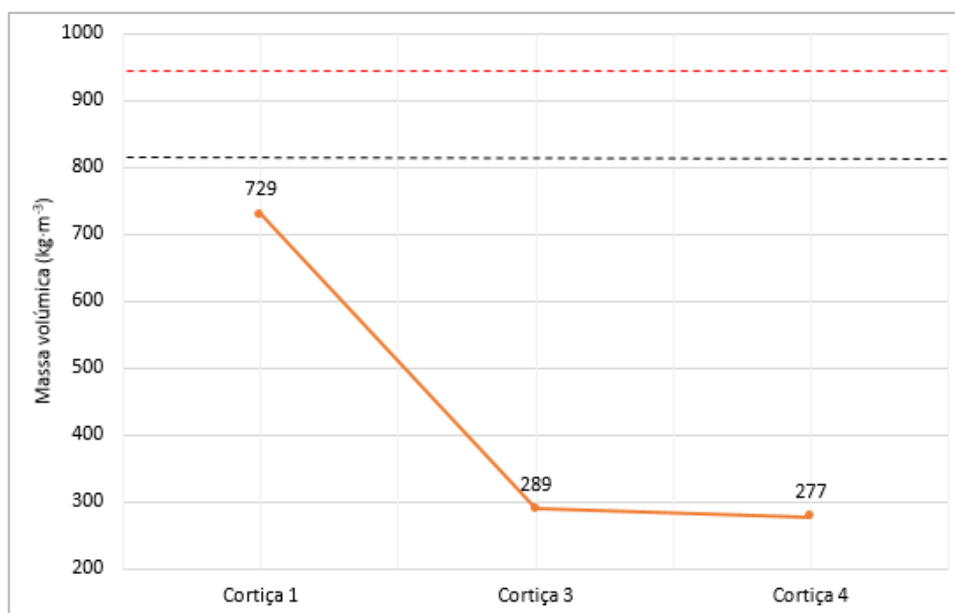


Figura 17 - Massas volúmicas determinadas para três granulometrias diferentes. Comparação com massa volúmica do solvente (---) e massa volúmica de plastificante (---) (as linhas entre os pontos foram adicionadas para facilitar a leitura)

As massas volúmicas das partículas de cortiça são menores do que as dos líquidos, daí que é compreensível que estas fiquem na superfície dos mesmos, e que só depositem após algum tempo, quando se encontram preenchidas pelo líquido e aumentam a sua densidade: caso do solvente. A determinação das massas volúmicas da cortiça, e tendo em conta que as pastas (e filmes) de PVC têm massas volúmicas de aproximadamente $1 \text{ kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, permite concluir que para uma efetiva redução de peso a Cortiça 3 e Cortiça 4 são as mais promissoras.

Dada a presença de lenhina na composição química da cortiça, foi necessário estudar-se também a foto degradação do material. Deste modo determinou-se qual seria o comprimento de onda de absorção de radiação, e para isso realizou-se um ensaio de refletância difusa a um filme de cortiça (Figura 18).

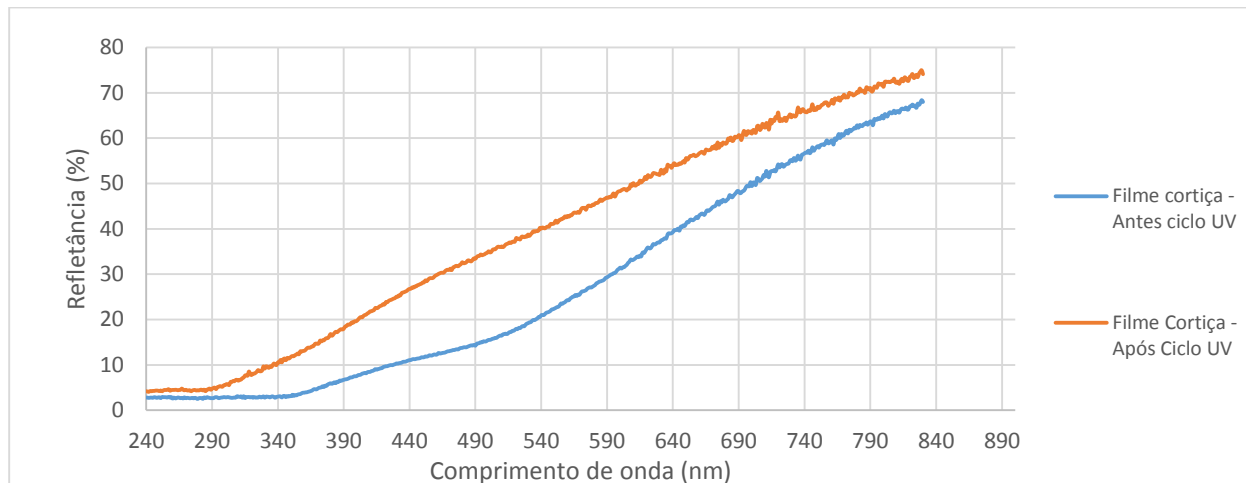


Figura 18 - Ensaio de refletância difusa a um filme de cortiça (8260), antes e depois de um ciclo (69 h) de solidez à luz

Ao contrário do que se esperava, não se verificou um pico de absorção na região entre os 300 e os 400 nm revelando a dificuldade de utilização de absorvedores de radiação UV para reduzir o fenómeno da foto-degradação da cortiça (como discutido com o fornecedor da matéria-prima). É possível ver o efeito UV na cor da cortiça: a cortiça descolora após UV sendo coerente com uma maior refletância no espectro do visível.

4.1.2 Incorporação da cortiça nos artigos TMG Automotive (“Etapa 2”)

A etapa 2 iniciou-se com a determinação da quantidade de cortiça possível de utilizar, para as pastas de referência selecionadas. Esta é essencialmente determinada pela viscosidade da pasta, que deve permitir o seu manuseamento na produção, assim como permitir o processo de recobrimento. Para este estudo utilizou-se Cortiça 1 e Cortiça 3.

A primeira análise realizada foi a observação da dispersão da cortiça na pasta de PVC usada, e o comportamento das partículas, em termos de sedimentação e flutuação, por um longo período de tempo relativamente ao que poderá ocorrer no processo da TMG (3 semanas).

Desta forma produziu-se a pasta de PVC - 2PLDB (PVC compacto) e 2FAAF (PVC espuma), por serem pastas do material usado como referência para esta dissertação. Estas são pastas de material atualmente a ser vendido para a BMW pela TMG Automotive, que servirá como cliente alvo no desenvolvimento deste produto. Assim, foram adicionadas quantidades diferentes de Cortiça 1 e Cortiça 3, deixando as pastas a repousar durante algumas semanas.

Após a conclusão do teste, observou-se que não ocorreu sedimentação nem flutuação das partículas, e que estas se mantiveram bem dispersas pela pasta durante a duração do ensaio. Os resultados obtidos evidenciam que apesar de a cortiça ter uma massa volúmica inferior aos plastificantes (verificado anteriormente), o que poderia resultar na flutuação das partículas, isso não ocorre havendo uma boa dispersão das mesmas pela pasta (Anexo 2, Figura 40).

Visualmente, foi possível observar que a adição da cortiça levou a uma alteração na viscosidade das pastas (2PLDB e 2FAAF) pelo que foi necessário realizar testes à viscosidade das mesmas. No caso da 2PLDB, foram adicionadas diferentes percentagens de cortiça e usaram-se duas pigmentações diferentes (escolhidas pela BMW). No caso do PVC espuma, 2FAAF, foram usadas duas granulometrias diferentes, Cortiça 3 e Cortiça 4, com percentagens de 1 % e 4 % (igualmente escolhidas pela BMW). Nas pastas de PVC espuma (2FAAF) com cortiça não foi adicionado agente de expansão, pois o objetivo para estas pastas seria, no limite, substituí-lo por cortiça. Este é um estudo importante para a comprovação do efeito de *Lightweight*, para que deste modo se possa observar a potencial função da cortiça como substituinte do agente de expansão. Os resultados obtidos encontram-se no Anexo 2, Figura 41 e 42.

Segundo os resultados obtidos, foi possível observar que a adição de 4 % de cortiça afetava significativamente a viscosidade, ocorrendo um aumento da mesma para todas as taxas de corte. Foi também observado que a pasta com pigmentação preta e 4 % de cortiça apresentava os valores mais elevados de viscosidade. Contudo, face aos restantes dados, esta situação não era esperada, visto que ambas as pastas de diferente pigmentação mas com 4 % de cortiça 3, deveriam apresentar valores semelhantes de viscosidade (Anexo 2, Figura 41).

No caso da espuma (Anexo 2, Figura 42), observa-se que as pastas com partículas de cortiça de maior dimensão (Cortiça 4) apresentam uma viscosidade semelhante às pastas com menor tamanho de partícula (Cortiça 3), sendo que as pastas com maior viscosidade correspondem às que têm 4 % de cortiça incorporada. Deste modo é perceptível que o agente de expansão diminui a viscosidade da pasta e como tal, se vier a ser usado em conjunto com a cortiça poderá permitir o uso de 4 % de cortiça na pasta.

No desenvolvimento deste passo inicial foi então possível determinar que para percentagens mássicas acima de 4 % de cortiça, o processo de adição tornava-se pouco viável, pois a viscosidade da pasta aumentava bastante e a aplicação da mesma no papel para produção do filme de PVC ficava comprometida. A percentagem de cortiça adequada ao processo ficou então estipulada como sendo entre 1 % e 4 %, o que é um valor bastante baixo para se considerar um compósito.

Após a produção das pastas de PVC, construíram-se alguns artigos pelgon, procurando-se respeitar as características do artigo já produzido na TMG Automotive, e vendido à BMW. Desta forma procurou-se manter a espessura e o peso do artigo, visto que existia interesse por parte

do cliente (BMW) em desenvolver produtos iguais aos já produzidos, contendo cortiça incorporada.

Nesta altura, segundo informações do cliente, houve uma orientação do trabalho a desenvolver, no sentido em continuar a produzir artigo nas cores anteriormente selecionadas (preto e *pearlgrau*) e com as granulometrias de Cortiça 3 e Cortiça 4. Contudo o foco principal das experiências recaiu na vertente estética, pela produção de artigos com cortiça, apenas na camada superior de PVC (PVC compacto). Para a produção destes artigos, foi necessário alterar a quantidade de pigmento usado, para que a cortiça ficasse visível.

Duas outras alterações necessárias ao processo: o pré-aquecimento da cortiça (210 °C durante 1 min) para secar o mais possível as partículas; E a estabilização das pastas após adição de cortiça (24 h), para que o problema de libertação de ar fosse minimizado. Estas alterações foram impostas ao processo, pois verificou-se que os produtos pelgon produzidos apresentavam bolhas de ar na superfície da camada de PVC Compacto, situação que não acontece quando os artigos não têm cortiça incorporada.

Vertente Estética - PVC - Visual

As amostras com conteúdo de cortiça para efeitos estéticos, foram colocados à aprovação do Departamento de Design da BMW que aprovou pedindo novas amostras de fase piloto (fase pós-laboratório/*Scale Up*). Este decorrerá em Setembro de 2014. O Departamento Técnico da BMW aprovou os resultados de qualidade na cor preta, mas não na cor *pearlgrau* (Ver testes de qualidade, mais à frente neste capítulo). A necessidade de aumentar a espessura da camada superficial do PVC, quando é usada Cortiça 4 (maior dimensão), não foi vista de forma positiva pela BMW. Assim, a fase piloto contemplará apenas a produção de amostra preta e com Cortiça 3.

Contudo, alguns exemplos de artigos produzidos estão expostos na Figura 19 e no Anexo 2 (imagens de microscopia ótica dos artigos, assim como uma tabela com todos os constituintes dos mesmos).



Figura 19 - Amostras de artigos pelgon com cortiça incorporada na camada superficial (PVC compacta). Diferentes cores e diferentes granulometrias

Para além das propriedades pedidas pelo cliente, foi também realizado o estudo paralelo ao cumprimento ou não do objetivo funcional de retardância à chama e redução de peso.

Vertente Funcional - PVC - Redução de peso

Dadas as especificações do cliente (uso da Cortiça 3 e Cortiça 4), para além da vertente estética, em que se usou 1 % de Cortiça 3 num artigo, e 0,5 % Cortiça 3 + 0,5 % Cortiça 4, num outro artigo, decidiu-se verificar o impacto dessas granulometrias na camada de espuma, e em maiores percentagens.

Foi proposto produzir um artigo com a quantidade normal de pigmento (ao contrário dos artigos produzidos para a vertente estética), fazendo variar entre 1 % e 4 % a Cortiça 3 na camada superior, e variar entre 1 % e 4 % a Cortiça 3 e a Cortiça 4 na camada de espuma.

Os resultados obtidos para a densidade dos artigos, estão expostos na Figura 20 (Cortiça visível - Vertente estética) e no Anexo 2, Figura 46 (Cortiça não visível - Vertente Funcional).

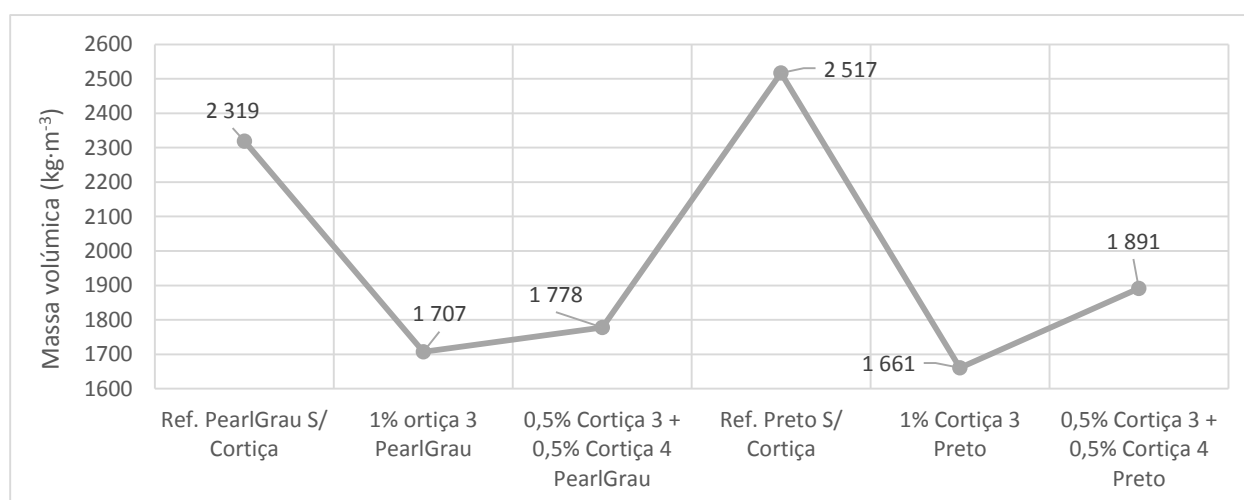


Figura 20 - Massa volúmica de artigos pelgon com cortiça apenas na camada superficial (PVC compacto), para duas cores diferentes, preto e cinzento pearlgrau

Segundo os resultados obtidos, pode-se afirmar que a incorporação de Cortiça 3 e Cortiça 4 leva a uma redução do peso global do artigo. Pela Figura 20 e pela Figura 46, observa-se que dependendo da quantidade e da granulometria da cortiça, conseguimos ter maior ou menor densidade do que os artigos sem cortiça. Percentagens maiores contribuem para uma maior redução de peso, como se esperava, isto porque a incorporação da cortiça no filme de PVC, leva a que ocorra uma substituição de alguma massa de pasta de PVC (mais densa) por cortiça (menos densa).

A substituição integral do agente de expansão por Cortiça 3 ou Cortiça 4 na espuma revela uma menor densidade apenas no caso de quantidades superiores a 4 %, o que na atual receita 2FAAF não é realizável. Deverá ser reestruturada a receita de forma a ser menos viscosa antes da adição da cortiça, para que após a inclusão das partículas de cortiça na pasta, esta possa ser processável no recobrimento (Processo de produção de PVC na TMG). Uma abordagem interessante poderá ser a substituição parcial de agente de expansão por cortiça.

De forma a comprovar estes resultados, desenvolveu-se a equação 3 (Anexo 2), baseada no conceito de substituição de um determinado volume de pasta PVC (de maior densidade) por igual volume de cortiça (de menor densidade).

$$\rho_{final} = \frac{m_{2PLDB} - m_{cortiça} \times \left(\frac{\rho_{2PLDB}}{\rho_{cortiça}} - 1 \right)}{m_{2PLDB}} \times \rho_{2PLDB} \quad (3)$$

Onde ρ_{final} corresponde à massa volúmica da pasta PVC obtida após a incorporação de cortiça, m_{2PLDB} corresponde à massa inicial de PVC, $m_{cortiça}$ é a massa de cortiça adicionada à pasta de PVC, ρ_{2PLDB} corresponde à massa volúmica do PVC e finalmente $\rho_{cortiça}$ é a massa volúmica da granulometria da cortiça em questão, tendo estes valores sido determinados anteriormente, no estudo da matéria-prima, e estando referenciados na Figura 19.

Os resultados obtidos para este estudo estão evidenciados na Figura 21.

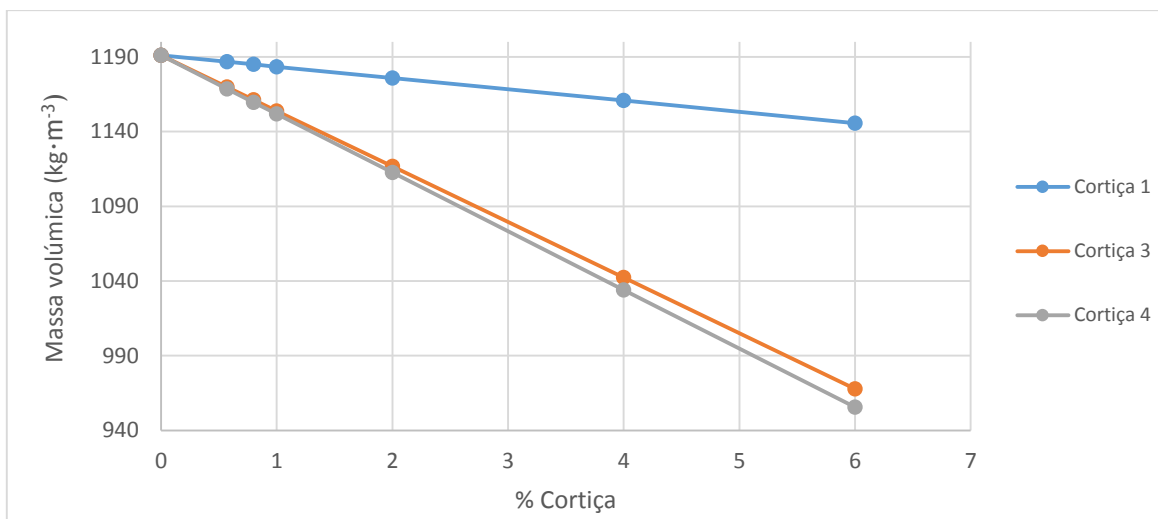


Figura 21 - Variação de massa volúmica de uma pasta de PVC com diferentes granulometrias e percentagens de cortiça

Verifica-se que as granulometrias que mais influenciam a redução de massa volúmica são a Cortiça 3 e Cortiça 4. Os resultados mostram que para 1 % e 4 % de Cortiça 1, é possível obterem-se reduções de aproximadamente 0,6 % e 2,5 % de massa volúmica, respetivamente. Este resultado confirma que os resultados obtidos em filme compacto deverão estar a sofrer influência da degradação da cortiça e consequente aumento de massa volúmica por perda do gás alveolar. No entanto, uma redução de 2,5 % de massa volúmica, e consequentemente do filme superficial, no peso final do artigo não se revela por si só interessante.

Vertente Funcional - PVC - Retardância à chama

Para a retardância à chama, foi estudado o efeito da cortiça na camada de superfície de PVC (compacto), onde na pasta de referência não existe qualquer retardante à chama, e na segunda camada de PVC (espuma). Os resultados obtidos encontram-se no Anexo 2. Observou-se que a influência da cortiça usada, nas quantidades possíveis de serem introduzidas, não era notória, tendo-se obtido resultados negativos, no que diz respeito a uma melhor desempenho em termos de retardância.

Após a produção de artigos pelgon, foi então realizado um teste de combustibilidade e obtiveram-se os resultados expostos na Figura 22.

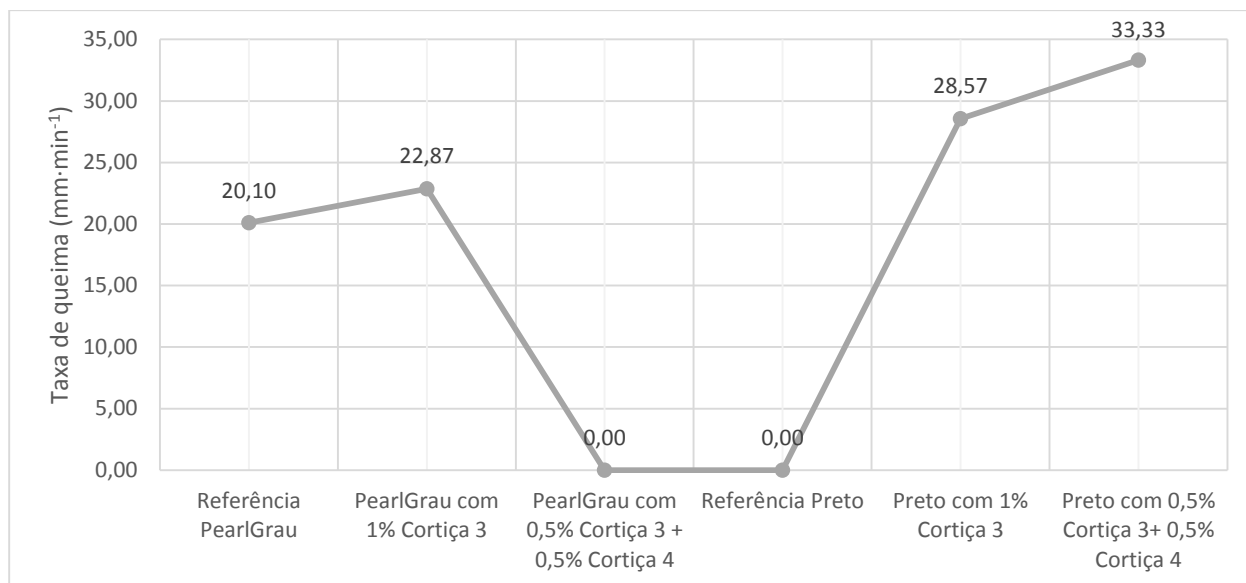


Figura 22 - Teste de combustibilidade para artigos pelgon, preto e pearlgrau, produzidos com diferentes percentagens e granulometrias de cortiça

Em sintonia com os resultados obtidos nas camadas superficiais e segunda camada, o ensaio de combustibilidade no material final (pelgon) não apresentou melhorias consistentes.

Como forma de comprovar o comportamento de retardância à chama, foi realizado um teste a um filme de cortiça aglomerada (semelhante a um pelgon de cortiça), que mostrou combustibilidade de 138 mm·min⁻¹ (Anexo 2, Figura 47), o que prova que a cortiça, para o método de teste de combustibilidade exigido na indústria automóvel (horizontal), não apresenta interesse. Porém, é de salientar que em artigo final, a combustibilidade nas amostras com cortiça mantém-se abaixo do limite máximo de 100 mm·min⁻¹, o que é um fator positivo pois não impede o seu uso, par cumprimento dos restantes objetivos, nomeadamente a redução de peso e efeito estético/visual.

Teste de Qualidade

Para a definição da qualidade a cumprir no caso dos materiais desenvolvidos, foi usada a norma de qualidade da BMW para o material de referência. Um dos testes de qualidade mais importante é a solidez à luz. Por forma a verificar a degradação do artigo quando este é exposto a radiação UV foram efetuados dois ensaios: um ciclo e três ciclos (DIN EN ISO 105 B06). Na Figura 23 são apresentados os resultados referentes aos artigos pelgon produzidos, com cortiça na camada superficial, sendo as amostras: 1) preto com 0,5 % Cortiça 3 e 0,5 % Cortiça 4; 2) preto com 1 % Cortiça 3; 3) preto sem cortiça; 4) *pearlgrau* com 0,5 % Cortiça 3 e 0,5 % Cortiça 4; 5) *pearlgrau* com 1 % Cortiça 3; 6) *pearlgrau* sem cortiça.

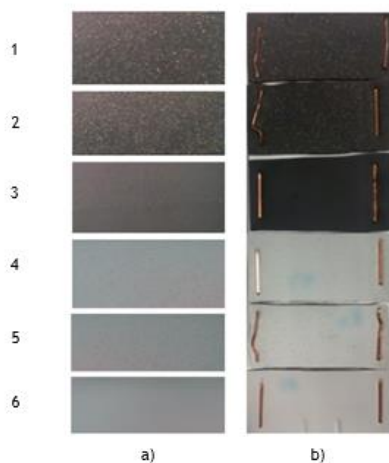


Figura 23 - Ensaio de solidez à luz, 1 ciclo (69 h). a) referência artigos pelgon com e sem cortiça; b) artigos pelgon com e sem cortiça após 1 ciclo de UV

A cortiça esbranquiça após exposição às radiações UV. Este comportamento era já esperado, pois como foi descrito no capítulo 2, a foto-degradação da lenhina pelas radiações UV leva à mudança de cor da cortiça. Esta descoloração é visível também em filmes de cortiça pura (Anexo 2 Figura 49, a) e b)). Os testes na cor *pearlgrau* foram avaliados, sendo que estes não cumprem as especificações do produto, e os de cor preta cumprem.

Foram também realizados testes de abrasão, flexão Baliflex, resistência ao risco e envelhecimento a calor (240 h a 100 °C) tendo-se verificado que a presença da cortiça não influenciava de forma negativa a qualidade do artigo (imagens de resultados de abrasão e flexão Baliflex no Anexo 2).

Vertente Estética - PUR - Visual

Na vertente de PUR com cortiça incorporada, foram produzidos alguns artigos, seguindo alguns procedimentos utilizados para a produção do PVC, no que diz respeito ao tratamento da cortiça, contudo não foi possível realizarem-se testes aos artigos. O trabalho foi direcionado pela BMW, escolhendo como cores preto, cinzento mate e azul *St. Germain*, e usando a granulometria Cortiça 3. No anexo 2 encontram-se algumas imagens dos artigos produzidos.

4.2 Fibras naturais

O desenvolvimento do trabalho com fibras naturais ficou condicionado pelo envio da matéria-prima pelo fornecedor. Após pesquisa e contacto com o mesmo, foi necessário esperar pela avaliação e aprovação da matéria-prima por parte da TMG Automotive. Dada a demora do processo, o desenvolvimento do trabalho atrasou-se e por isso apenas foi possível efetuar parte do estudo que se estipulou no *roadmap*.

4.2.1 Estudo da matéria-prima (“Etapa 1”)

Como foi já mencionado no capítulo 3, as fibras usadas para esta parte do trabalho são as que estão presentes na Figura 24.



Figura 24 - Kenaf, juta e linho observadas ao microscópio

Similarmente ao estudo efetuado para a cortiça, procurou-se determinar qual a possível influência da humidade nas fibras. Para isso realizou-se um ensaio de TGA, onde foi possível ver qual a percentagem de perda de massa, com o aumento de temperatura. Os resultados estão presentes na Figura 25.

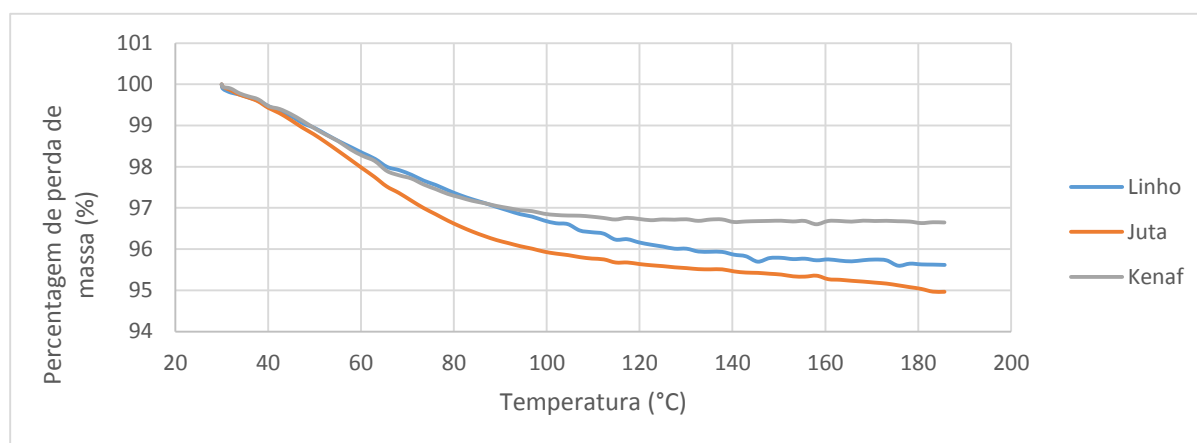


Figura 25 - Ensaio de TGA para diferentes fibras naturais

As curvas obtidas evidenciam que ocorre uma perda de massa de cerca de 5 %, sendo que para temperaturas próximas de 100 °C ocorre uma perda mais acentuada, estabilizando depois para temperatura mais elevadas. Este facto evidencia a presença de humidade, como era de esperar.

Em termos de caracterização das fibras não se considerou pertinente efetuar outros tipos de ensaios, dado o tempo limitado para o desenvolvimento desta vertente do trabalho. Decidiu-se assim, tentar incorporar as fibras num TPE e observar o seu comportamento para determinar se seria necessário efetuar algum tipo de pré-tratamento, como os mencionados no capítulo 2.

4.2.2 Incorporação das fibras naturais num termoplástico (TPE)

O polímero selecionado para a incorporação das fibras foi um polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). A escolha deste polímero recaiu nos dados recolhidos na literatura, e também na disponibilidade imediata na TMG Automotive. Dado que o seu ponto de fusão encontra-se entre 110 - 124 °C, e visto que o processo de produção do compósito não deverá ter temperaturas de operação para além dos 210 °C (devido à degradação das fibras), considerou-se que este polímero seria o ideal para iniciar o processo de desenvolvimento do trabalho.

Deste modo, através do processo de extrusão produziram-se 6 amostras diferentes, estando estas dispostas na Tabela 12.

Tabela 12 - Amostras produzidas por extrusão de LLDPE com diferentes fibras naturais e avaliação do processo por escala: 1 (Muito Mau); 1 - 2 (Mau); 2 - 3 (Razoável); 3 - 4 (Bom); 4 - 5 (Muito Bom); 5 (Excelente)

Amostra	Percentagem mássica Fibra (%)	Dispersão	Visual	Não formação de riscos
1 - LLDPE + Kenaf	1	4 - 5	4 - 5	4 - 5
2 - LLDPE C/ Pigmento + Kenaf	1	4 - 5	4 - 5	4 - 5
3 - LLDPE C/ Pigmento + Linho	1	2 - 3	3 - 4	1 - 2
4 - LLDPE + Linho	1	2 - 3	3 - 4	1 - 2
5 - LLDPE + Juta	1	4 - 5	4 - 5	3 - 4
6 - LLDPE	0	-	5	5

A avaliação presente na Tabela 12 foi realizada visualmente, e denota-se que em comparação com a amostra 6, sendo esta a referência apresentando valores ótimos, a amostra 1 é a que apresenta melhores resultados, em termos de dispersão de fibras pelo material e em termos de não formar riscos durante o processo de extrusão.

Na Figura 26 e no Anexo 2 é possível ver exemplos dos compósitos produzidos por extrusão.

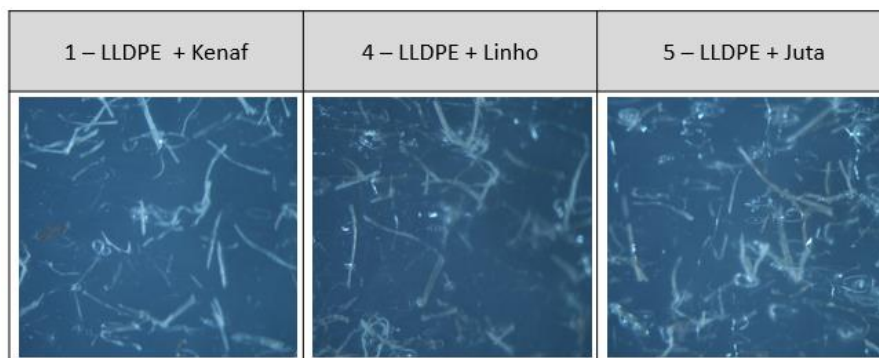


Figura 26 - Amostras observadas ao microscópio (amostras sem pigmento)

Após a produção das amostras realizaram-se vários testes, sendo que os primeiros foram a refletância difusa e a transmitância das diferentes amostras. O ensaio de transmitância foi realizado devido ao facto de os filmes analisados serem transparentes, e para consolidar a informação obtida na refletância optou-se por realizar ambos os ensaios (Figura 27 e Anexo 2).

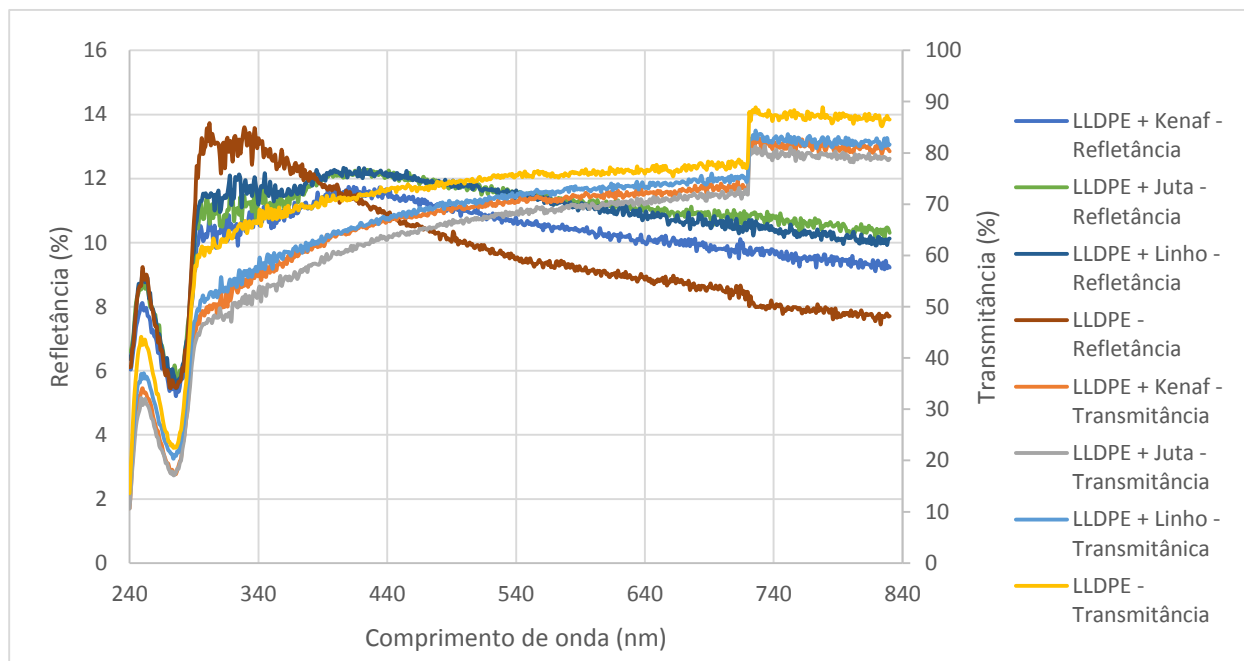


Figura 27 - Refletância e transmitância para as diferentes amostras de fibras naturais com LLDPE

Como se pode observar, há uma forte absorção na zona do comprimento de onda da radiação UV, o que vai de encontro ao esperado, pois segundo a literatura é nesta região do espectro que ocorre a reação de foto-degradação quer das fibras naturais, quer do polímero.

Por forma a determinar se a presença das fibras no material influenciaria as propriedades mecânicas do mesmo, realizaram-se alguns testes, como foi o caso do DMA e do DSC, estando os resultados do ensaio de DMA apresentados na Figura 28 e os do DSC no Anexo 2.

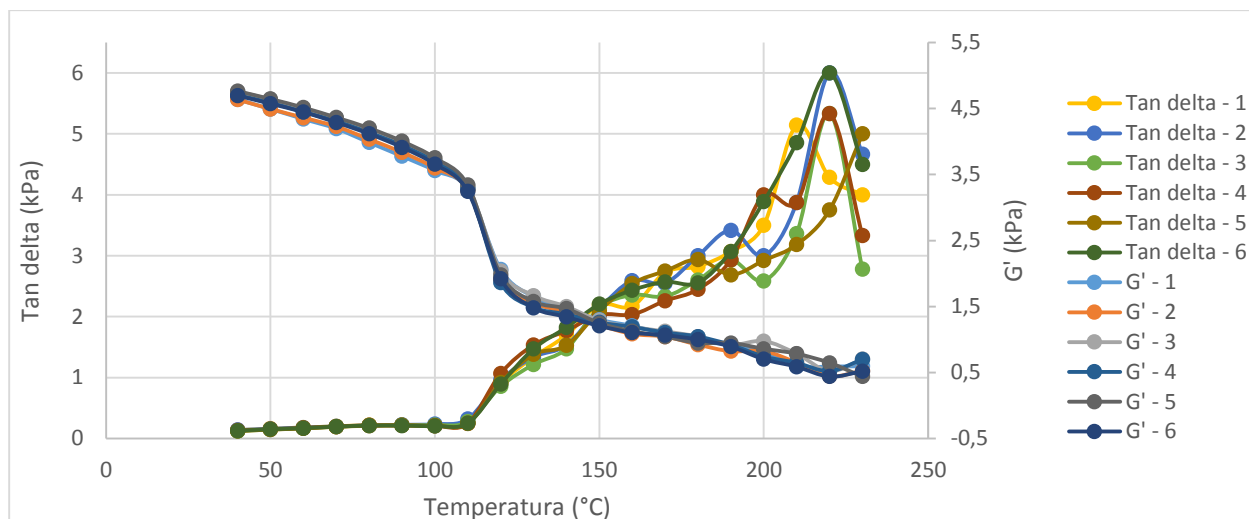


Figura 28 - Análise de DMA para as amostras da Tabela 12

Com esta análise pretendia-se obter algum conhecimento em relação a mudanças na rigidez do material pela análise do módulo de elasticidade (G'), ou observar se ocorria alguma alteração importante em relação aos valores da temperatura de fusão.

Pelo que se pode observar da Figura 28, e sabendo que para valores mais altos de G' a rigidez do material aumenta, a adição de fibras naturais ao polímero não representa alterações significativas. Observa-se que para uma ou outra amostra o módulo de elasticidade é menor do que o da referência, contudo eles encontram-se todos muito similares. Esta situação era prevista pois a percentagem de fibras naturais é muito baixa, o que segundo a literatura, não iria corresponder a qualquer tipo de alteração significativa das propriedades mecânicas. O mesmo acontece para a temperatura de fusão, não havendo qualquer alteração do seu valor, pelo menos pela observação da Figura 28.

Por forma a observar mais pormenorizadamente se ocorreu de facto alguma alteração à temperatura de fusão, realizou-se um ensaio de DSC (Anexo 2). O ensaio confirmou os resultados do DMA, não existindo alteração significativa da temperatura de fusão. Em ambos os ensaios não foi possível observar a temperatura de transição vítrea, pois esta ronda os -120 °C.

Em relação a testes mecânicos, foi realizado um ensaio de “rasgado” e outro de tração. Os resultados para o primeiro estão expostos na Figura 29, e restantes na Figura 30 e 31.

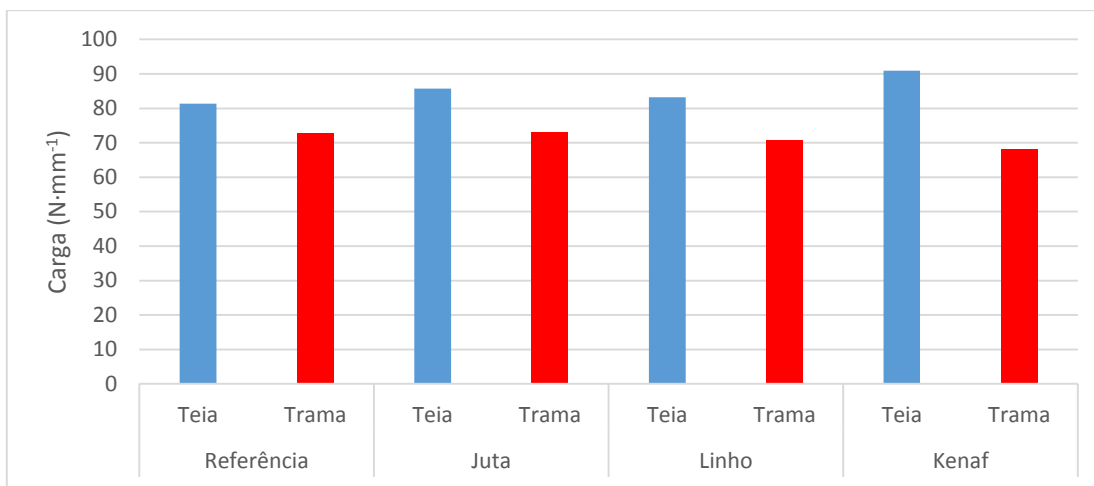


Figura 29 - Ensaio de “Rasgado” para as diferentes amostras de LLDPE com fibras naturais incorporadas

Pelos resultados do teste de “rasgado”, pode concluir-se que apesar de as fibras estarem presentes no material apenas como aditivos, não evidenciando características de reforço do mesmo, verifica-se que a presença destas não interfere com as propriedades mecânicas do material.

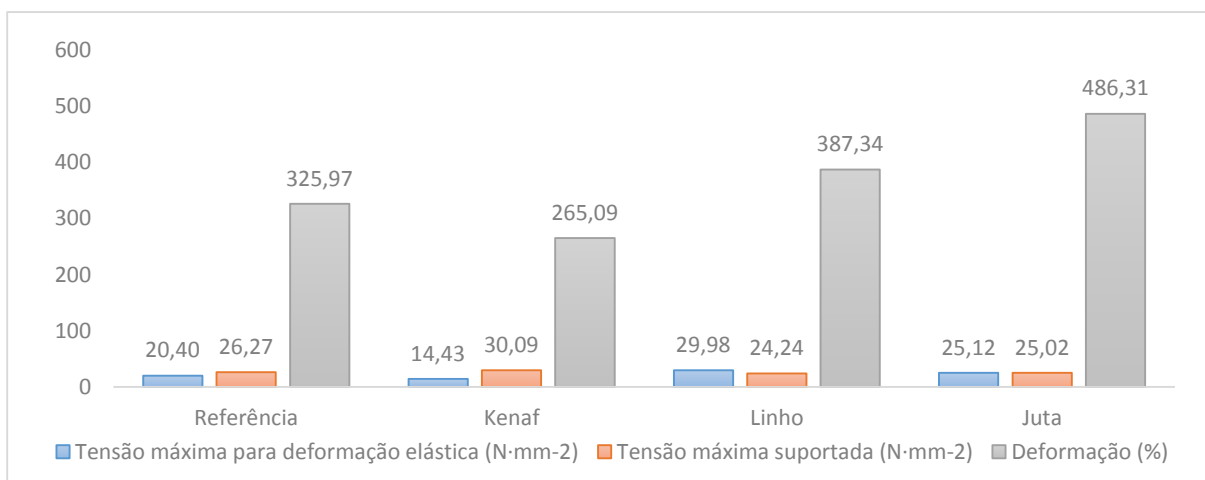


Figura 30 - Valores médios para Tensão máxima de deformação elástica, tensão máxima suportada e deformação para a teia relativos ao teste de tração - deformação aos filmes produzidos de LLDPE com as fibras incorporadas

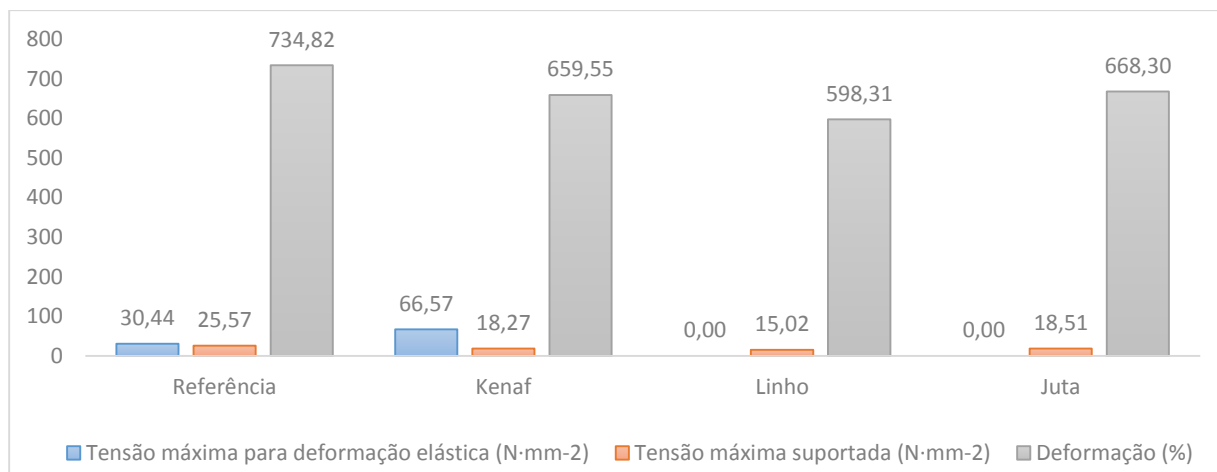


Figura 31 - Valores médios para Tensão máxima de deformação elástica, tensão máxima suportada e deformação para a trama relativos ao teste de tração - deformação aos filmes produzidos de LLDPE com as fibras incorporadas

Os resultados obtidos para o ensaio de tração, reforçaram a ideia de que a presença das fibras naturais, em tão pequena percentagem, não melhoram a performance do filme, mas também não a prejudicam, tendo-se obtido valores muito próximos para todas as propriedades avaliadas.

Foram ainda produzidos filmes de uma receita de TPO com as diferentes fibras naturais, fazendo variar a percentagem mássica das fibras. Contudo os resultados obtidos não foram os desejáveis, pois para percentagens mássicas acima de 2 %, o processo de extrusão tornava-se difícil, obtendo-se filmes com muitos riscos, fraca dispersão de fibras pelo filme, entupimento da fieira, entre outros problemas. No Anexo 2 encontram-se presentes tabelas com a classificação dos artigos produzidos e com imagens dos mesmos.

5 Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho teve como objetivo encontrar soluções para a incorporação de materiais de origem biológica, nos artigos já produzidos pela TMG Automotive. Desta forma, foi proposto um *roadmap* compreendendo o desenvolvimento e fabricação de artigos em PVC e PUR incorporando cortiça e LLDPE incorporando fibras naturais.

A escolha da cortiça a ser usada em pastas de PVC teve em conta:

- A estrutura do artigo final, nomeadamente ao nível da espessura da camada onde é aplicada. Aqui, considerando as dimensões típicas de camadas compactas da TMG (0,3 mm), granulometrias como as da Cortiça 1 e Cortiça 3 deverão ser escolhidas;
- A redução de peso pretendida e correspondente densidade da granulometria em causa, podendo ser usada como substituto do agente de expansão. As granulometrias que apresentaram melhor razão entre dimensão célula/densidade foram as Cortiça 3 e Cortiça 4;
- O efeito estético pretendido, já que dimensões distintas são percecionadas de forma distinta. Neste ponto todas as granulometrias deverão ser consideradas pela TMG;

A incorporação de cortiça nas pastas leva a um aumento da viscosidade da mesma o que deve ser tido em conta na definição da receita inicial da pasta, de forma a poder garantir, caso se pretenda, incorporação de quantidades superiores a 4 %.

A secagem prévia da cortiça (1 min a 210 °C) e a estabilização (simples efeito do tempo) da pasta de PVC aditivada com a cortiça foi importante para uma redução significativa de bolhas nas camadas de filme de PVC gelificadas. Para as fibras naturais, não se considerou relevante efetuar o mesmo pré-tratamento.

A retardância à chama da cortiça em pastas de PVC não se revelou efetiva, o que deverá estar relacionado com o seu típico mecanismo de ação que não funciona em pequenas quantidades.

Nas fibras naturais, concluiu-se que a percentagem (em massa) ótima para o processo de extrusão seria 1 %, pois acima disso o processo tornava-se inviável e o material produzido apresentava vários defeitos, como riscos, má dispersão das fibras, acumulação de fibras formando aglomerados, entre outros.

Em termos de propriedades mecânicas, foi possível determinar que a presença das fibras naturais não prejudicava a desempenho do material, mas também não o melhorava.

5.1 Objetivos Realizados

Os objetivos propostos no início da dissertação foram concretizados. Contudo, o nível de conclusão dos objetivos não é igual para todos, dadas as limitações encontradas.

- Criar um *Roadmap* de possíveis materiais e processos para a produção de novos produtos - Foi possível criar um *roadmap* de possibilidades para incorporação dos materiais de origem biológica, desenhando-se um plano de trabalho relativamente extenso para todos os artigos produzidos na TMG Automotive.
- Desenvolver produtos que esteticamente e funcionalmente tenham um conceito mais ecológico - Os artigos desenvolvidos ao longo do trabalho têm uma componente estética evidenciada, tendo-se obtido com sucesso artigos visualmente ecológicos (ou percecionados como tal), como confirma o pedido da BMW de material para testes. No que diz respeito à vertente funcional, foi conseguida redução de peso (*lightweight*) e confirmada ineficiência desta para promover retardância à chama.
- Estudar processos de produção, dentro dos já existentes na TMG Automotive, que permitam o fabrico dos novos produtos, otimizando os mesmos - Neste campo, os objetivos foram realizados com sucesso, pois foram estudados praticamente todos os processos utilizados pela empresa.

O sucesso na Exploração da Ideia resulta num projeto em co-criação com a BMW para produção Piloto de material contendo cortiça.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

No decorrer do trabalho foram realizadas várias reuniões com diferentes entidades, sendo estas:

- Reunião com fornecedor de cortiça, para discussão de alguns aspetos da matéria-prima encomendada, assim como discussão de futuros trabalhos e/ou parcerias;
- Visita à CeNTI, para discussão de utilização de equipamentos para a aplicação de lacas;
- Reunião com o laboratório de investigação e desenvolvimento de aplicações com fibras sintéticas e naturais, *Fibrenamics* da Universidade do Minho;
- Reunião com equipa técnica da BMW para apresentação do conceito.

Das reuniões realizadas, resultou para alguns casos uma reorganização do *roadmap* criado, assim como foi possível obter informação importante para o desenvolvimento do trabalho.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação do presente trabalho foi o fator tempo, como foi já mencionado várias vezes. Dada a vasta lista de opções para incorporação da cortiça e das fibras naturais nos artigos da TMG Automotive e visto que ocorreram atrasos na obtenção das fibras, era necessário mais tempo para se estudar melhor a produção dos diferentes artigos e para testar os mesmos.

No caso da cortiça:

- Ao nível do processo industrial:
 - A compreensão e resolução de alguns fenómenos, como a formação de bolhas na superfície do PVC compacto. Este estudo levará à otimização da temperatura de secagem da cortiça, bem como das temperaturas ótimas para o processo de recobrimento da TMG;
 - Estudar comportamento da espuma incorporada com cortiça para comparação com a espuma atual da TMG com azodicarbonamida;
- Ao nível do produto final:
 - É essencial um estudo para encontrar estabilizantes ou filtros de UV, que sejam capazes de minimizar o mais possível o efeito da foto-degradação. Utilizar cortiça tratada, com cor mais clara para que não degrade a UV;

No caso das fibras naturais:

- Será importante encontrar solução para melhorar a produção de filmes de TPO através do processo de extrusão. Uma solução que foi discutida durante o período de estágio seria utilizar um aquecedor-misturador (existente na TMG Automotive) para formar um *masterbatch* de fibras naturais e TPO;
- Testes mecânicos complementares são também aconselhados, visto que não foi possível durante o trabalho efetuar-se um grande número de testes.

6 Referências

1. Wu, C.-S., *Renewable resource-based composites of recycled natural fibers and maleated polylactide bioplastic: Characterization and biodegradability*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(7): p. 1076-1084.
2. Puglia, D., J. Biagiotti, and J.M. Kenny, *A Review on Natural Fibre-Based Composites—Part II*. *Journal of Natural Fibers*, 2005. **1**(3): p. 23-65.
3. *Setor Automóvel*, <http://www.fiapal.com/fiapal.php?idconteudo=5>, consultado em 5 de Março de 2014.
4. *Sector Automóvel em Portugal acompanha declínio europeu* (http://www.cosec.pt/downloads/file91_pt.pdf).
5. ACAP, <http://www.acap.pt/conheca-a-importancia-do-sector-automovel-em-portugal.html?MIT=36493>, Consultado em 5 de Março de 2014. [cited 2014 5 de Março].
6. Jawaid, M. and H.P.S. Abdul Khalil, *Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review*. *Carbohydrate Polymers*, 2011. **86**(1): p. 1-18.
7. La Mantia, F.P. and M. Morreale, *Green composites: A brief review*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011. **42**(6): p. 579-588.
8. Giuseppe Cristaldi, A.L., Giuseppe Recca and Gianluca Cicala, *Composites Based on Natural Fibre Fabrics*. **17**(Woven Fabric Engineering): p. 25.
9. Koronis, G., A. Silva, and M. Fontul, *Green composites: A review of adequate materials for automotive applications*. *Composites Part B: Engineering*, 2013. **44**(1): p. 120-127.
10. John, M.J. and S. Thomas, *Biofibres and biocomposites*. *Carbohydrate Polymers*, 2008. **71**(3): p. 343-364.
11. Fortes, M.A., M.E. Rosa, and H. Pereira, *A cortiça*. 2004: Instituto Superior Técnico.
12. Gil, L., *Cork Composites: A Review*. *Materials*, 2009. **2**(3): p. 776-789.
13. Lopez, J.L., M. Sain, and P. Cooper, *Performance of natural-fiber-plastic composites under stress for outdoor applications: Effect of moisture, temperature, and ultraviolet light exposure*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **99**(5): p. 2570-2577.
14. *Coating that stay looking good*, <http://www.basf.com/group/corporate/en/literature-document:/Brand+Chimassorb-Brochure--Coatings+that+stay+looking+good+BASF+performance+additives-English.pdf> - *coatings that stay looking good - BASF performance additives*, Consultado em 28 de Maio de 2014.
15. *UV Degradation Mechanism*, <http://www.drb-mattech.co.uk/uv%20degradation.html>, Consultado em 13 de Março de 2014.
16. *Sunlight*, http://en.wikipedia.org/wiki/Sunlight#mediaviewer/File:Solar_Spectrum.png, consultado em 2 de Julho de 2014.
17. Schwartz, M.M., *Composite Materials Handbook*. 1983: McGraw Hill Higher Education.
18. Akil, H.M., et al., *Kenaf fiber reinforced composites: A review*. *Materials & Design*, 2011. **32**(8-9): p. 4107-4121.
19. Hawley, R.C., *Extruder apparatus and process for compounding thermoplastic resin and fibres*. 1992, Google Patents.

20. *Corkshell*, <http://www.schoeller-textiles.com/en/technologies/corkshell.html>, consultado em 2 de Julho de 2014.
21. Farag, M.M., *Quantitative methods of materials substitution: Application to automotive components*. *Materials & Design*, 2008. **29**(2): p. 374-380.
22. Imran Nazir Unar, S.A.S.a.S.A., *Effect of Various Additives on the Physical Properties of Polyvinylchloride Resin*. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, 2010. **11**(2): p. 44 - 50.
23. *LLDPE*, <http://www.matbase.com/material-categories/natural-and-synthetic-polymers/commodity-polymers/material-properties-of-linear-low-density-polyethylene-lldpe.html#properties>, consultado em 20 de Junho de 2014.
24. Oksman, K., M. Skrifvars, and J.F. Selin, *Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites*. *Composites Science and Technology*, 2003. **63**(9): p. 1317-1324.
25. *Flexing Crack Resistance*, <http://www.leatherusa.org/i4a/pages/index.cfm?pageid=3351>, consultado em 18 de Junho de 2014.
26. *Thermogravimetric Analysis*, http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis, consultado em 16 de Junho de 2014.
27. *Diffuse reflection*, http://en.wikipedia.org/wiki/Diffuse_reflection, consultado em 16 de Junho de 2014.
28. *Transmitância*, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Transmit%C3%A2ncia>, consultado em 15 de Junho de 2014.
29. Menard, K.P. *Dynamic Mechanical Analysis a Practical Introduction*. 2008; Available from: <http://public.eblib.com/EBLPublic/PublicView.do?ptilID=345166>.

Anexo 1 Imagens de microscopia eletrónica de varrimento a células de cortiça

Cortiça

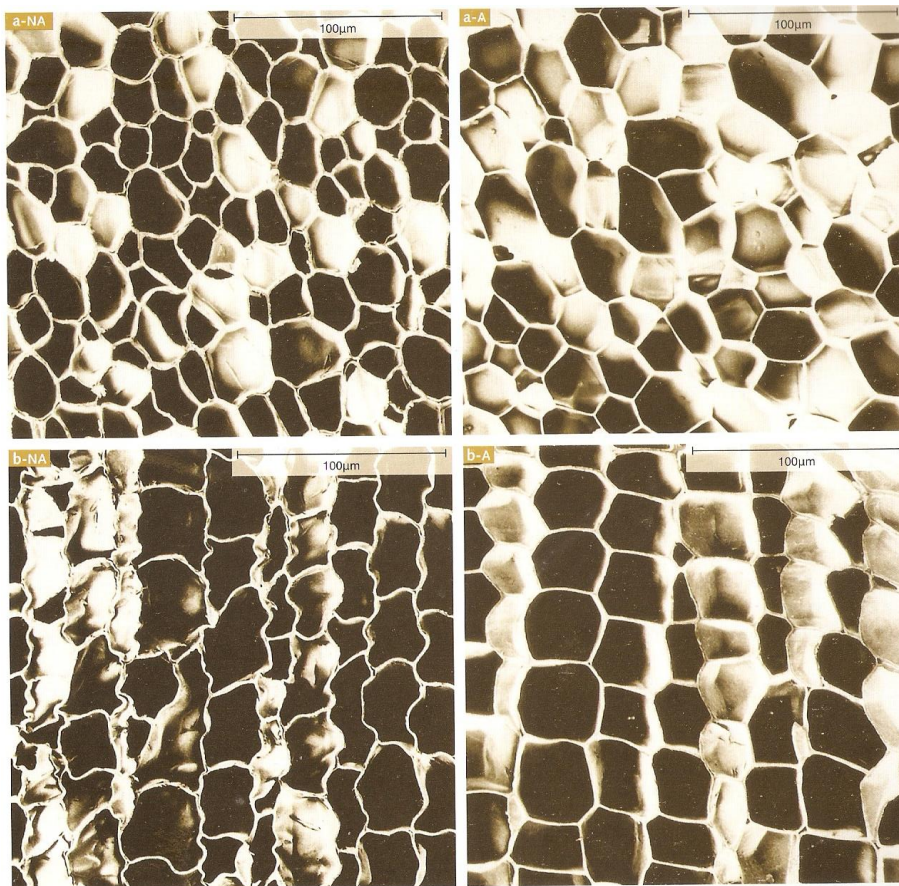


Figura 32 - Efeito do aquecimento ao ar, para uma temperatura de 300 °C e durante 1 hora, na estrutura celular da cortiça amadia. Imagens obtidas através de microscopia eletrónica de varrimento. As secções correspondem a: a) tangencial; b) não-tangencial; NA) não aquecidas; A) após aquecimento.[11]

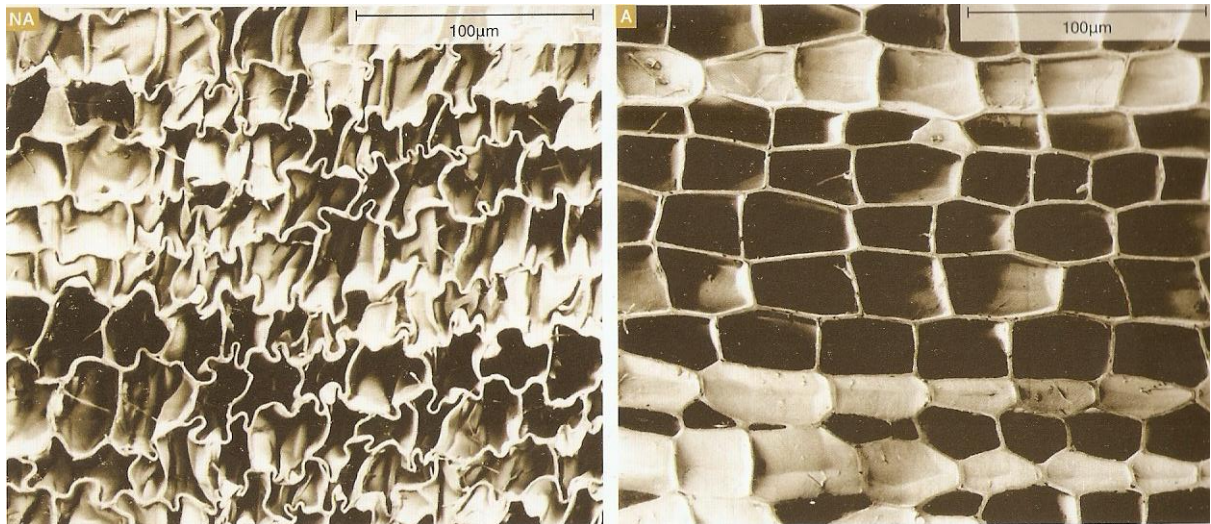


Figura 33 - Efeito do aquecimento ao ar, para uma temperatura de 200 °C durante 30 minutos, na estrutura celular da cortiça virgem. Imagens obtidas através de microscopia eletrónica de varrimento. As secções correspondem a: NA) não aquecida; A) aquecida[11]

Anexo 2 Imagens e gráficos complementares

Pelgon

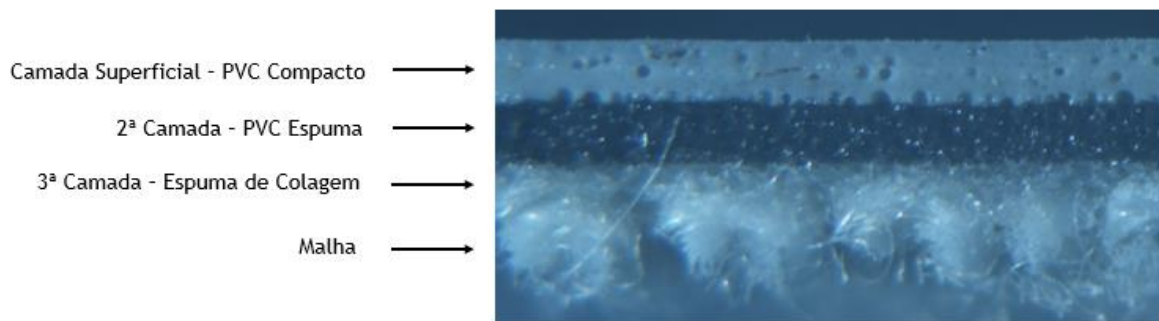


Figura 34 - Imagem de microscopia ótica, de um corte transversal a um artigo pelgon

Etapa de Lacagem

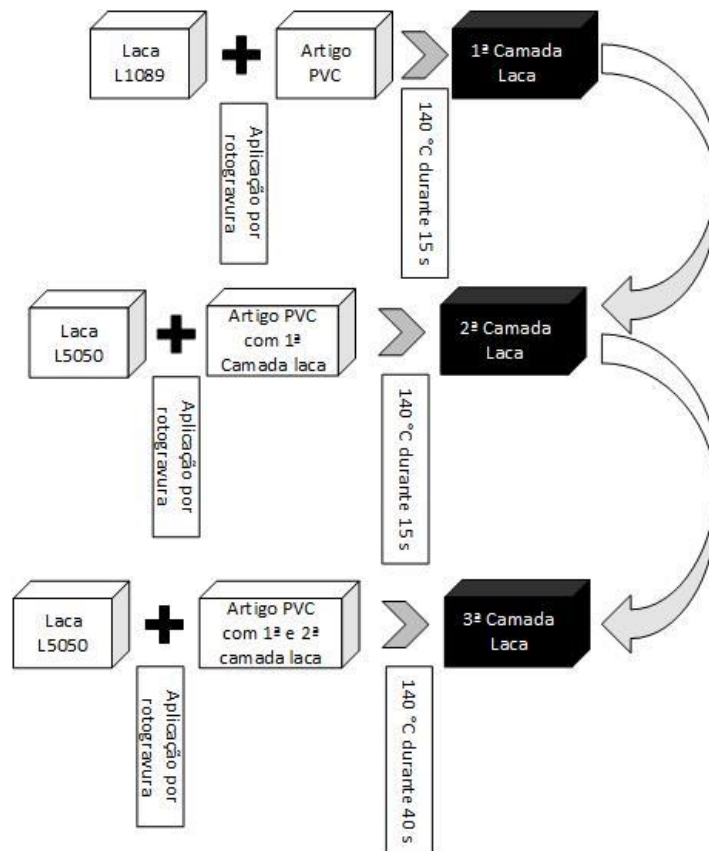


Figura 35 - Etapa de lacagem par o artigo pelgon

Cortiça

Etapa 1 - Estudo da Matéria-prima:

Teste de molhamento para as restantes granulometrias testadas.

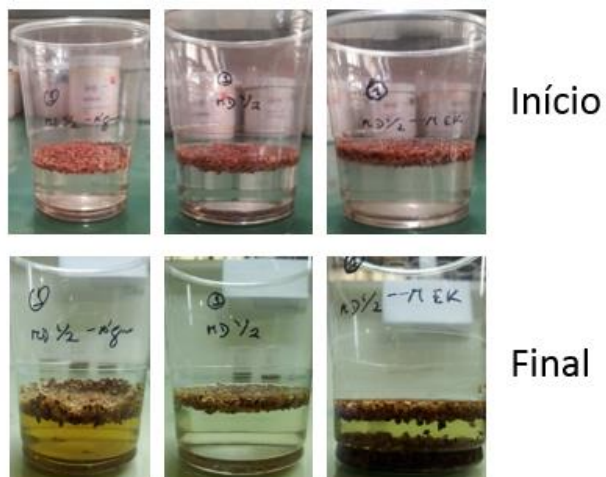


Figura 36 - Teste de molhamento para granulometria de Cortiça 5 (diâmetro máximo de 0,60 mm). a) Cortiça 5 em água; b) Cortiça 5 em plastificante; c) Cortiça 5 em Solvente

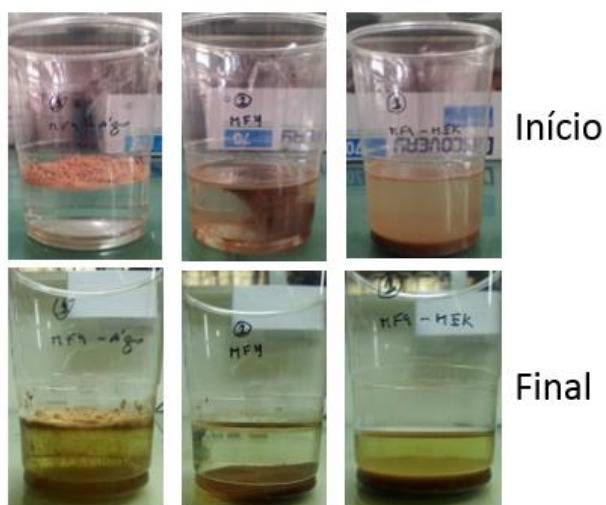


Figura 37 - Teste de molhamento para granulometria de Cortiça 2 (diâmetro máximo de 0,080 mm). a) Cortiça 2 em água; b) Cortiça 2 em plastificante; c) Cortiça 2 em Solvente

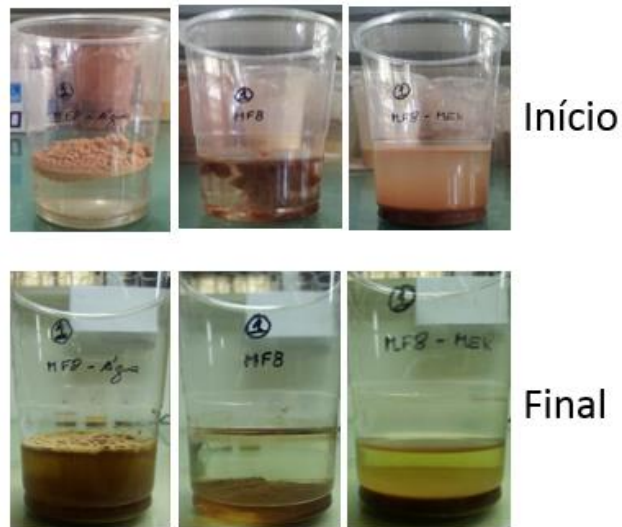


Figura 38 - Teste de molhamento para granulometria de Cortiça 1 (diâmetro máximo de 0,063 mm). a) Cortiça 1 em água; b) Cortiça 1 em plastificante; c) Cortiça 1 em Solvente

Bolhas de ar libertadas no teste de molhamento



Figura 39 - Libertação de bolhas de ar, durante o teste de molhamento e passadas 24 h do início do mesmo. Granulometria Cortiça 1

Etapa 2 - Incorporação da cortiça nos artigos da TMG Automotive

Pastas com cortiça, usadas no teste de sedimentação/flutuação.

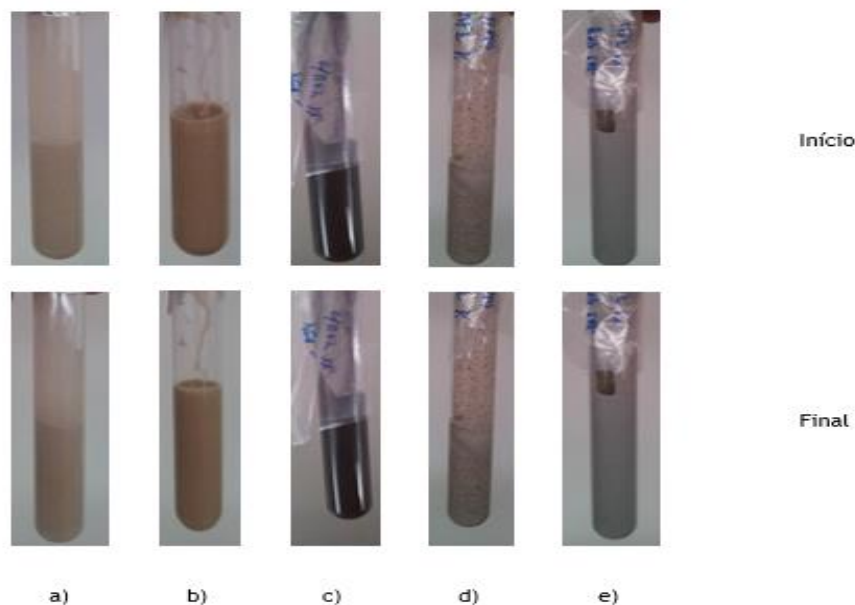


Figura 40 - Teste de sedimentação para diferentes pastas. a) 2PLDB (PVC compacto) com 1 % Cortiça 1; b) 2FAAF (PVC espuma) com 1 % Cortiça 1; c) 2PLDB com pigmentação preta e 1 % Cortiça 3; d) 2PLDB com 4 % Cortiça 3; e) 2PLDB com pigmentação cinzenta e 1 % Cortiça 3

Viscosidades de diferentes pastas

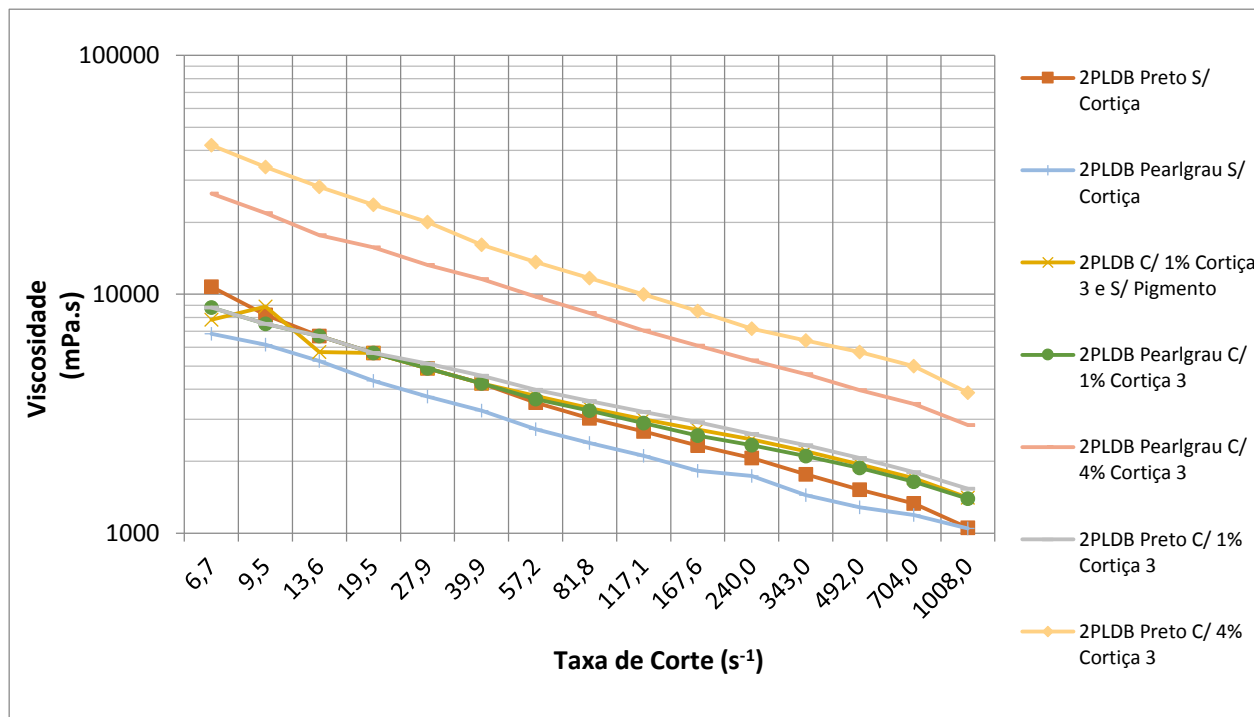


Figura 41 - Viscosidades de diferentes percentagens e granulometrias em pastas de PVC compacto

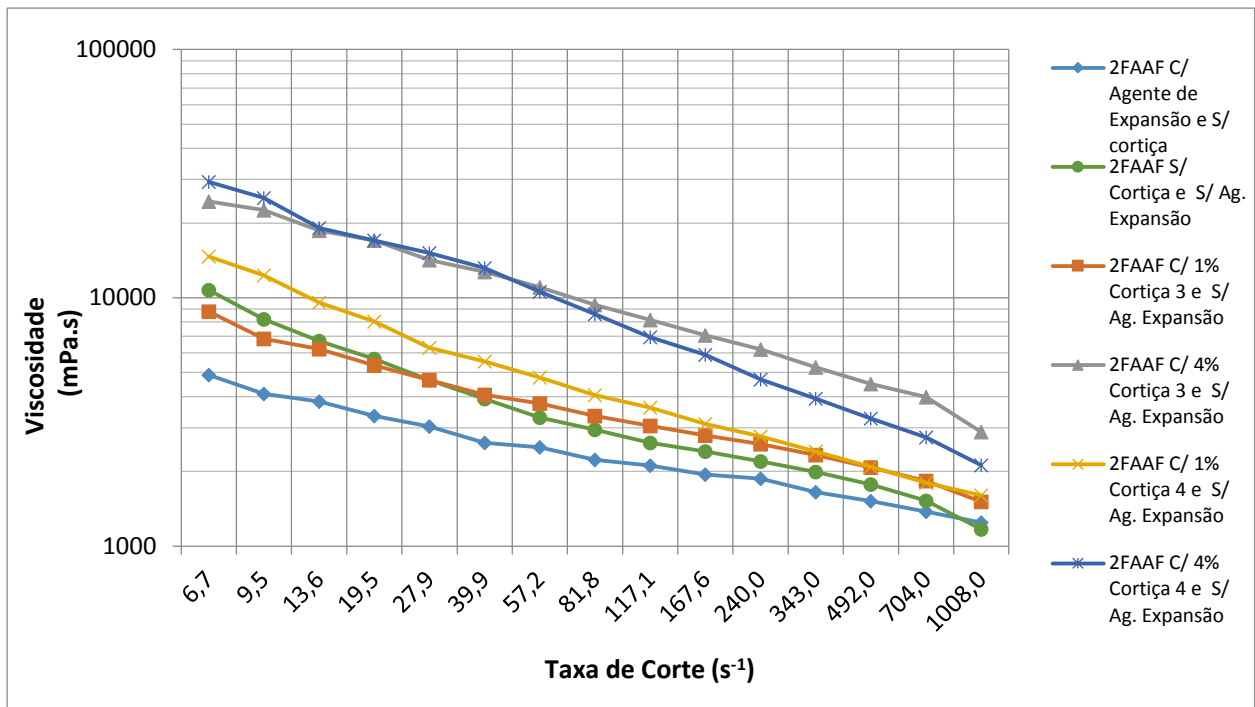


Figura 42 - Viscosidades de diferentes percentagens e granulometrias em pastas de PVC espuma

Artigos pelgon produzidos

Imagens dos diferentes artigos pelgon produzidos com e sem cortiça.

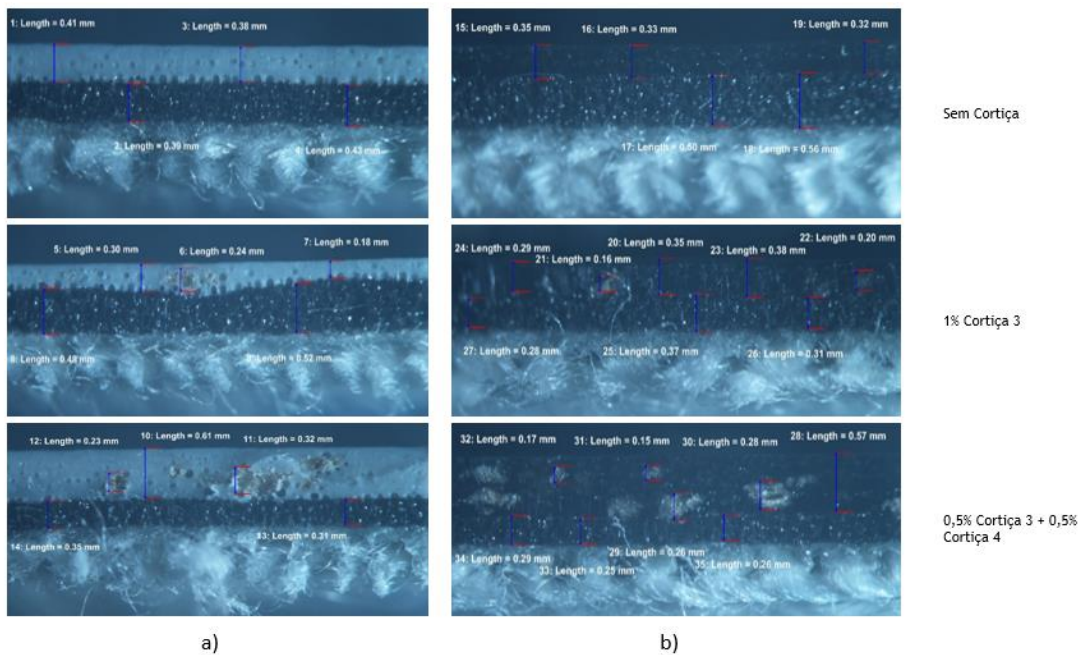


Figura 43 - Imagens obtidas através do microscópio disponível na TMG Automotive, dos artigos pelgon produzidos com e sem cortiça: a) artigo de cor pearlgrau; b) artigo de cor Preta

Tabela 13 - Receita de artigos pelgon produzidos para a vertente Funcional

Imagem	Componente	(Amostra_31_PVC) Referência Pearlgrau sem cortiça	(Amostra_57_PVC) 1% Cortiça 3 Compacta	(Amostra_58_PVC) 4% Cortiça 3 Compacta	(Amostra_61_PVC) 1% Cortiça 4 Espuma	(Amostra_62_PVC) 4% Cortiça 4 Espuma	(Amostra_67_PVC) 1% Cortiça 3 Espuma	(Amostra_68_PVC) 4% Cortiça 3 Espuma
	Laca D3 - L5050 (12 g·m ⁻²)	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não
	Laca D2- L5050 (12 g·m ⁻²)	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não
	Laca D1 - L1089 (12 g·m ⁻²)	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Não
	Camada Superficial PVC Compacto - 2PLDB (350 g·m ⁻²)	Pigmentação Pearlgrau	Pigmentação Pearlgrau Cortiça 3 (1%)	Pigmentação Pearlgrau Cortiça 3 (4%)	Pigmentação Preto	Pigmentação Preto	Pigmentação Pearlgrau	Pigmentação Pearlgrau
	Segunda Camada PVC Espuma - 2FAAF (250 g·m ⁻²)	sim	sim	sim	sim Cortiça 4 (1%)	sim Cortiça 4 (4%)	sim Cortiça 3 (1%)	sim Cortiça 3 (4%)
	Terceira Camada - Colagem FABO (120 g·m ⁻²)	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
	Malha	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim

Tabela 14 - Receita de artigos pelgon produzidos para a vertente Estética

Imagem	Componente	(Amostra_51_PVC) Referência Pearlgrau sem cortiça	(Amostra_52_PVC) 1% Cortiça 3 Pearlgrau	(Amostra_53_PVC) 0,5% Cortiça 3 + 0,5% Cortiça 4 Pearlgrau	(Amostra_54_PVC) Referência Preto sem cortiça	(Amostra_55_PVC) 1% Cortiça 3 Preto	(Amostra_56_PVC) 0,5% Cortiça 3 + 0,5% Cortiça 4 Preto
	Laca D3 - L5050 (12 g·m ⁻²)	sim	sim	sim	sim	sim	sim
	Laca D2- L5050 (12 g·m ⁻²)	sim	sim	sim	sim	sim	sim
	Laca D1 - L1089 (12 g·m ⁻²)	sim	sim	sim	sim	sim	sim
	Camada Superficial PVC Compacto - 2PLDB (350 g·m ⁻²)	Redução Pigmentação Pearlgrau	Redução Pigmentação Pearlgrau Cortiça 3 (1%)	Redução Pigmentação Pearlgrau Cortiça 3 (0,5%) + Cortiça 4 (0,5%)	Redução Pigmentação Preto	Redução Pigmentação Preto Cortiça 3 (1%)	Redução Pigmentação Preto Cortiça 3 (0,5%) + Cortiça 4 (0,5%)
	Segunda Camada PVC Espuma - 2FAAF (250 g·m ⁻²)	sim	sim	sim	sim	sim	sim
	Terceira Camada - Colagem FABO (120 g·m ⁻²)	sim	sim	sim	sim	sim	sim
	Malha	sim	sim	sim	sim	sim	sim

Massa Volúmica

Foi estudada em separado, a massa volúmica para o filme de PVC compacto e para o PVC Espuma quando usada diferente percentagem de cortiça.

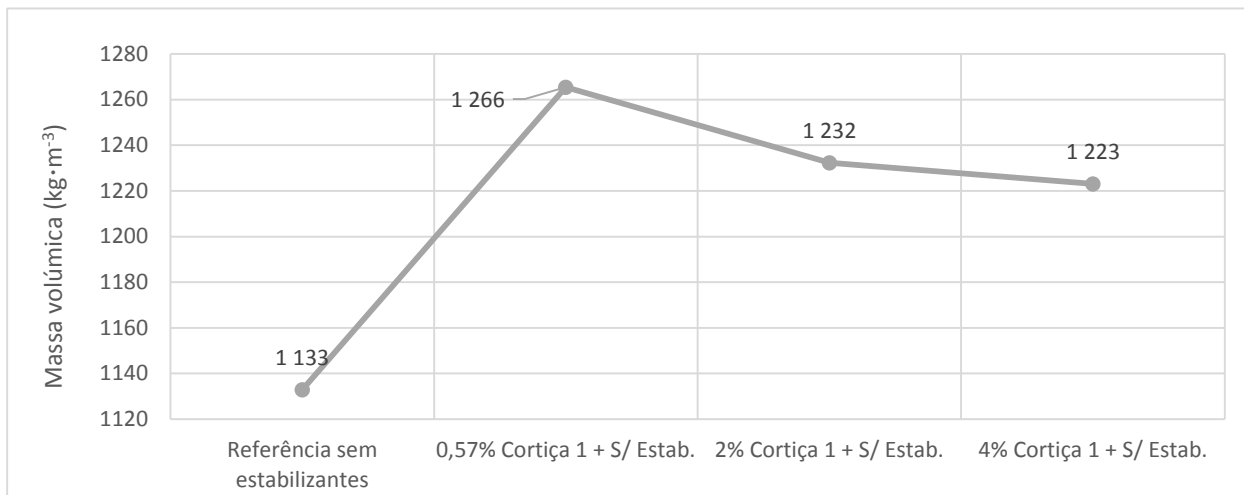


Figura 44 - Massa volúmica de diferentes filmes de PVC compacto, contendo diferentes percentagens de cortiça

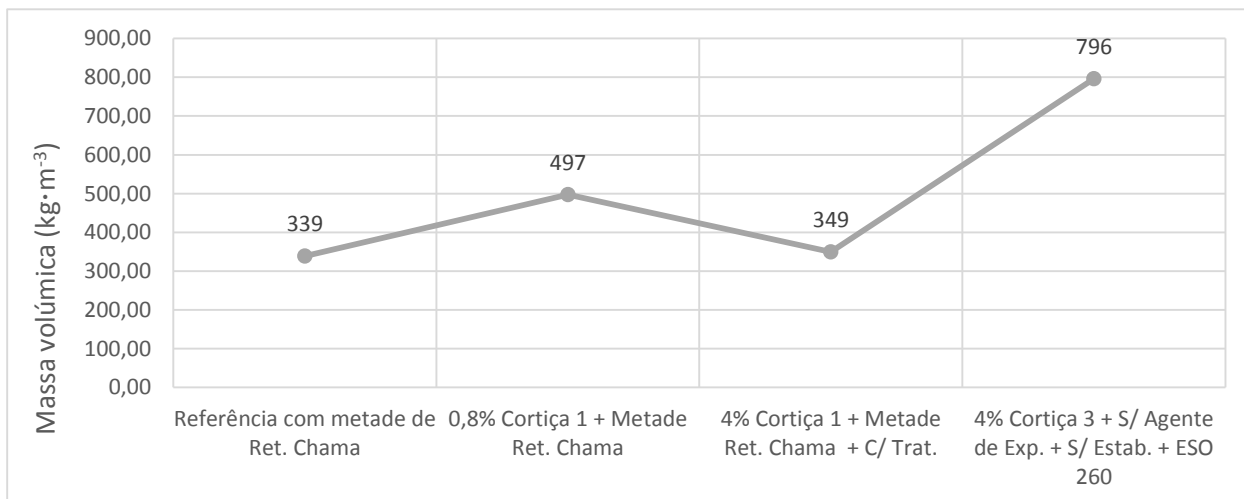


Figura 45 - Massa volúmica de diferentes filmes de PVC espuma, contendo diferentes percentagens de cortiça e diferentes granulometrias

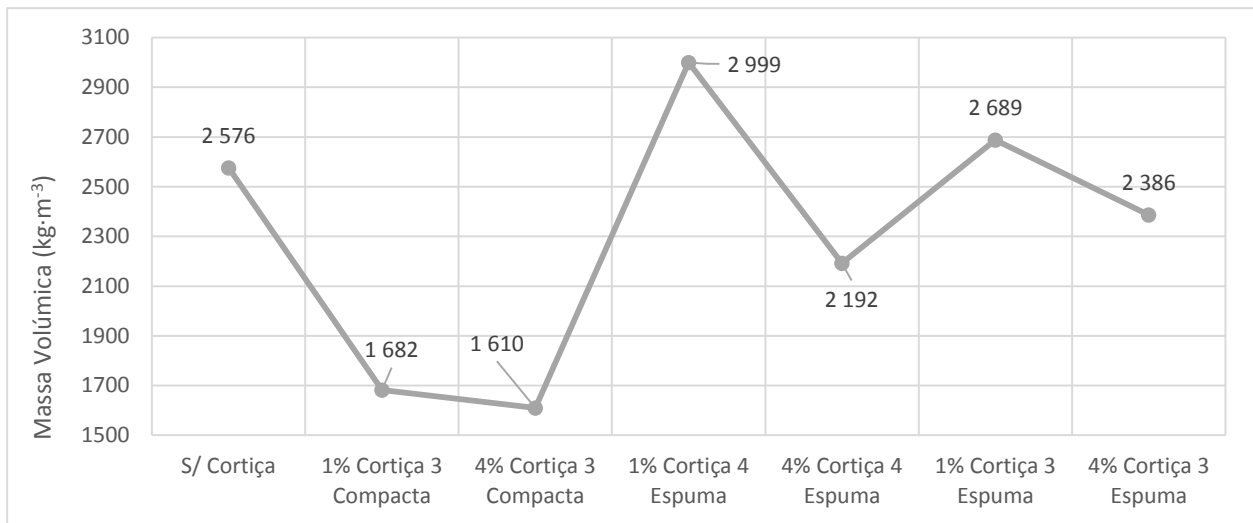


Figura 46 - Massa volúmica de artigos pelgon com cortiça ou na camada superficial (PVC compacto), ou na camada intermédia (PVC espuma)

Massa Volúmica teórica

A equação 3 apresentada no capítulo de Resultados e Discussão foi determinada segundo o seguinte raciocínio:

1.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\rho_{final}}{\rho_{inicial}} = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \cdot \frac{V_{inicial}}{V_{final}}, \text{ assumindo que } V_{inicial} = V_{final}, \text{ fica:}$$

$$\frac{\rho_{final}}{\rho_{inicial}} = \frac{m_{final}}{m_{inicial}} \cdot \frac{V_{inicial}}{V_{final}} \leftrightarrow \frac{\rho_{final}}{\rho_{inicial}} = \frac{m_{final}}{m_{inicial}}, \text{ em que } \rho_{inicial} = \rho_{2PLDB} \text{ e } m_{inicial} = m_{2PLDB}$$

2.

$$m_{2PLDB} = \frac{\rho_{2PLDB}}{\rho_{cortiça}} \cdot m_{cortiça}$$

3.

$$m_{final} = m_{inicial} - \Delta m = m_{inicial} - (m_{2PLDB} - m_{cortiça}) \leftrightarrow m_{final} = m_{inicial} - m_{cortiça} \left(\frac{\rho_{2PLDB}}{\rho_{cortiça}} - 1 \right)$$

4.

$$\rho_{final} = \frac{m_{2PLDB} - m_{cortiça} \times \left(\frac{\rho_{2PLDB}}{\rho_{cortiça}} - 1 \right)}{m_{2PLDB}} \times \rho_{2PLDB}, \text{ em que assumiu-se que } m_{2PLDB} = 100 \text{ kg}$$

Sabendo desta forma a massa e massa volúmica de cada granulometria de cortiça, e sabendo a massa e massa volúmica da pasta de PVC compacta (2PLDB), é possível determinar a massa volúmica final do filme, de forma a simular a variação da massa volúmica do filme de PVC compacto com a variação de percentagem de cortiça.

Teste de combustibilidade

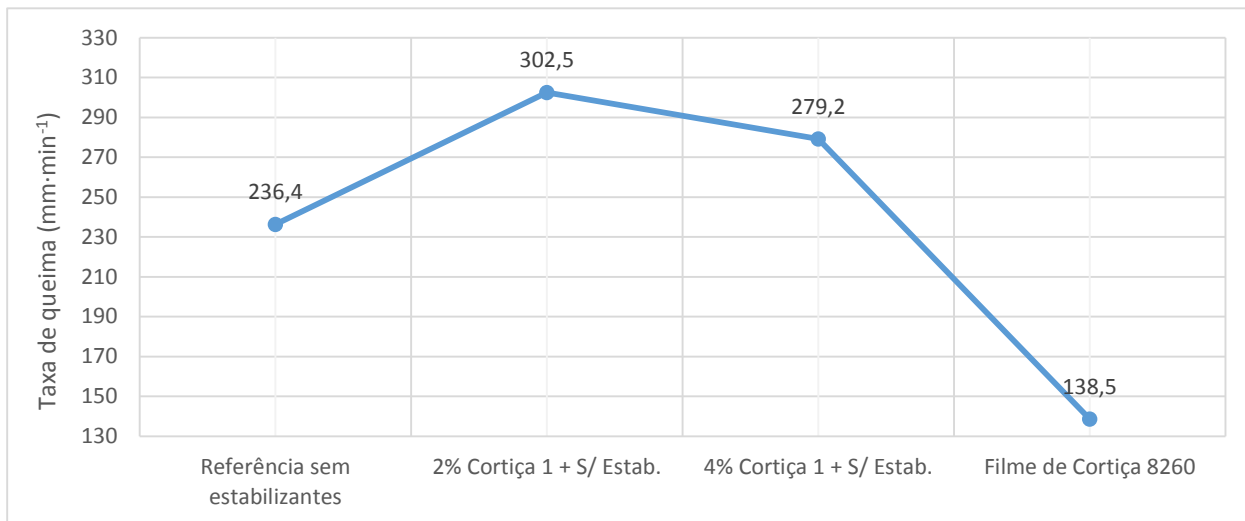


Figura 47 - Teste de combustibilidade para a camada de PVC compacto. Comparação com filme de cortiça

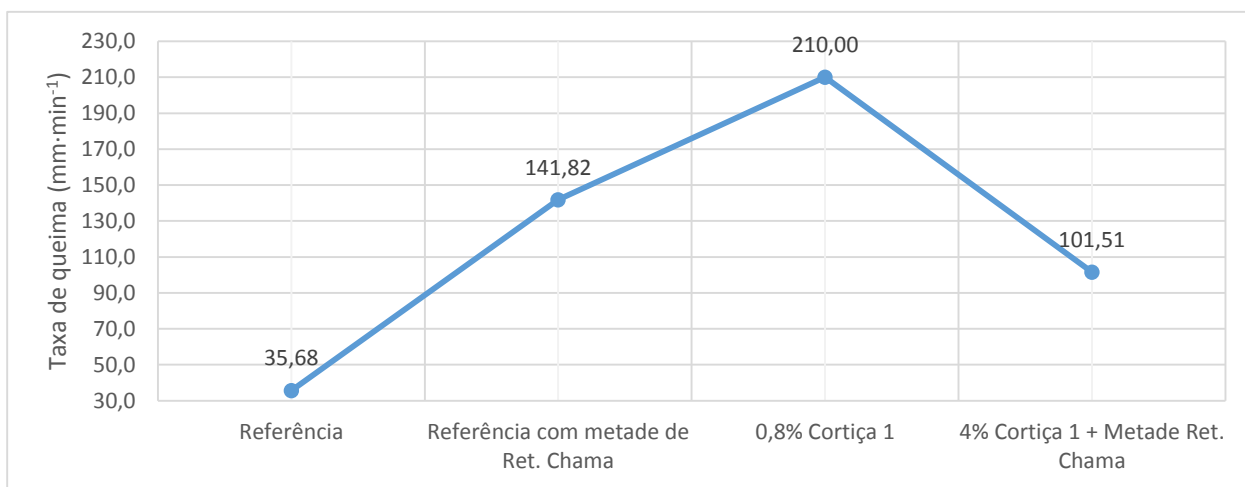


Figura 48 - Teste de combustibilidade para a camada de PVC espuma

Testes de Solidez à luz

Filmes de cortiça com e sem tinta (Vermelha e verde).

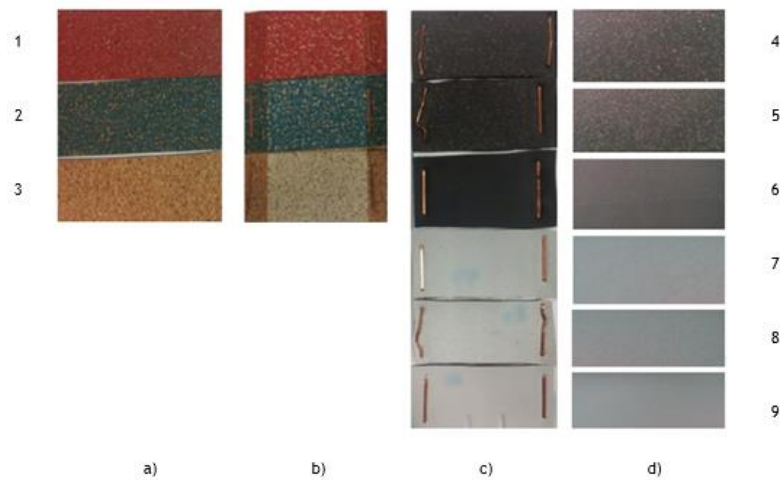


Figura 49 - Ensaio de solidez à luz, 1 ciclo (69 h). a) Referência filme de cortiça; b) Filme de cortiça após ciclo de UV; c) Artigos pelgon com e sem cortiça após 1 ciclo de UV; d) Referência artigos pelgon

Testes de abrasão e flexão *baliflex*, realizados aos artigos

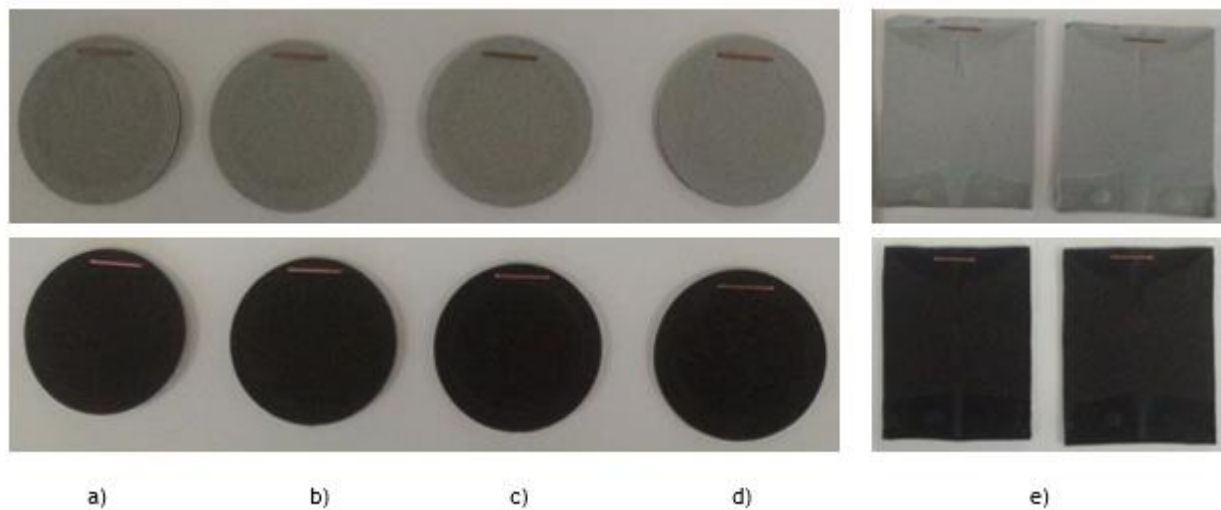


Figura 50 - Amostras com 1 % de Cortiça 3 no PVC compacto: a) teste abrasão 20000 ciclos; b) teste abrasão 40000 ciclos; c) teste abrasão 60000; d) teste abrasão 60000; e) teste flexão *Baliflex*

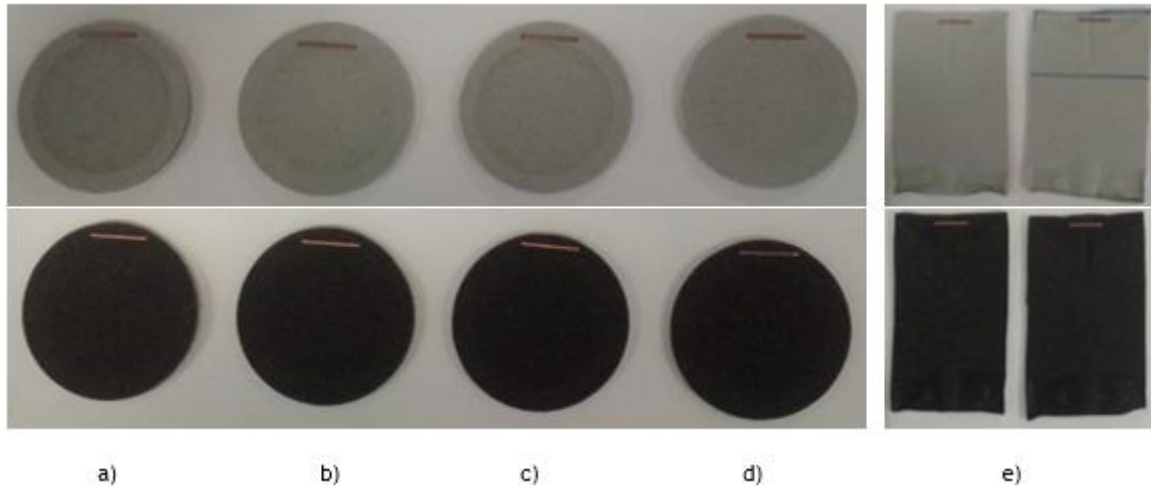


Figura 51 - Amostras com 0,5% de Cortiça 3 + 0,5% Cortiça 4 no PVC compacto: a) teste abrasão 20000 ciclos; b) teste abrasão 40000 ciclos; c) teste abrasão 60000; d) teste abrasão 60000; e) teste flexão Baliflex

Artigos de PUR produzidos

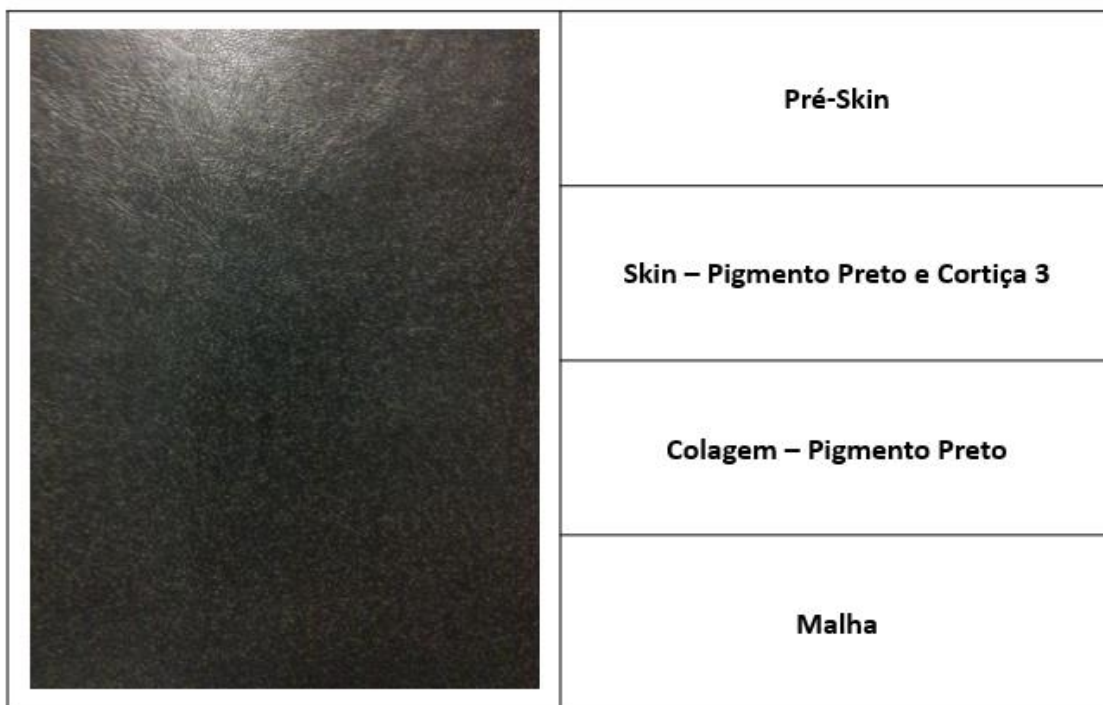


Figura 52 - Artigo de PUR com pigmentação preta e com 1 % de Cortiça 3 incorporada



Figura 53 - Artigo de PUR com pigmentação azul St. Germain e com 1 % de Cortiça 3 incorporada

Fibras naturais

Etapa 2 - Incorporação das fibras naturais num termoplástico

Imagens de filmes de LLDPE com fibras naturais incorporadas

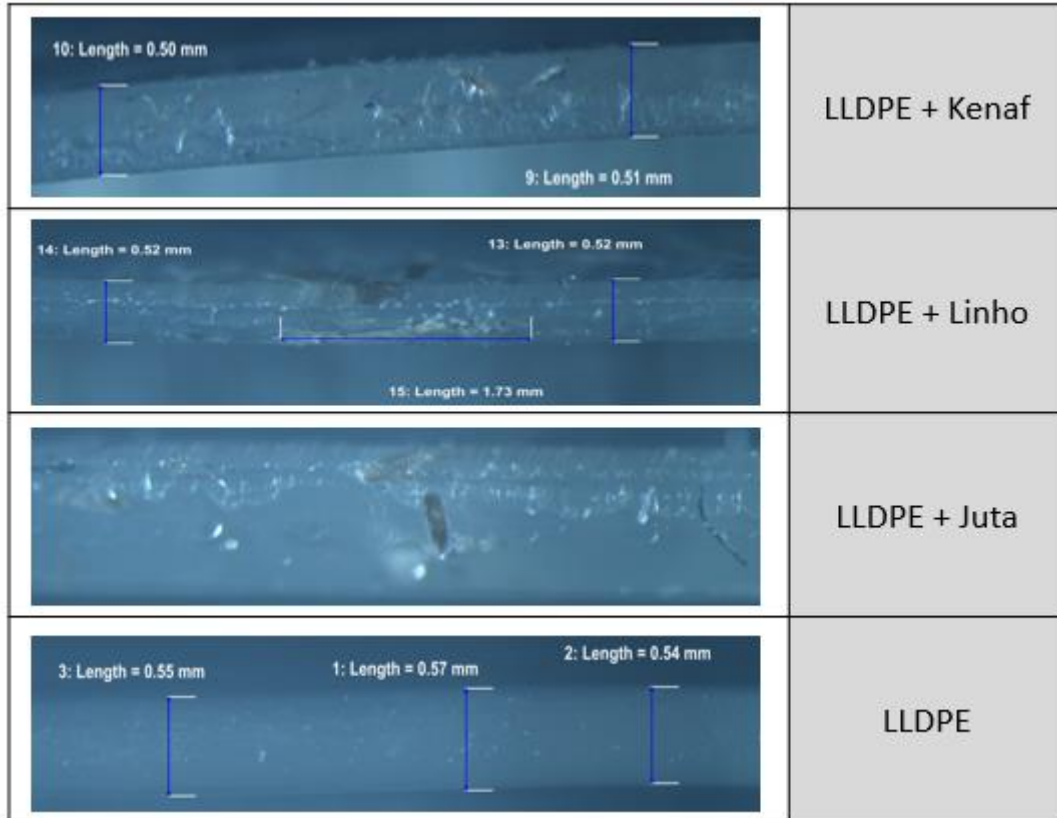


Figura 54 - Imagens de microscópio de filmes de LLDPE com fibras naturais, produzido por extrusão

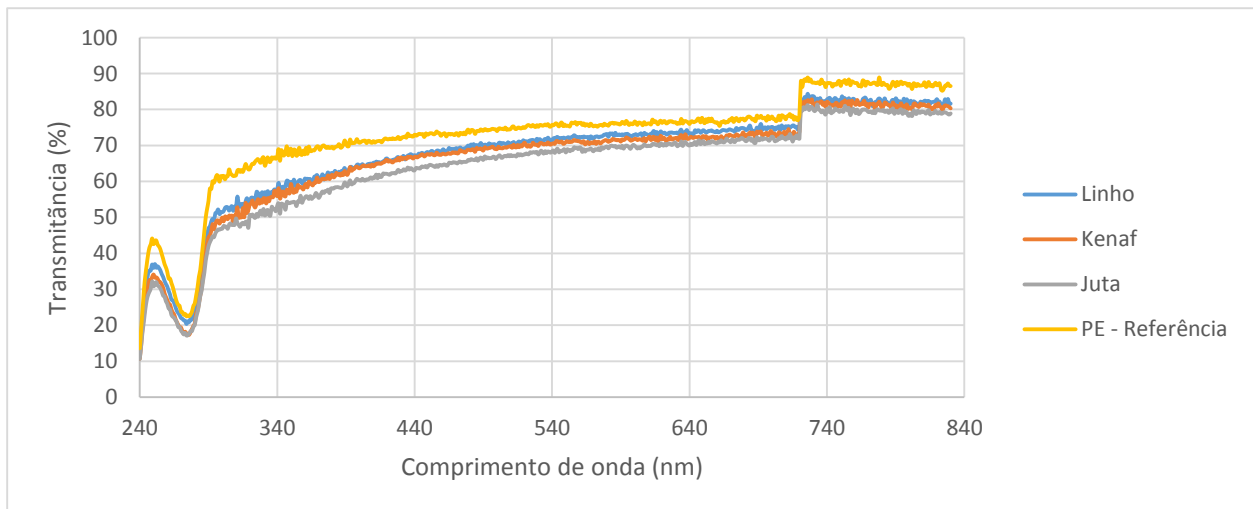


Figura 55 - Transmitância realizada a filmes de LLDPE com diferentes fibras naturais incorporadas

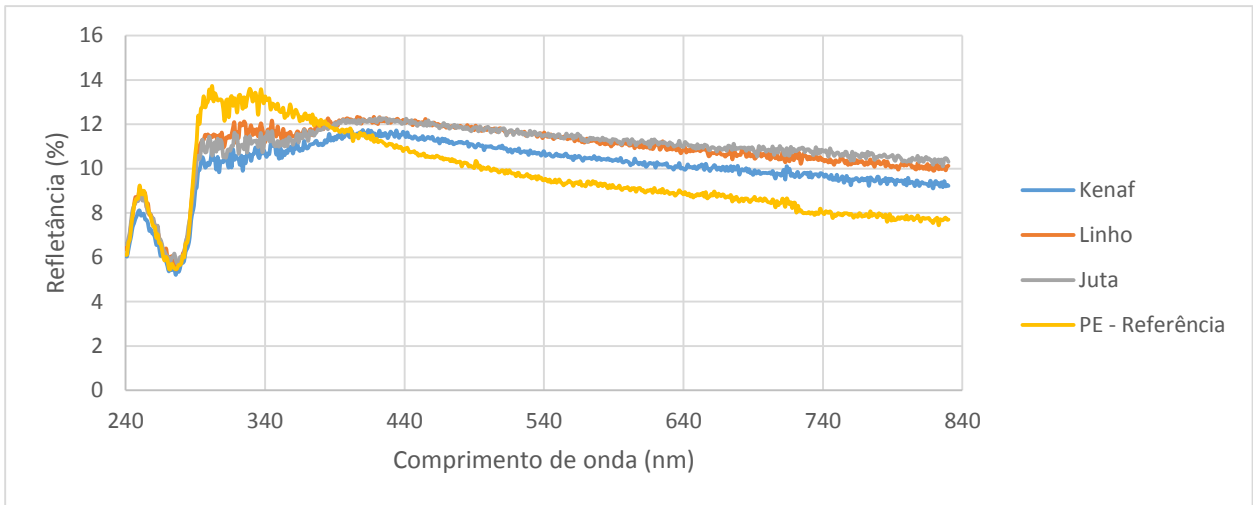


Figura 56 - Refletância realizada a filmes de LLDPE com diferentes fibras naturais incorporadas

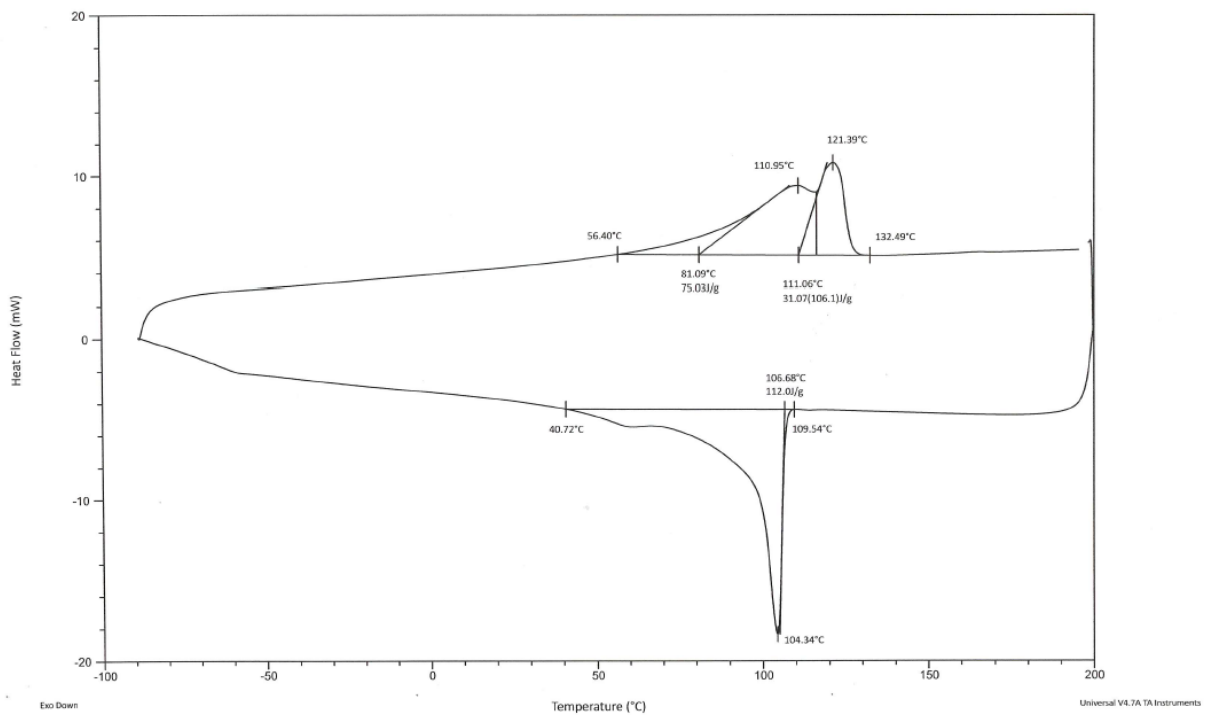


Figura 57 - Ensaio de DSC realizado a um filme de LLDPE

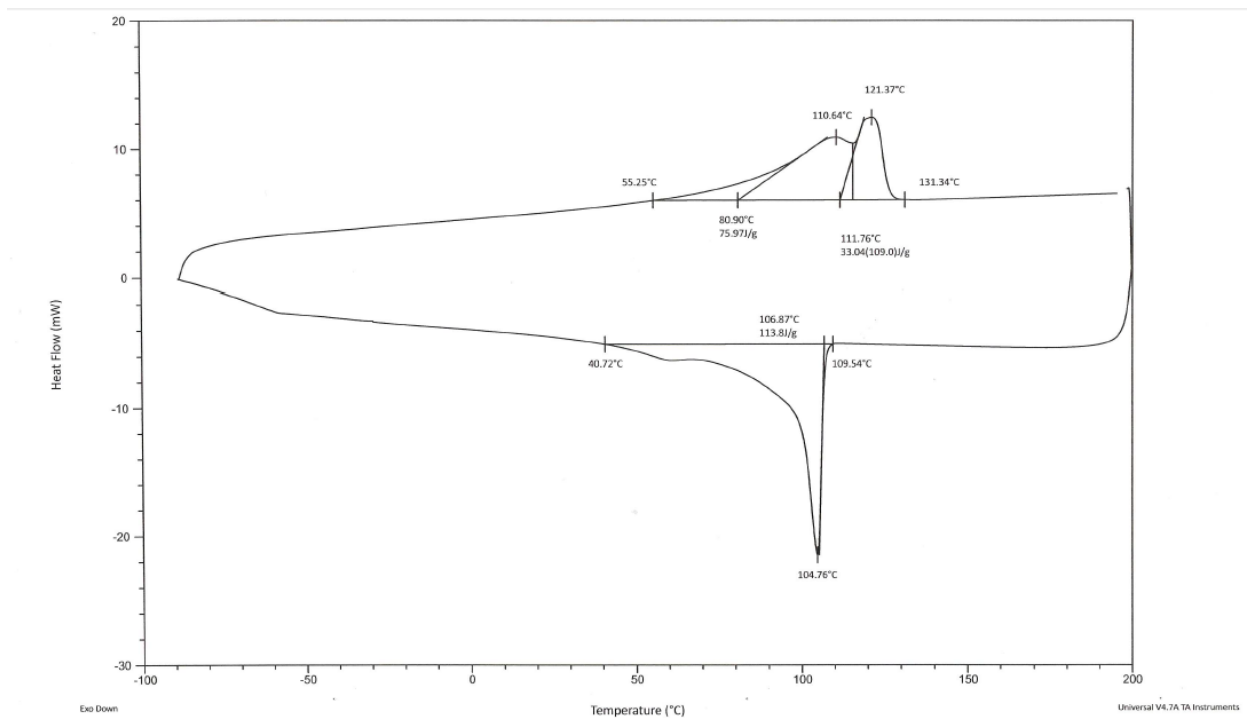


Figura 58 - Ensaio de DSC realizado a um filme de LLDPE com fibras de Kenaf incorporadas

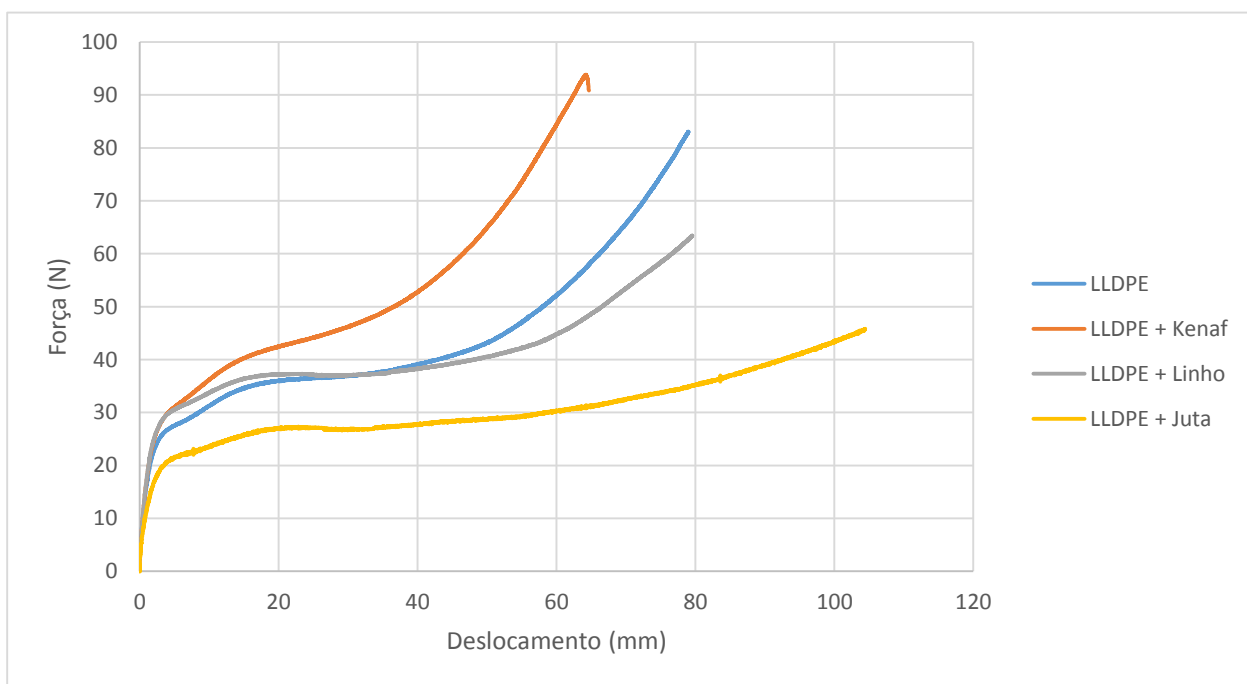


Figura 59 - Ensaio de tração para a teia do filme de LLDPE com fibras naturais incorporadas

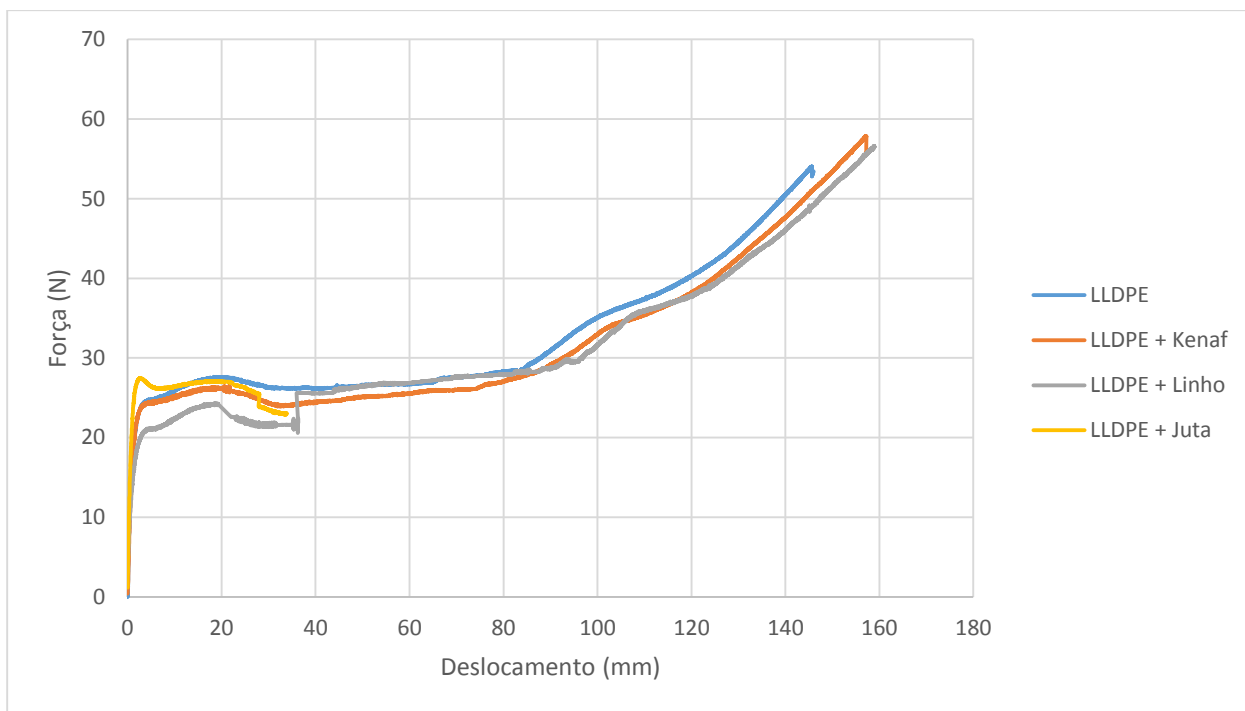


Figura 60 - Ensaio de tração para a trama do filme de LLDPE com fibras naturais incorporadas

Resultados da extrusão de uma receita de TPO com diferentes fibras e diferentes percentagens das mesmas:

Tabela 15 - Aplicação de diferentes percentagens mássicas de fibras naturais, numa receita de TPO, e avaliação do processo por escala: 1 (Muito Mau); 1 - 2 (Mau); 2 - 3 (Razoável); 3 - 4 (Bom); 4 - 5 (Muito Bom); 5 (Excelente)

Fibra	Referência	Linho			Kenaf					Juta		
		1 %	5%	10%	1 %	2%	3%	5%	10%	1 %	5%	10%
Percentagem Fibra	0	1 %	5%	10%	1 %	2%	3%	5%	10%	1 %	5%	10%
Quantidade em 500 g de TPO (g)	0	5	25	50	5	10	14	25	50	5	25	50
Viabilidade Extrusão	5	1 - 2	1	1	2 - 3	1 - 2	1 - 2	1	1	2 - 3	1	1



Figura 61 - Amostras de filme produzido por extrusão, composto por TPO com fibras de linho incorporadas

Anexo 3 Planeamento de experiências

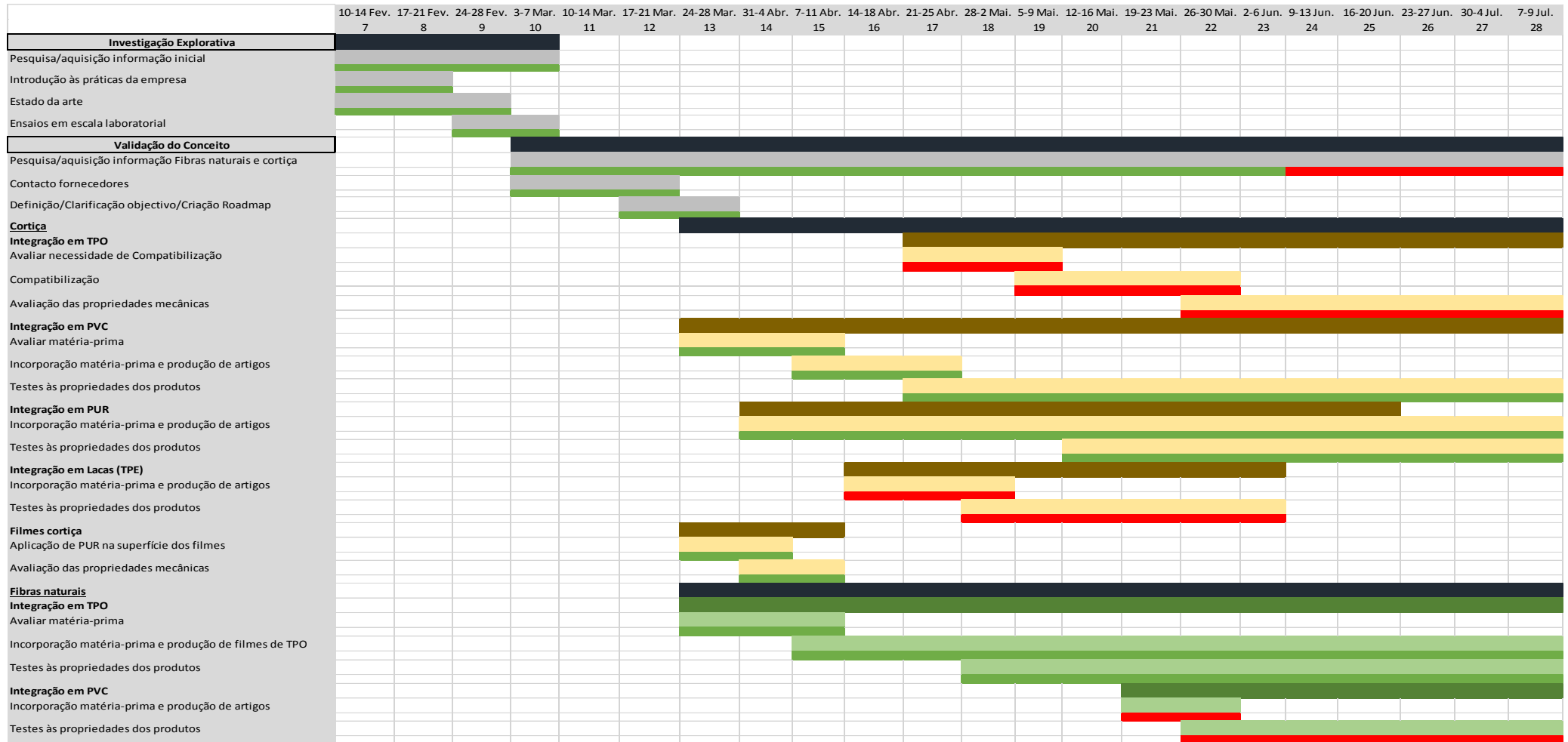


Figura 62 - Planeamento de experiências desenvolvido durante o estágio curricular