



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Tatiana Machado Pires

Desenvolvimento de Compósitos de Cortiça para a Indústria Automóvel

Tese de Mestrado

Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

Trabalho orientado sob a supervisão de:

Professora Doutora Carla Isabel Domingues Correia
Martins

Engenheiro Álvaro Daniel Martins Almeida Batista

junho de 2022

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este representa um trabalho académico e, como tal pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que pertence aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder recorrer à utilização de informação presente no trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

Licença deste trabalho concedida aos utilizadores



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Agradecimentos

O término da presente dissertação representa o fim de vários ciclos: primeiro, um ciclo de cinco bons anos de aprendizagem, precedidos de mais doze; e, um ciclo, não menos importante, de crescimento pessoal.

No decorrer do trabalho desenvolvido tive o prazer e privilégio de conhecer novas realidades e pessoas, que se demonstraram sempre disponíveis para apoiar e orientar o meu trabalho. Assim, expresso os meus colossais agradecimentos a todos os que fizeram parte do meu percurso, quer de forma direta ou indireta.

Primeiro, gostaria de remeter um agradecimento enorme pela oportunidade oferecida por parte da entidade empresarial. Os recursos disponibilizados, o acesso à informação, à diversidade de conhecimento foi muito gratificante e uma experiência sem comparação.

Em segundo, mas igualmente importante, encontram-se as pessoas que impactaram este projeto. Com muito apreço e estima, a Professora Doutora Carla Isabel Domingues Correia Martins, por toda a dedicação, preocupação e incentivo. À Engenheira Cláudia e ao Engenheiro Álvaro, pela inserção no seu mundo de trabalho, pelo tempo e empenho que dedicaram a este projeto e pela liberdade proporcionada. Aos responsáveis pelo departamento e laboratório, Engenheiros Eduardo Soares e João Carvalho. Às pessoas que diariamente convivi, onde experienciei o melhor de pertencer a uma equipa, Engenheiras Rafaela Morris, Ana Rodrigues, Sofia Paixão, Marta Reinas, ao Tiago Peixoto e os meus colegas estagiários Susana, Márcia, Nádía e Nuno.

Àqueles que estão presentes, nas melhores e piores etapas, para apoiar, encorajar e partilhar todos os momentos, a família.

Por último, um eterno agradecimento a quem já não tenho o prazer de ter presente!

A vós, a maior gratidão!

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 30 de junho de 2022

Nome Completo: Tatiana Machado Pires

Assinatura:

Assinado por: **Tatiana Machado Pires**
Num. de Identificação: 15652206



Resumo

Título: Desenvolvimento de Compósitos de Cortiça para a Indústria Automóvel

A indústria automóvel encontra-se em desenvolvimento constante a todos os níveis, desde os materiais utilizados, às técnicas de fabrico, ao design e aos requisitos e exigências necessárias. No entanto, a preocupação crescente com o planeta tem redirecionado as estratégias da indústria, ajustando o seu desenvolvimento para a diminuição ou mesmo a anulação do impacto ambiental negativo gerado. Embora os compósitos utilizados no automóvel sejam maioritariamente com polímeros e fibras sintéticas, têm vindo a ser desenvolvidos novos materiais para a sua substituição, que recorrem a alternativas mais sustentáveis. Assim, o recurso a materiais naturais, como matriz polimérica ou como fibra é um meio para diminuir o impacto ambiental causado, sendo a cortiça um material com potencial de utilização.

Face aos requisitos impostos às OEM pelos governos, as empresas encontram-se numa demanda pela sustentabilidade, o que fomenta a introdução de novos compósitos, como é o caso de compósitos poliméricos com incorporação de cortiça, nos quais a cortiça confere um aspeto estético de luxo e representa um material com pegada de carbono negativa. Portanto, o objetivo da dissertação prende-se ao desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos com cortiça adequados para utilização na indústria automóvel.

O trabalho desenvolvido engloba uma análise de mercado para aferir qual a matriz mais adequada, assim, sendo o Polipropileno um dos quatro polímeros mais utilizados na indústria automóvel, é por isso a matriz polimérica escolhida. De modo, a acomodar as necessidades ambientais, recorre-se à utilização de um Polipropileno reciclado e, para consolidar resultados é também estudado um Polipropileno com agentes de nucleação de forma a inferir sob a contração típica do polímero. Procede-se para o design de formulações por forma a permitir inferir a influência: das matrizes; da adição de cortiça com granulometria e em percentagens diferentes e da incorporação de aditivos. Os ensaios realizados permitem uma caracterização mecânica, física, reológica e morfológica.

Os resultados obtidos permitem concluir que a adição de cortiça prejudica as propriedades de resistência à tração e ao impacto de todas as matrizes, a cortiça afeta a fluidez do polímero diminuindo-a e a microscopia revela alguns defeitos no interior das amostras que estão associadas à presença de cortiça. Um resultado que favorece estes compósitos é o facto da adição de cortiça permitir reduzir o peso do compósito.

Em suma, os resultados obtidos apesar de algumas propriedades serem prejudicadas permitem concluir que o trabalho efetuado apresenta potencial para se afirmar na indústria.

Palavras-chave: automóvel; compósitos; cortiça; desenvolvimento; propriedades.

Abstract

Title: Development of Cork Composites for the Automotive Industry

The automotive industry faces a continuous development at all levels. Since the materials that it is used, the fabrication technique, the design or the requisites and demands require that development. However, the evolving worry for the planet preservation has been redirecting the strategies used by the industry it is necessary to adjust the development to include the decreasing or to vanish at all the negative environment impact caused. Even though most composites are made from synthetic polymers and fibers, the development of composites more sustainable have been done. So, the use of natural materials, matrix or fiber, are a way to reduce the negative impact with cork being a material with great potential.

According to the demands made by the governments, the OEM's must become more sustainable. So, this drives the industry to welcoming new composites, like cork composites. The presence of cork gives an extravagant aesthetics and is a material with negative footprint. Therefore, the objective of this dissertation is the development and characterization of polymer and cork composites suited to be used in the automotive industry.

The work done requires an analysis of the market to able the choice of the polymer matrix, which is the Polypropylene since it is one of the four main polymers used at this industry. In a way that is possible to accommodate the environment needs it is studied the use of a recycled polypropylene and, for the consolidation of some results it is also studied the use of a nucleated polypropylene to analyze the typical contraction that occur. The following phase requires the definition of the formulations to allow the study of the influence of the different matrixes used, the effect of adding cork at different percentages and sizes and the incorporation of additives. The data collected allows a mechanical, physical, rheological, and morphological characterization.

The results obtained allows some conclusions like the tensile strength, modulus and impact resistance decrease with the addition of cork for all matrixes. Cork difficult the ability of the composite to flow. Microscopy reveals the presence of some defects associated with the presence of cork. A positive result is that the cork allows the reduction of the composite weight.

In conclusion, the results obtained allows to conclude that the work developed contain potential to enter the industry despite the fact some properties are negatively affected by the presence of cork.

Key words: automotive, composites, cork, development, properties.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Índice de Figuras	x
Índice de Tabelas	xi
Lista de Siglas e Abreviaturas	xii
1. Introdução	1
1.1. Apresentação da empresa	1
1.2. Enquadramento e Motivação	1
1.3. Objetivos	3
1.4. Estrutura da Dissertação	6
2. Estado da arte	7
2.1. Indústria automóvel e a sua relação com os materiais compósitos	7
2.2. Cortiça e o seu potencial para a indústria automóvel	17
2.2.1. Origem e colheita da cortiça	17
2.2.2. Constituição da cortiça	18
2.2.3. Compósitos com cortiça	20
2.3. Compósitos de matriz polimérica	22
2.3.1. Aditivos	24
2.4. Técnicas de Processamento	27
2.4.1. Extrusão	27
2.4.2. Moldação por injeção	30
3. Materiais e Métodos	33
3.1. Materiais	33
3.1.1. Cortiça	33
3.1.2. Materiais poliméricos	34
3.1.3. Aditivos	34
3.2. Composição de materiais e seu processamento	35

3.2.1.	Composição	36
3.2.2.	Moldação por injeção.....	37
3.3.	Caracterização das propriedades dos materiais compósitos	37
3.3.1.	Propriedades reológicas.....	38
3.3.2.	Propriedades físicas.....	39
3.3.3.	Propriedades mecânicas.....	41
3.3.4.	Propriedades morfológicas.....	43
4.	Apresentação e Discussão de Resultados.....	44
4.1.	Propriedades e características dos compósitos de PP/cortiça relativos às formulações iniciais	44
4.1.1.	Teor de Humidade.....	44
4.1.2.	Odor.....	44
4.1.3.	Índice de fluidez.....	45
4.1.4.	Morfologia dos compósitos PP/cortiça	47
4.1.5.	Massa volúmica.....	50
4.1.6.	Características Mecânicas.....	51
4.1.7.	Conclusões relativas às formulações iniciais.....	54
4.2.	Propriedades e características dos compósitos de PP/cortiça relativos às formulações otimizadas	55
4.2.1.	Teor de Humidade.....	55
4.2.2.	Odor.....	56
4.2.3.	Índice de fluidez.....	57
4.2.4.	Morfologia	58
4.2.5.	Massa volúmica.....	60
4.2.6.	Contração.....	61
4.2.7.	Características Mecânicas.....	62
4.2.8.	Conclusões relativas às formulações otimizadas.....	65
4.3.	Análise global de Resultados.....	65
5.	Conclusão.....	67
6.	Potenciais clientes.....	69

7. Ponderações para trabalho futuro	70
8. Bibliografia e Webgrafia	71
Anexos	1

Índice de Figuras

Figura 1 - Fluxograma do trabalho realizado.	5
Figura 2 - O ciclo vicioso da indústria automóvel	7
Figura 3 - Critérios da indústria automóvel para a seleção de materiais	8
Figura 4 - Carta da emissão de gases de efeito de estufa por setor a nível global	9
Figura 5 - Diferentes polímeros e locais no automóvel.	11
Figura 6 - Exemplos de componentes reforçados com fibras de vidro.....	12
Figura 7 - Utilização de fibras naturais na indústria automóvel	16
Figura 8 - Células de cortiça.....	17
Figura 9 - Curva de TGA e DTG de pó de cortiça em condição atmosférica normal	20
Figura 10 - Importância da matriz e da fibra nas propriedades do compósito	23
Figura 11 - Imagens SEM da adesão entre PP e madeira.....	26
Figura 12 - Mecanismo de interação entre fibras naturais e o Polipropileno com Anidrido Maleico.	27
Figura 13 - Tipos de mistura no processo de extrusão.	29
Figura 14 - Ilustração do aspeto das diferentes granulometrias de cortiça utilizadas.	34
Figura 15 - Desenho esquemático da extrusora utilizada.....	37
Figura 16 - Provetes injetados para caracterização de propriedades.....	37
Figura 17 - Ensaio realizado para a caracterização dos compósitos.	38
Figura 18 - Superfície moldante com identificação das dimensões da cavidade do molde.....	41
Figura 19 – Imagens de Microscopia de Luz Polarizada de PP (L1) e PP com ajudante de processamento (L2).....	48
Figura 20 - Imagens de Microscopia de Campo Claro das formulações com cortiça	49
Figura 21 – Massa volúmica dos compósitos de PP/cortiça	50
Figura 22 – Curva tensão deformação de compostos de PP/cortiça	51
Figura 23 – Resistência ao impacto do PP/cortiça das formulações em comparação com o PP 20% Talco.....	53
Figura 24 - Imagens de microscopia de campo claro, aspeto geral das amostras.	59
Figura 25 - Aspeto do grânulo de cortiça revestido comparativamente ao não revestido.	60
Figura 26 – Gráfico dos valores de massa volúmica - fase de otimização.	60
Figura 27 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto - fase de otimização.	64

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades das fibras sintéticas	13
Tabela 2 - Fibras naturais versus fibras sintéticas: vantagens e desvantagens	14
Tabela 3 - Fibras naturais e a sua utilização	15
Tabela 4 - Propriedades das fibras naturais mais utilizadas na indústria automóvel	15
Tabela 5 - Características da cortiça.....	33
Tabela 6 - Definição de experiências e a sua composição da fase inicial.	35
Tabela 7 – Definição das experiências da fase de otimização do projeto.	36
Tabela 8 - Escala de avaliação do ensaio de odor.	40
Tabela 9 - Valores do teor de humidade dos compósitos.....	44
Tabela 10 - Resultados do ensaio de odor das formulações iniciais.	45
Tabela 11 - Valores de MFI das experiências realizadas.....	46
Tabela 12 – Sumário das propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração.....	52
Tabela 13 - Valores do teor de humidade na fase de otimização.	55
Tabela 14 – Nível de odor das formulações em PP/cortiça utilizadas na fase de otimização	56
Tabela 15 – Variação do índice de fluidez em função do polímero utilizado para a produção de PP/cortiça.....	57
Tabela 16 - Efeito do tipo de polímero na contração de compósitos PP/cortiça.	61
Tabela 17 - Resultados do ensaio de tração - fase de otimização.	62

Lista de Siglas e Abreviaturas

PP – Polipropileno

PU – Poliuretano

PA – Poliamida

PVC – Policloreto de vinil

ABS – Acrilonitrilo Butadieno Estireno

PC - Policarbonato

PBT – Poli (tereftalato de Butileno)

TPE – Termoplástico Elastómero

OEM's – Produtor de Equipamentos Originais (*Original Equipment Manufacturer*)

LCA – Avaliação do Ciclo de Vida (*Life Cycle Assessment*)

MFI – Índice de Fluidéz

TGA – Termogravimetria

DTG – Derivada da Termogravimetria

EVA – Acetato-vinilo de etileno

1. Introdução

1.1. Apresentação da empresa

O presente trabalho foi desenvolvido em ambiente empresarial, na área de inovação e desenvolvimento, fomentando o espírito crítico, criatividade e empreendedorismo.

A empresa, de renome mundial no setor da cortiça, rege-se pelo seu respeito pela Natureza e a sua responsabilidade social de caminhar no sentido da sustentabilidade, promove a economia circular através da política de desperdício zero, onde tudo é aproveitado para novas oportunidades de criação e aposta na tecnologia e inovação para estabelecer a cultura da empresa.

É uma indústria de vanguarda, encontrando-se presente em vários setores de mercado, desde indústria aeroespacial, à construção civil, ao mobiliário decorativo ou ao setor desportivo.

1.2. Enquadramento e Motivação

O quotidiano do ser humano é repleto de atividades e consumo de recursos que são alimentados pelo planeta. É de conhecimento geral que as ações do ser humano provocam repercussões ao nível de escassez de produtos, alterações climáticas, derivadas das emissões de dióxido de carbono e outros gases para a atmosfera, que geram preocupações sobre o impacto que provocam e o que deve ser feito para minimizar e reverter a situação atual de exaustão do planeta.

De acordo com a Comissão Europeia, “O plástico é um material importante e onnipresente na economia e na vida quotidiana. Tem funções múltiplas que ajudam a enfrentar uma série de desafios com que se depara a sociedade. A utilização de materiais leves e inovadores em automóveis e aeronaves permite poupar combustível e reduzir as emissões de CO₂. Os materiais de isolamento de alta eficiência contribuem para poupanças nas faturas de energia. As embalagens de plástico contribuem para garantir a segurança dos alimentos e reduzir o desperdício destes. Combinados com a impressão 3D, os plásticos biocompatíveis podem salvar vidas humanas, permitindo a inovação médica.” [1]. Cada vez mais os plásticos alcançam novas aplicações, permitindo conquistar outros mercados e a melhoria de propriedades dos novos produtos.

O ritmo praticado pela população mundial não é sustentável, nem eficiente tendo em conta fatores como o crescimento da população, o aquecimento global, a crescente produção e acumulação de resíduos e os recursos limitados do nosso planeta. Os conceitos como economia circular, sinergia, desenvolvimento sustentável surgem para fomentar a indústria a repensar as estratégias [2]–[4]. Apesar de todos os benefícios dos plásticos, a preocupação ambiental e a sua sustentabilidade são uma

necessidade em crescimento, quer pelas indústrias quer pelos próprios cidadãos que cada vez mais medem e avaliam os seus consumos

A indústria automóvel, que é uma das principais fontes poluidoras do planeta, sente cada vez mais a pressão imposta por legislações e regulamentos, para adotar alternativas mais sustentáveis em toda a sua cadeia de valor. Como consequência há a necessidade de pensar no fim de vida da peça quando esta está a ser desenvolvida, de modo a ser possível. O desmantelamento adequado, a redução do peso bruto do veículo para diminuir o consumo de energia e, a procura por matérias-primas provenientes de fontes renováveis [5].

O alcance do pretendido para a indústria automóvel requer a criação de uma sinergia entre as partes intervenientes, desde a produção da matéria-prima, o desenvolvimento e produção de componentes e o seu fim de vida, ou seja, etapas que englobam todo o ciclo de vida de um automóvel.

Para o desenvolvimento sustentável, a indústria automóvel encontra-se cada vez mais motivada em diminuir o impacto negativo que representam, modificar as estratégias, focar na utilização de materiais naturais e incorporação de materiais reciclados. Contudo, ao nível de propriedades e requisitos exigidos, estes têm de ser assegurados, pelo que o objetivo é alcançar a substituição de materiais de origem petroquímica sem descurar as propriedades requeridas para o produto.

A utilização de materiais plásticos nesta indústria é imensa, representando cerca de um terço dos componentes do automóvel, o que equivale a aproximadamente 150 quilogramas de material. A sua vasta utilização prende-se às vantagens dos polímeros, nomeadamente o baixo custo, baixa massa volúmica, fácil processamento e versatilidade de componentes que se consegue atingir. Atualmente, são utilizados vários polímeros, no entanto, apenas quatro se destacam, devido à quantidade em que se são empregues, sendo eles o Polipropileno (PP), o Poliuretano (PU), as Poliamidas (PA) e Policloreto de Vinil (PVC). Outros, presentes em menor quantidade, são o Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS), o Policarbonato (PC), e sua a junção PC/ABS, o Polibutileno Tereftalato (PBT) [6], [7]. No caso particular do PP, devido às suas propriedades intrínsecas, este não consegue corresponder naturalmente aos requisitos, necessitando de combinação com outros materiais como fibras de vidro, mais comuns, ou de carbono, mais dispendiosas, contudo com propriedades melhores.

A substituição de fibras sintéticas pelas naturais na indústria automóvel tem acontecido desde há alguns anos, principalmente para o interior, como nos painéis das portas e tabliês [8]. Sendo uma área importante para o caminho da sustentabilidade, independente da indústria a que se destinam, a investigação vai decorrendo, existindo já vários estudos dedicados à utilização de fibras naturais com diversas matrizes poliméricas, procurando obter as melhores propriedades e perceber o comportamento

da introdução das fibras naturais nas matrizes [9]–[11]. O polipropileno é um material de origem petroquímica, já utilizado com fibras naturais no interior do automóvel, porém o desenvolvimento de compósitos de cortiça pode ser uma mais-valia, uma vez que a incorporação de cortiça permite favorecer a diminuição do impacto ambiental causado, dado que é um material natural, leve e com pegada de carbono negativa. Sendo associada às características dos polímeros pretende-se alcançar vantagens estéticas, funcionais, sustentáveis e económicas. No entanto é ainda uma área pouco explorada, portanto, o estudo realizado, corresponde a um trabalho de inovação e desenvolvimento com o intuito de determinar o impacto que a cortiça causa quando incorporada no polipropileno, sendo relevante para a determinação do potencial de utilização do compósito no mercado automóvel.

1.3. Objetivos

O objetivo a alcançar com o desenvolvimento do presente estudo visa a obtenção de compósitos capazes de corresponder aos requisitos estruturais e/ou estéticos impostos pela indústria automóvel.

A procura pela sustentabilidade continua em crescimento, o que obriga a encontrar soluções para a sua satisfação. Nesse sentido, é pretendido obter compósitos mais sustentáveis, através utilização de matérias-primas naturais como é o caso da cortiça e de materiais reciclados, como o caso da matriz polimérica de PP reciclada. O estudo foca-se em várias frentes, complexas, dado que existem variáveis a considerar, nomeadamente, o efeito da adição de cortiça com diferentes características de granulometria e densidade a matrizes poliméricas de PP e em diferentes percentagens, permitindo a análise do comportamento dos compósitos PP/cortiça no processamento, das características finais obtidas para os compósitos, nomeadamente as mecânicas, como resistência à tração e ao impacto, o efeito da cortiça na fluidez e no odor do compósito e a interação da cortiça com o PP através da morfologia obtida, a contração das matrizes poliméricas por si só, assim como o efeito causado pela adição de cortiça e, normalmente associado aos materiais reciclados, a perda de propriedades e inconsistência das mesmas.

Portanto, de modo a atingir o objetivo final é necessário:

1. Analisar o mercado, identificar a aplicabilidade do que se pretende desenvolver e selecionar as matérias-primas.
2. Definir formulações e realizar a composição dos materiais, recorrendo ao processo de extrusão.
3. Injetar os compósitos desenvolvidos para obtenção de corpos de prova. Ajustar as condições de processamento da moldação por injeção, de modo a obter moldações com qualidade.

4. Caracterizar os corpos de prova através de ensaios reológicos, físicos, mecânicos e óticos para aferir propriedades e a influência da quantidade e granulometria da cortiça.
5. Identificar se o trabalho desenvolvido é capaz de corresponder às exigências da indústria automóvel.
6. Proceder à otimização da formulação mais promissora.
7. Repetir os objetivos 2,3 e 4.

Os objetivos expostos de 1 a 5 correspondem ao estabelecido para a fase inicial do projeto, na qual se explora a pesquisa de mercado efetuada, conduz-se em testes e ensaios para determinar o ponto de situação atingido. Sabendo a situação inicial, e uma vez que é esperado o declínio de propriedades, resultantes da adição de cortiça, procede-se para a fase de otimização, objetivo 6.

Nesta fase são consideradas novas vertentes do projeto, nomeadamente, a utilização de uma matriz polimérica com agentes de nucleação, de modo a controlar a estrutura morfológica do material e consequentemente a sua contração. Assim como a utilização de material reciclado, neste caso o polímero, para ir de encontro às tendências atuais do mercado na procura e utilização de materiais reciclados.

Na Figura 1 apresenta-se um esquema representativo do trabalho desenvolvido para a elaboração do projeto.

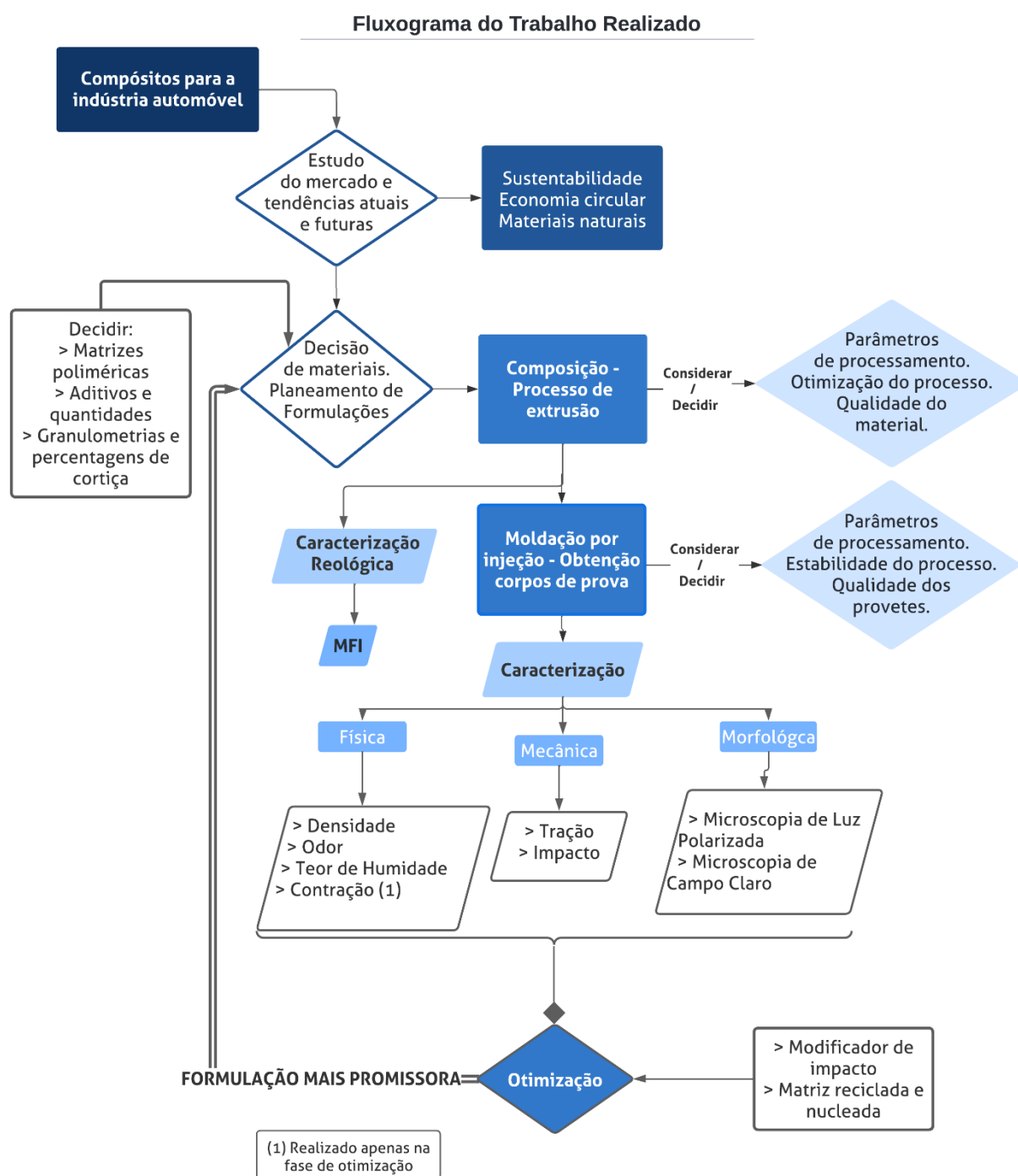


Figura 1 - Fluxograma do trabalho realizado.

1.4. Estrutura da Dissertação

A estrutura elaborada para a presente dissertação pretende dividir por secções o conteúdo, considerando se é de carácter introdutório e teórico ou de métodos e experimental. Assim, encontra-se dividida em seis secções, cujas breves descrições do que compõem cada uma se encontram de seguida.

A secção 1 é uma introdução à dissertação, o ambiente empresarial, as motivações para o interesse do tema “Desenvolvimento de compósitos de cortiça para a indústria automóvel” e os objetivos pretendidos.

Na secção 2 encontra-se o estado da arte, onde é abordado o enquadramento do tema introduzindo a indústria automóvel e o que a ele está associado, nomeadamente, a utilização de polímeros e as técnicas de processamento utilizadas.

A secção 3 remete para os materiais e os métodos, onde são descritas as matérias-primas usadas para a elaboração dos compósitos, e métodos realizados para efetuar o processamento e a caracterização de propriedades.

A secção 4 corresponde à exposição do trabalho experimental desenvolvido através da apresentação dos resultados obtidos e discussão/análise dos mesmos. Esta secção divide-se em duas partes, sendo a primeira respeitante ao trabalho inicial desenvolvido que consiste na escolha de uma matriz de PP e elaboração do design de formulações que permita aferir a influência da adição de cortiça com granulometrias distintas e com diferentes percentagens de incorporação e, a segunda corresponde à otimização, baseado nos resultados iniciais, e exploração de outras alternativas, nomeadamente o PP reciclado e o PP com agentes de nucleação.

Na secção 5 são apresentadas algumas conclusões do trabalho desenvolvido, e a secção 6 apresenta a opinião recebida por parte de clientes face aos compósitos desenvolvidos.

A secção 7 enumera sugestões de trabalho futuro que poderia ser desenvolvido para completar o que foi realizado nesta dissertação.

2. Estado da arte

2.1. Indústria automóvel e a sua relação com os materiais compósitos

A indústria automóvel é extremamente diversificada devido à panóplia de marcas e modelos existentes. A procura constante pela inovação é responsável por revolucionar esta indústria, de modo a corresponder a medidas impostas pela legislação vigente, e corresponder às expectativas dos consumidores, nomeadamente a performance, a segurança e luxo do automóvel.

A incapacidade de se abdicar na qualidade e performance do veículo ou no conforto conduz à introdução de novas funcionalidades, que levam ao aumento do custo e o aumento do peso do automóvel, se a seleção de materiais não for a adequada. Como por exemplo, houve a introdução de múltiplos componentes alimentados eletricamente, como o ar condicionado, sistema ABS, aquecimento de vidros ou de estofos, ajuste elétrico de bancos, sistemas de travamento de portas, sistemas de navegação a bordo, abertura de portas automática, comandos à distância, chaves elétricas, entre outros e muito recentemente, o aparecimento dos carros elétricos que alterou o sistema de fornecimento de energia e os componentes envolvidos.

A procura por novas funcionalidades, aumento da autonomia, a redução do peso, a sustentabilidade e procura por melhores propriedades dos materiais é designado por ciclo vicioso da indústria automóvel, que se retrata na Figura 2, representa o processo que obriga a indústria ao desenvolvimento constante, traduzindo-se em novos desafios para os fabricantes de matérias-primas e componentes.

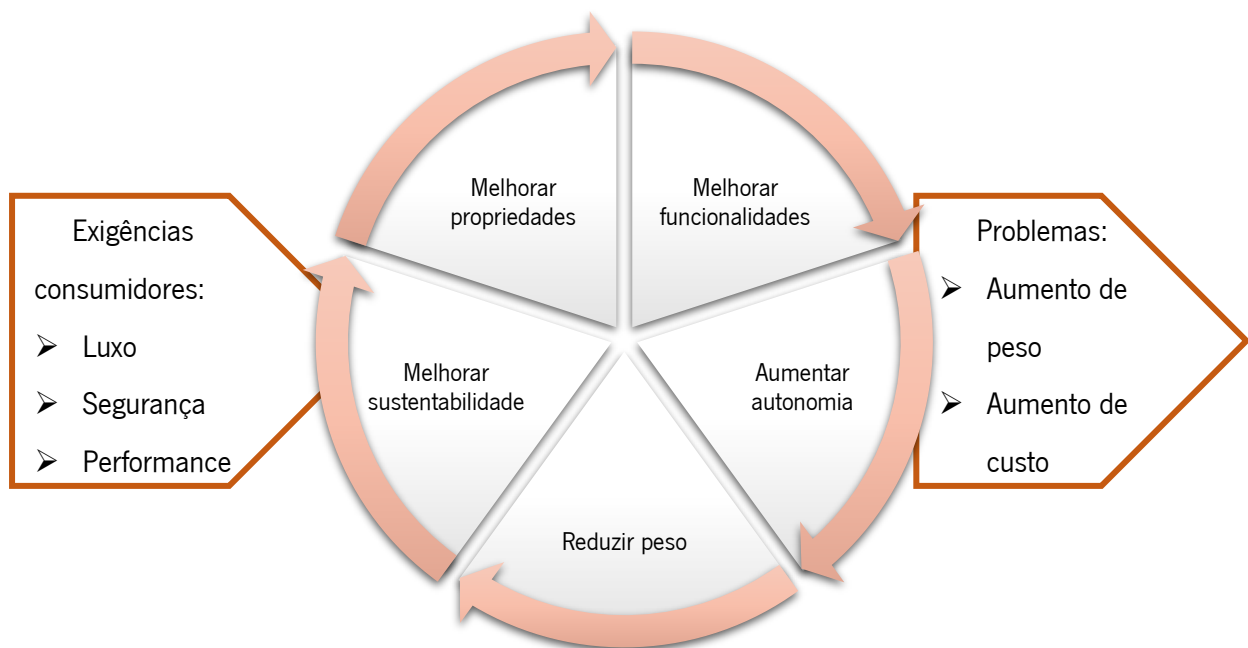


Figura 2 - O ciclo vicioso da indústria automóvel, adaptado do artigo [5].

As dificuldades em atingir os objetivos realçados no ciclo vicioso são evidenciadas pelos critérios necessários para a seleção de materiais, evidenciados na Figura 3, dado que para a indústria automóvel é importante o conhecimento das propriedades dos materiais, do seu custo e também da sua viabilidade em ser processados para dar origem a peças com diferentes geometrias, para que a satisfação de propriedades seja atingida da melhor forma possível [12].

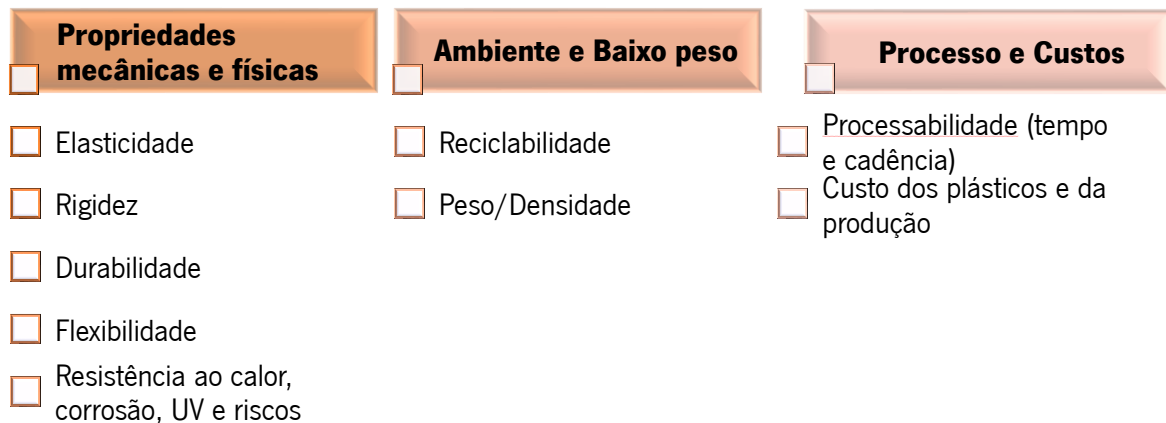
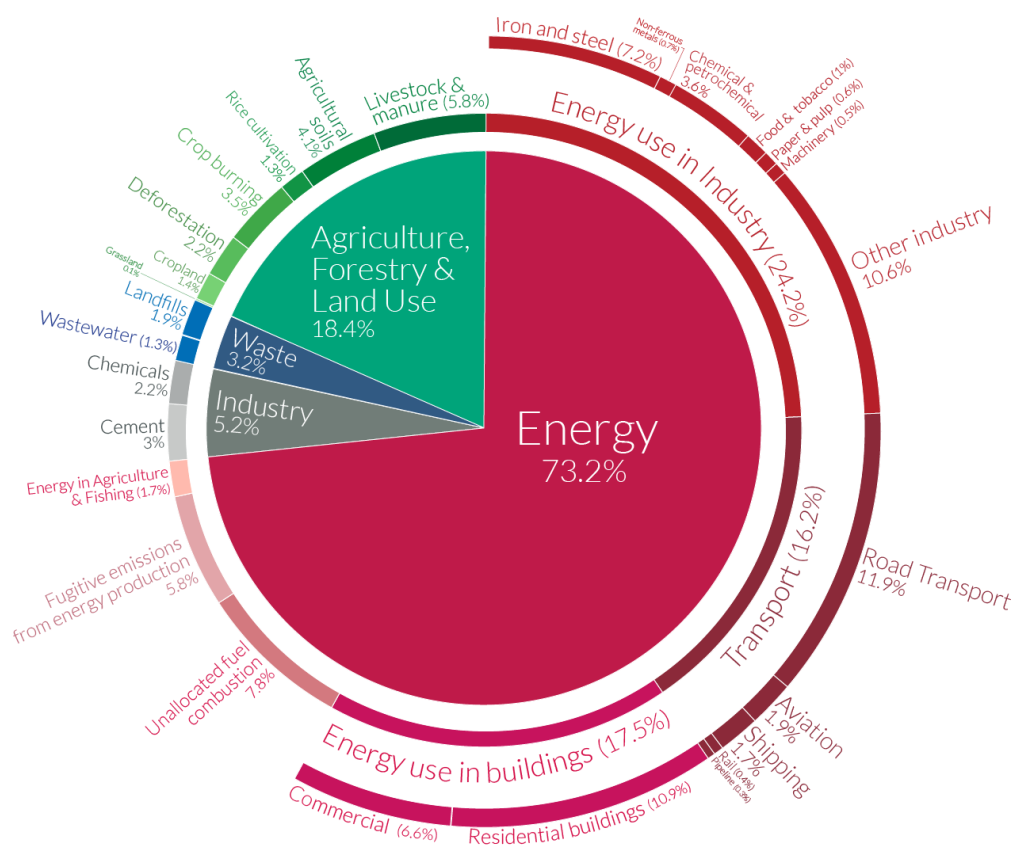


Figura 3 - Critérios da indústria automóvel para a seleção de materiais, adaptado de [13].

O desenvolvimento constante é estimulado pela necessidade de conseguir corresponder ao estilo de vida atual, aumentar a eficiência de recursos através da economia circular e fomentar o crescimento económico. A economia circular na indústria automóvel não depende somente do reprocessamento de produtos ou redução de desperdício, mas também da longevidade, um consumo eficiente e redução de emissões de CO₂, durante a utilização do automóvel, uma vez que é nesta fase que se concentra uma grande parte do impacto ambiental [14].

De acordo com os últimos dados recolhidos a nível global, em 2016, as emissões dos gases com efeito de estufa provêm maioritariamente do setor da energia (73.2%), no qual se inclui a indústria automóvel, (ver Figura 4). A contabilização da contribuição da indústria automóvel pode refletir-se na parte do transporte, que o caso do transporte de passageiros representa 60% de uma fatia de 11.9% do setor de energia, mas também se pode contabilizar o que é gerado pela produção dos componentes dos automóveis [15].



OurWorldinData.org – Research and data to make progress against the world's largest problems.
 Source: Climate Watch, the World Resources Institute (2020). Licensed under CC-BY by the author Hannah Ritchie (2020).

Figura 4 - Carta da emissão de gases de efeito de estufa por setor a nível global. Imagem retirada de [16].

A procura pela sustentabilidade por parte dos Produtores de Equipamentos Originais, as OEM (*Original Equipment Manufacturer*), pretende corresponder ao Acordo de Paris, realizado em 2015, que estabelece a meta de redução do limite do aquecimento global para 2050, o que tem incitado os fabricantes da indústria automóvel a desenvolver e promover novas soluções [17]. Segundo a definição estabelecida pela Comissão das Nações Unidas, sustentabilidade diz respeito à capacidade de satisfazer as necessidades atuais sem comprometer as gerações futuras de também o fazerem. Assim, o caminho para o desenvolvimento sustentável engloba as considerações ambientais e o desenvolvimento económico [18].

Responsável por movimentar um elevado volume de materiais e pessoas, esta indústria depara-se com as repercussões geradas pelos hábitos que se têm vindo a adquirir ao nível da utilização automóvel e dos seus consumos. Através da avaliação do ciclo de vida, que é um processo responsável por avaliar todas as etapas que originam um produto, desde a sua constituição até ao seu fim de vida, inclusive, através da medição do impacto ambiental gerado [5]. O ciclo de vida de um automóvel inclui várias etapas, no entanto, cerca de 80% da contribuição para as emissões de CO₂ derivam da sua fase de

utilização, o que conduz, de forma imediata, para a necessidade de eficiência e diminuição de peso do automóvel [19]. Assim, no peso do automóvel é onde o desenvolvimento de novos materiais para os componentes pode intervir, mesmo que ocorra a mudança do sistema de alimentação, de combustível para elétrico, a redução de peso será sempre benéfica a nível de melhoria de consumos [20]–[22]. Porém, a atuação nas outras etapas não deve ser descurada, pelo que no desenvolvimento dos componentes também deve intervir o pensamento do futuro, ou seja, do fim de vida do mesmo, surgindo o tema de ponderar a reutilização ou reciclagem [5].

Nas várias etapas no ciclo de vida de um automóvel podem ser promovidas alterações de modo a diminuir o seu impacto negativo. Ao nível dos fabricantes, as suas atuações tendem para a tentativa de redução de peso do automóvel, que por si só já afeta o nível de consumo de combustível e as emissões provenientes. A incorporação de materiais reciclados e a tentativa de obter os produtos virgens de formas mais sustentáveis é uma solução viável [5]. A utilização de energia renovável para alimentar as necessidades dos processos e fabrico é uma outra forma de melhorar o impacto negativo da atividade da indústria.

No entanto, um dos grandes problemas está relacionado com os consumos atuais e o facto de estes não serem sustentáveis, pois originam uma acumulação de componentes elevada, e apesar de todos os esforços para assegurar a reciclabilidade dos componentes que compõem o automóvel, os veículos em fim de vida geram, anualmente, entre 8 e 9 toneladas de resíduos [19]. De acordo com a Diretiva do Parlamento Europeu, a meta estabelecida para 2015 era que 95% destes tinham de contribuir para a economia circular, 85% pela sua reciclagem e 10% através de produção de energia. O problema para os plásticos reside na grande variedade de materiais utilizados na produção dos diversos componentes, o que dificulta a sua reciclagem e encarece o processo, uma vez que seria necessário, além do seu desmantelamento, a separação [19], [23]. Contudo, com a capacidade de reciclar e/ou reutilizar estaríamos a atuar desde as etapas iniciais dos veículos, evitando a incineração ou deposição em aterro [5], evidenciando o resultado de uma sinergia entre os vários intervenientes na vida do automóvel e assim, melhorar o impacto que causam.

A necessidade de intervir pela sustentabilidade é acompanhada pelas OEM que têm trabalhado no objetivo de reduzir as emissões de carbono atuando em todas as fases e vertentes do ciclo de vida do automóvel, desde a melhoria de processos e os seus consumos energéticos, escolha de materiais e a performance do automóvel. Especificando, a Volvo comprometeu-se a reduzir 40% das emissões de carbono até 2025, no entanto, a redução não é suficiente e as OEM estão empenhadas em atingir a

neutralidade de carbono, a Volvo e a *General Motors* até 2040, enquanto a *Ford* e o grupo PSA têm a meta para 2050.

A quantidade de plásticos utilizados na indústria automóvel apresenta um crescimento estável desde os anos de 1950 [24]. Estes facilmente cresceram pelas vantagens que apresentam, por exemplo, a nível económico, na redução de peso, na liberdade de design de peças estéticas e estruturais ou na diminuição da necessidade de manutenção [25]. A incorporação de materiais plásticos nesta indústria foi acontecendo, iniciando com Charles Goodyear e a borracha vulcanizada em 1839, no entanto, vários fatores influenciaram o, ainda crescente, desenvolvimento de componentes plásticos. O caso da linha de montagem de *Henry Ford* que industrializou o setor automóvel aumentando a necessidade de responder rapidamente à procura de componentes [24]. Desde a sua introdução até à atualidade ocorreram diversas mudanças, melhorias, produção de uma maior quantidade de componentes em materiais plásticos, nova combinação de materiais, entre muitas outras mudanças.

Atualmente, a indústria automóvel é o sector que ocupa a terceira posição entre os maiores consumidores de polímeros, sucedendo a indústria da embalagem e construção [7]. O automóvel possui cerca de 30000 componentes, sendo um terço compostos por materiais plásticos, o que representa, em média, 150 quilogramas do seu peso total. Dos 39 materiais plásticos diferentes que podem estar presentes num automóvel, mais de 70% corresponde apenas a quatro tipos: polipropileno (PP), poliuretano (PU), poliamidas (PA) e policloreto de vinil (PVC) [7], [26]. Na Figura 5 é identificado o componente do carro e qual o polímero, comumente, utilizado na sua produção.



Figura 5 - Diferentes polímeros e locais no automóvel.

Além dos materiais poliméricos, que funcionam como a matriz, na indústria é recorrente a utilização de fibras para satisfazer os requisitos de performance mecânica e redução de peso do automóvel. Neste sentido, é possível encontrar fibras sintéticas e/ou naturais incorporadas no polímero, originando os compósitos. Devido aos benefícios e versatilidade que possuem, os compósitos têm sido cada vez mais utilizados no automóvel, tendo perspectiva para continuar a aumentar uma vez que o mercado está a alterar, para os veículos elétricos por exemplo, e como se utilizam baterias em substituição de motores de combustão interna, as especificações e requisitos também sofrem mudanças, permitindo a entrada dos compósitos para utilização em mais componentes. Este facto também se reflete no tipo de polímeros utilizados, sendo os polímeros de engenharia substituídos por polímeros como o PP e o PU [27], [28].

Relativamente às fibras utilizadas na indústria automóvel, durante anos as fibras sintéticas foram a opção mais viável e vantajosa para as OEM. As fibras de vidro, rapidamente se tornaram o material de eleição pois revelaram-se capazes de, juntamente com os polímeros, substituir partes que até então eram produzidas em metal. Deste modo, a redução de peso foi um fator muito relevante, ainda adicionando outras vantagens como a resistência, durabilidade, flexibilidade e estabilidade [28]. Na Figura 6 estão identificados os componentes fabricados com fibras de vidro e matrizes poliméricas e, a marca de automóveis em que são utilizados.

Acoplado às propriedades das fibras existe o facto de serem uma solução com um baixo custo, capaz de desempenhar insonorização mais eficaz que o metal e peças mais fáceis de reparar [29], [30].

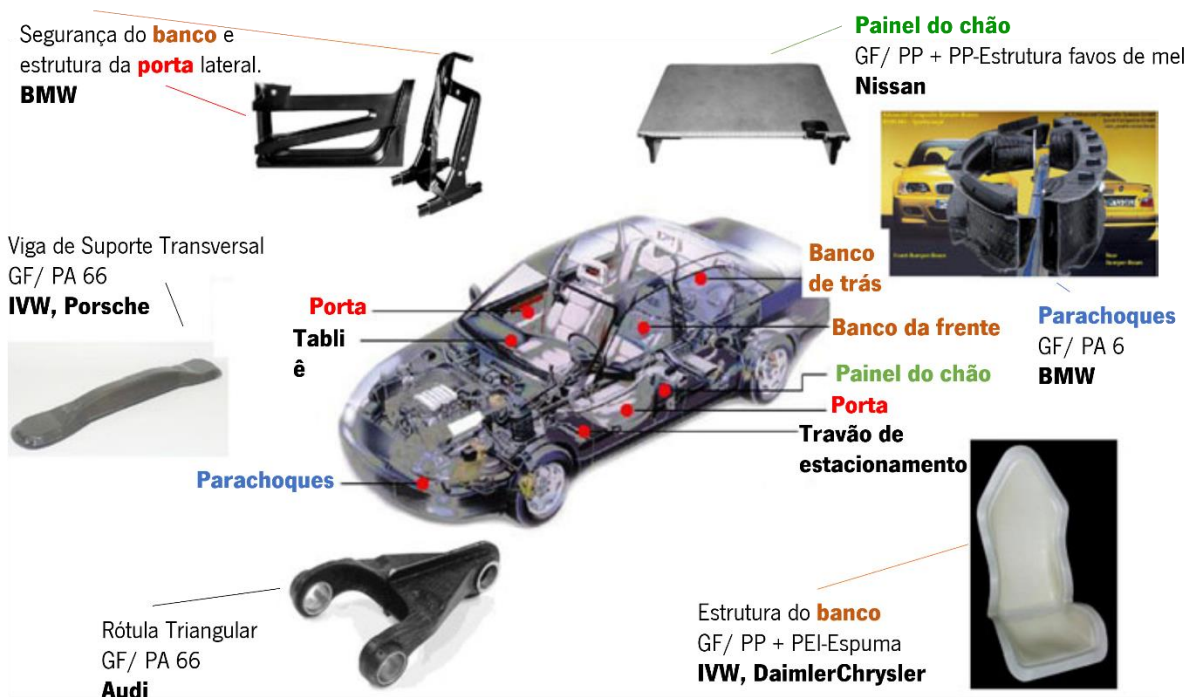


Figura 6 - Exemplos de componentes reforçados com fibras de vidro. Adaptado de [31]

Quanto às propriedades das fibras sintéticas mais utilizadas, as vantagens que lhes estão associadas correspondem às propriedades mecânicas serem superiores, à sua durabilidade e estabilidade, e ainda o seu tempo de vida útil ser elevado. Em contrapartida, possuem também algumas desvantagens como a massa volúmica elevada, são abrasivas para as máquinas, não renováveis, entre outras quando comparadas com as fibras naturais [32]. Na Tabela 1 encontram-se os valores de algumas das propriedades mais relevantes, verificando-se que as fibras de carbono são realmente as que possuem propriedades mais interessantes para utilização, devido à conjugação de uma massa volúmica consideravelmente baixa, quando comparada às restantes, e propriedades mecânicas mais elevadas. No entanto o preço é uma desvantagem sendo esta uma das razões para que a fibra de vidro seja mais utilizada.

Tabela 1 - Propriedades das fibras sintéticas [30], [33].

Fibra	Massa Volúmica [kg/m³]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Tensão de cedência [MPa]	Preço [USD/kg]
E-glass	2500	70	2000 - 3500	0.5
Carbono	1400	230.2 – 240.6	4000	0.35 – 1.5
Aramida	2400	63 - 67	3000 - 3150	2.1 - 4.2

Os compósitos utilizados no automóvel, até então maioritariamente com polímeros e fibras sintéticas, estão agora com grande ênfase a ser substituídos por alternativas mais sustentáveis. Uma grande vantagem das fibras/cargas naturais é, na maior parte das fibras, a redução de peso que estas permitem alcançar sem comprometer a utilidade do compósito e a redução do impacto ambiental causado, caso contrário não teria uma boa receção por parte da indústria. Na Tabela 2 comparam-se as principais vantagens e desvantagens associadas às fibras naturais e sintéticas.

Tabela 2 - Fibras naturais versus fibras sintéticas: vantagens e desvantagens [10], [34].

Naturais		Sintéticas	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
Sustentáveis; Biodegradáveis; Baixo custo; Baixa densidade; Não-abrasivas para as ferramentas produtivas; Não-tóxicas;	Estabilidade de propriedades físicas e químicas menos controlável; Baixa estabilidade térmica; Fraca compatibilidade com matrizes hidrofóbicas; Elevada absorção de humidade; Tendência a aglomerar.	Propriedades das fibras controladas Propriedades mecânicas	Custos mais elevados; Abrasivas; Provêm de fontes não-renováveis; Densidade mais elevada;

A panóplia de fibras naturais disponíveis para utilização é vasta embora as propriedades, a disponibilidade e o custo sejam fatores que variam consideravelmente. Em resumo da pesquisa efetuada, é possível encontrar na Tabela 3 e 4 algumas fibras utilizadas na indústria automóvel, bem como o local e objetivo da sua utilização, assim como algumas propriedades relevantes e o custo das fibras referidas (Tabela 4). A sua introdução não é recente, já vários estudos se debruçaram sobre o desenvolvimento de novos materiais e a indústria tem vindo a incorporar a necessidade de poupar o planeta e os recursos não renováveis, permitindo a utilização de materiais naturais. É com o intuito de continuar no caminho dos materiais naturais que a *Volvo* estabeleceu para 2025 a meta para incorporar 20% de material renovável ou reciclado no automóvel enquanto a *Renault* já em 2018 o fazia [26].

Tabela 3 - Fibras naturais e a sua utilização. [19]

Fibra	Utilização	Vantagens/Desvantagens	Exemplos
Cannabis Sativa (Hemp)	Injeção Consolas centrais, painéis de portas	20% redução de peso, redução de 20-25% do impacto ambiental no LCA	Peugeot 308 ¹
Madeira	Moldação por Compressão de painéis de portas	45% redução de peso	Mercedes Classe S
Linho	Chão do compartimento	Redução de peso; Capacidade suportar cargas.	
Amido de milho	Pneus (Ford)	Redução de peso	Ford
Abacá (banana)	Tabuleiro do pneu suplente	Redução de peso sem comprometer propriedades	Mercedes Classe A
Cânhamo	Tabuleiro do pneu suplente, parte visível do interior da porta		
Bambo	Compartimento da mala		

Tabela 4 - Propriedades das fibras naturais mais utilizadas na indústria automóvel adaptado artigo [19], [35], [36].

Fibra	Massa volúmica [kg/m³]	Módulo de Elasticidade [GPa]	Tensão de cedência [MPa]	Preço [USD/kg]
Cannabis Sativa	1440 - 1500	60 – 66	195 – 666	0.5
Madeira	1440 - 1520	35 - 60	400- 860	0.35 – 1.5
Linho	1420 - 1520	75 - 90	750 – 920	2.1 - 4.2
Abacá	1500	3 - 12	400 – 980	-
Cânhamo	1470 - 1520	55 – 70	550 – 920	1 – 2.1
Bambo	600 - 1100	11 - 32	140 – 800	0.5
Agave (Sisal)	1400 - 1450	10 - 25	550 – 790	0.6 – 0.7

Na Figura 7 é possível acompanhar através de uma linha cronológica, reduzida a apenas alguns eventos mais significativos, a incorporação de materias naturais em componentes automóveis, sendo estes materiais, o canhamo, uma planta da família da *cannabis*, da família da bananeira, madeira, soja, côco e até os desperdícios do café. Atualmente, é possível encontrar no mercado alguns materiais devidamente estabelecidos, como é o caso dos produtos produzidos pela Faurecia, mais conhecidos pelos nomes comerciais como o NAFILean – matriz Polipropileno reforçado com 20% com a fibra proveniente da *Cannabis Sativa*, adequado para a moldação por injeção [33]. Outros exemplos são Lignolite – composto pela matriz que funciona como agente de ligação e reforçado com até 85% de fibra de madeira, adequado para moldação por compressão e utilizado, por exemplo no painel da porta dos *Mercedes Benz* classe S [37] e Flaxpreg – 50% de fibras longas de linho e uma resina acrílica [38].

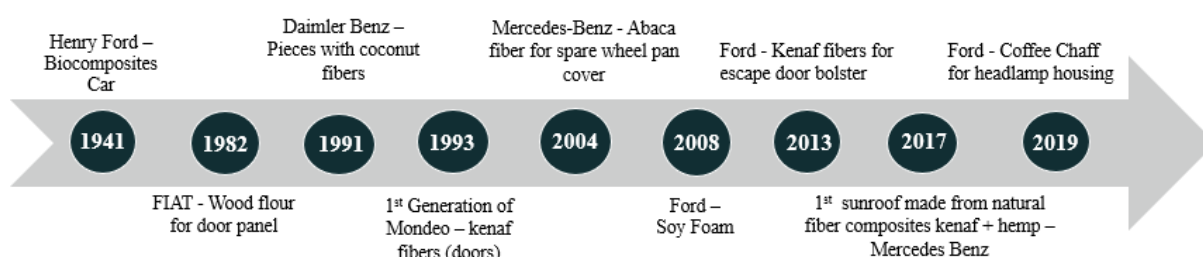


Figura 7 - Utilização de fibras naturais na indústria automóvel

A introdução de materiais reciclados e naturais já não é um entrave para a indústria, como seria há alguns anos. Os compósitos com fibras naturais têm atualmente valor acrescido nas indústrias pois é fomentado pelo enfoque governamental, através de regulamentos voltados para as preocupações ambientais e a sustentabilidade, além do atual crescimento na consciencialização ao nível ecológico, social e económico [39], [40]. Nomeadamente, as OEM têm procurado estes novos caminhos, como por exemplo a Ford, que atualmente incorpora cerca de 50% de fibras naturais nos painéis das portas, perfazendo um total que pode variar entre os 9 e os 19 quilogramas de biocompósitos inseridos em todo o automóvel. Assim, a conversão para biocompósitos é uma solução para atingir a redução dos gases de efeito de estufa e diminuir o consumo de materiais petroquímicos [19], [41].

Com a utilização de fibras naturais pretende-se iniciar uma mudança na indústria no caminho da sustentabilidade. Paralelamente a isso, o crescente interesse na utilização de matrizes poliméricas naturais, biodegradáveis, como o Poliacido Láctico (PLA), Polihidroxialcanoato (PHA) ou a Policaprolactona (PCL), tem cada vez mais destaque dado que são materiais que, dispostos nas condições de ambiente certas poderiam iniciar a sua degradação sem comprometer o meio ambiente [41]. Segundo *A. Bouzouita*

et al. [13], o PLLA (Poliácido L-Lático) é um polímero com potencial para aplicação na indústria automóvel. Apresenta um preço competitivo face as contrapartes sintéticas, propriedades como resistência, rigidez, reciclabilidade fazem parte das suas características assim como a capacidade para ser processado pelas técnicas convencionalmente utilizadas pela indústria automóvel. Apresentando apenas algumas desvantagens ao nível de fragilidade, resistência ao calor, liberdade de design e durabilidade, os quais os autores apresentam ao longo do trabalho realizado soluções através de modificações do polímero.

Consequentemente, a procura por novos materiais naturais e biodegradáveis uma via que permite mitigar o problema da sustentabilidade, escassez de materiais não renováveis e o preço dos recursos existentes. Assim, a evolução da indústria automóvel carece de alguma receptividade face a estas mudanças de modo a consciencializar a sustentabilidade dos materiais e processos transformativos.

2.2. Cortiça e o seu potencial para a indústria automóvel

A cortiça é um material cujas aplicações são conhecidas desde a Antiguidade, sobretudo como artefacto flutuante e como vedante, no entanto, a perspectiva de mercado tem vindo a crescer face ao número de aplicações de valor acrescentado, como na construção civil, transporte, desporto, aeronáutica, aeroespacial, entre outras.

2.2.1. Origem e colheita da cortiça

A cortiça funciona como uma barreira protetora do meio exterior, para as células vivas do interior da planta, e de modo a não danificar a árvore, a colheita tem uma periodicidade e período específico para ser realizada. O descortiçamento acontece de modo manual, recorrendo a machados e enxós e da técnica da poda. A cortiça virgem, que corresponde à primeira colheita, tem superfície muito irregular assim pelo que é triturada e os grânulos são utilizados para aglomerados, como por exemplo as rolhas. À medida que se vão realizando as colheitas a cortiça vai-se tornando mais regular e uniforme, sendo utilizada para fins decorativos ou topo de gama, neste caso encontram-se as rolhas *premium* feita exclusivamente de cortiça [42].

Avaliando a cortiça ao nível da sua anatomia, esta é obtida de um tecido denominado súber que faz parte da periderme da árvore *Quercus suber L.*, o sobreiro, ou seja, pertence à parte denominada de casca que é a mais externa da árvore. A casca, não sendo um material homogéneo, é composto por dois tipos de tecidos: o floema e a periderme. Na maioria das árvores a camada de periderme apenas é funcional durante um período, sendo depois



Figura 8 - Células de cortiça. Retirado de [48].

substituída por uma nova camada de periderme. Deste modo, a camada mais antiga e não funcional acumula-se na parte exterior da árvore. A cortiça virgem corresponde ao material retirado da primeira camada de periderme gerada, possuindo um formato celular distinto do que tipicamente é associado à cortiça. Só com o passar dos anos e com as renovações de periderme, que é uma resposta de reação ao evento traumático imposto pela retirada da casca, é que o formato das células alcança o esperado. Devido à capacidade deste tipo de árvore em restaurar a periderme é possível recolher a mesma ao longo da sua vida e, deste modo tornar o processo sustentável assim como o facto de possuir uma pegada de carbono negativa, derivado da sua capacidade de capturar e transformar o dióxido de carbono da atmosfera e convertê-lo em oxigénio [42].

Macroscopicamente, a cortiça é um material leve, elástico e praticamente impermeável a líquidos e gases, isolante térmico e elétrico e absorvedor acústico e vibrático, sendo também inócuo e praticamente imputrescível, apresentando a capacidade de ser comprimido sem que ocorra expansão lateral. Ao nível microscópico, a cortiça é constituída por camadas de células de aspeto alveolar, assemelhando-se a favos, cujas membranas celulares possuem um certo grau de impermeabilização e estão cheias de um gás semelhante ao ar, que ocupa cerca de 90 por cento do volume, e a sua porosidade está estreitamente ligada à qualidade da cortiça [42].

2.2.2. Constituição da cortiça

As propriedades das fibras dependem da sua composição química e estrutural e, do seu arranjo celular. A composição química das fibras vegetais é propensa para a absorção de humidade, devido à presença de grupos hidroxilo e outros grupos polares [36]. Os principais constituintes das fibras naturais são a celulose, lignina, hemicelulose, pectinas e ceras, e a percentagem com que surgem depende da origem da fibra, o que resulta na vasta gama de propriedades e comportamentos exibidos por estas, uma vez que cada constituinte possui uma função na estrutura das fibras.

Os componentes que constituem a parede das células de acordo com a sua relevância, no caso da cortiça são: a suberina, a lignina, os polissacarídeos (celulose e hemicelulose), e os extratáveis. A suberina, um poliéster alifático, corresponde a cerca de 40% do total dos constituintes da cortiça, pouco mais se sabe sobre a sua estrutura devido à impossibilidade de análise *in situ* [43], [44]. A lignina é amorfa e hidrofóbica e, é a responsável por conferir a rigidez às fibras, exibe uma temperatura de transição vítrea de aproximadamente 90°C e uma temperatura de fusão de 170°C. Sendo o segundo componente mais importante da cortiça, corresponde a cerca de 20-25%. Os polissacarídeos correspondem a cerca de 20% da composição da cortiça, a celulose, geralmente, é responsável por aumentar a resistência à tração e o módulo de elasticidade, é estimado que cerca de 10% corresponda

à celulose [45], [46]. A hemicelulose é hidrofílica e funciona como uma matriz de sustentação para a celulose, possui uma estabilidade térmica inferior à celulose e à lignina, podendo a sua degradação ocorrer entre os 180 e os 360°C [43], [45]. Os extratáveis são moléculas que apresentam um peso molecular baixo a médio, podendo ser removidas através de solventes sem prejudicar a estrutura celular ou as propriedades mecânicas. No caso da cortiça a sua presença é elevada e variável, assumindo um valor médio entre 8% e 24% [45].

As propriedades específicas da cortiça estão diretamente relacionadas com a sua composição química. Enquanto o comportamento mecânico e a interação com fluidos resultam das características da célula e da estrutura química da parede celular [45].

Na Figura 9 encontra-se os resultados obtidos de um ensaio de termogravimetria, realizado por C. Martins et al [43], permitindo a sua análise compreender o comportamento de degradação térmica da cortiça e identificar as temperaturas às quais ocorrem os principais processos químicos. Assim, concluíram que o ensaio revela quatro regiões relevantes, a perda de massa ocorrida desde a temperatura ambiente até aos 100°C corresponde à eliminação de água, sendo que esta apenas desaparece totalmente aos 200°C. Na segunda região, observa-se uma perda rápida de massa desde os 200°C até aos 350°C, que corresponde à degradação dos polissacarídeos (celulose e hemicelulose). Sendo a esta região que está associada a causa para o escurecimento da cortiça. A perda rápida de massa ocorre até aos 500°C, sendo a terceira região observada, correspondendo à degradação da suberina e da lignina. A última região ocorre acima dos 500°C, na qual a cortiça é reduzida a cinzas e a perda de massa é mínima. Desde ensaio, os autores determinaram que a degradação térmica da cortiça, em condições atmosféricas normais, inicia-se aos 258.4°C, pelo que o pó de cortiça tem a capacidade de ser processado a temperaturas inferiores a 250°C sem ocorrer alterações significativas na composição química da cortiça.

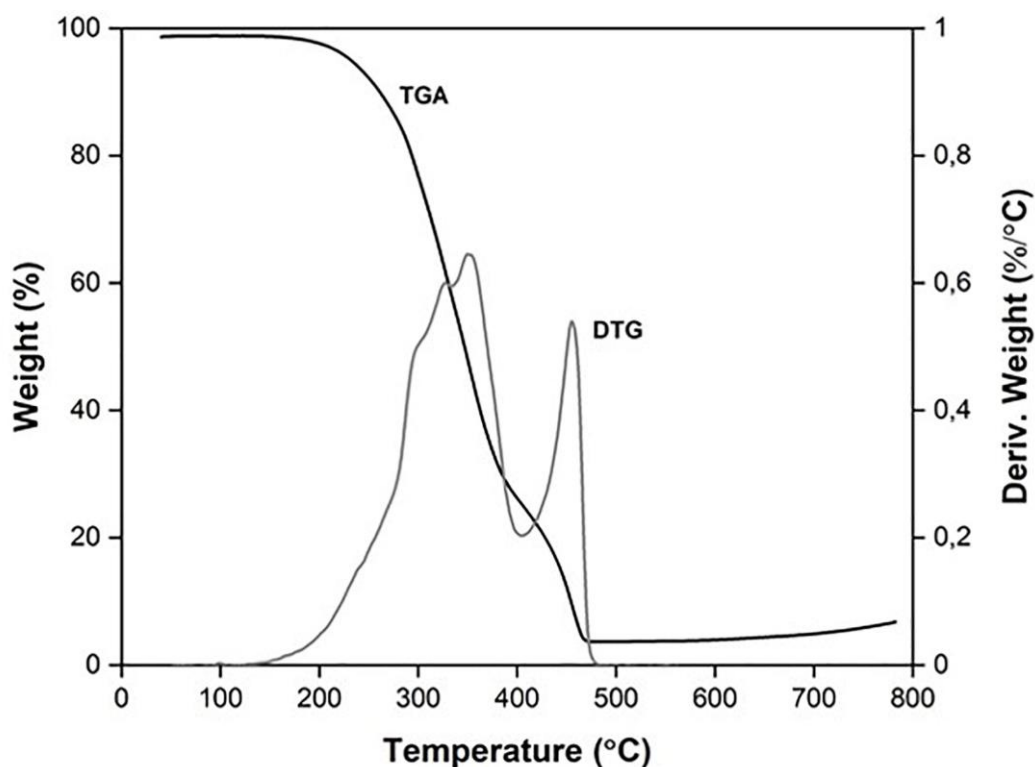


Figura 9 - Curva de TGA e DTG de pó de cortiça em condição atmosférica normal. Retirado de [43].

2.2.3. Compósitos com cortiça

A utilização de cortiça em compósitos é um tema que ainda requer bastante desenvolvimento, no entanto cada vez mais se encontram estudos dedicados ao tema. A incorporação de cortiça para obtenção de compósitos pode ocorrer para na forma de aglomerados, que consiste em grãos de cortiça impregnados com resinas [47] ou grãos de cortiça incorporados em matrizes poliméricas, sendo utilizados para indústrias muito diversificadas. Nestes últimos existem já alguns estudos realizados, nomeadamente a adição de cortiça a matrizes naturais PLA, PCL [48] e termoplásticas PP [49], PE [43].

Segundo Knapic et al. [47], a utilização dos aglomerados de cortiça para utilização na indústria da construção são bastante apelativos pelas suas propriedades de isolamento e absorção de energia e pela sua estabilidade física, química e biológica, e também pelo aspeto natural que conferem.

No artigo [48], Freire et al. analisou a adição de cortiça a matrizes naturais realizando caracterização ao nível morfológico, térmico e mecânico, densidade e capacidade de absorção de água. Recorreu, desde início, à modificação da superfície da cortiça, através do tratamento de acilação, de modo a aumentar o carácter hidrofóbico promovendo uma melhor adesão às matrizes poliméricas. De modo a obter melhores resultados nas propriedades mecânicas, o que foi alcançado. Apesar disso, o aumento da percentagem de cortiça adicionada, superior a 10%, provoca uma diminuição no módulo de elasticidade. Quanto à densidade, a adição de cortiça promove uma diminuição. Verificaram que a presença de cortiça aumenta

a absorção de água numa das matrizes utilizadas (PLA), sendo a razão deste resultado a degradação química da cortiça. Neste estudo a cortiça utilizada eram partículas de dimensões muito reduzidas, sendo basicamente pó.

J. Andrzejewski et al. [50] revelam o conhecimento da ocorrência de degradação por ação da temperatura, no entanto, no estudo conduzido apenas verificaram a existência do colapso das paredes celulares da cortiça resultando no seu preenchimento com o polímero o que provoca alteração nas propriedades e o aumento da massa volúmica, aparentemente o colapso é provocado pelas elevadas taxas de corte e pressões que ocorrem no processo de injeção. Relativamente às propriedades mecânicas, a adição de cortiça diminui a resistência à tração e a rigidez do compósito.

No artigo Martins et al. [43] são utilizadas 2 granulometrias de cortiça diferentes para a produção de peças por moldação rotacional. Do estudo realizado concluem que o escurecimento das peças é o resultado da reação dos extratáveis e não advém da degradação da cortiça; a granulometria mais pequena é a mais adequada para este método de processamento pois promove uma mistura mais adequada do PE com a cortiça. Os resultados obtidos permitem concluir que a cortiça consegue alcançar resultados satisfatórios na moldação rotacional.

O artigo de F. Ben Abdallah et al [51], estuda o efeito do tratamento da superfície da cortiça, através da adição de silanos, nas propriedades mecânicas de compósitos. Verificou-se que as funções do silano na superfície da cortiça aumentam o seu caráter hidrofóbico e, conseqüentemente a compatibilidade com a matriz de PP também aumenta pelo que a adesão entre as diferentes fases melhora refletindo-se em propriedades mecânicas melhoradas. Estas afirmações são comprovadas através de ensaios de tração, flexão e compressão. Relativamente à resistência ao impacto, é descrito a ocorrência de resultados semelhantes quer para a cortiça tratada quer para a natural, no entanto ocorre uma deflexão da propriedade com a incorporação de qualquer cortiça. Enquanto E. Manuel et al [49] além do efeito da quantidade e granulometria de cortiça incorporada, onde conclui que a adição de uma quantidade superior a 5% revela um efeito negativo na resistência à tração, dedicou uma parte do estudo para aferir a influência da incorporação de agentes de compatibilização nas propriedades, comparando o anidrido maleico e o ácido esteárico. Tendo concluído que a adição de 8% de anidrido maleico é capaz de aumentar a resistência à tração, a densidade dos compósitos aumenta com a presença e quantidade de cortiça, no entanto, a presença e quantidade de anidrido maleico promove uma redução da densidade do compósito na moldação por injeção, sendo a razão apontada para este facto, a capacidade do agente de compatibilização em promover a dispersão das partículas de cortiça durante a extrusão do compósito.

Relativamente ao ácido esteárico, este promove um aumento na deformação máxima, mas não apresenta efeitos ao nível das propriedades à tração.

Os compósitos de cortiça têm uma utilização ampla e com potencial, apesar de o seu desenvolvimento e compreensão de comportamentos ainda não ser tão diversificados quanto algumas das outras fibras naturais, como o caso da madeira.

2.3. Compósitos de matriz polimérica

O impacto ambiental, económico e social, como referido, são fortes motivadores à mudança. A utilização de materiais, como os aços e metais, apesar de possuir algumas vantagens, estas não se sobrepõem às apresentadas por materiais avançados, como os aços de alta resistência, alumínio, magnésio, espumas metálicas e plásticos reforçados ou compósitos [5]. A rápida mudança de materiais foi impulsionada pela redução de peso, propriedades mecânicas melhoradas e eficiência nos processos produtivos [19], [52].

A obtenção de melhores propriedades nos materiais compósitos é dependente de vários fatores, nomeadamente dos seus constituintes e das características individuais de cada um. No caso de compósitos de matriz polimérica com fibras, os polímeros funcionam como matrizes e têm a função de revestir, proteger as fibras e de transmitir os esforços entre fibras mantendo o compósito coeso, por sua vez, as fibras são os reforços atuando na melhoria das propriedades [35], [41].

No entanto, a orientação da fibra no compósito final, a forma como é aplicada e o próprio processo de produção dos compósitos também possuem impacto nas propriedades dos compósitos obtidos [35]. Um outro fator é a compatibilidade entre os intervenientes do compósito uma vez que esta determina a adesão entre as fases matriz-fibra do composto e a qualidade da dispersão das fibras na matriz [53]. No caso de compósitos de fibras naturais a incompatibilidade resulta da natureza hidrofílica da superfície das fibras e hidrofóbica das matrizes poliméricas, como o caso do PP ou do PE [54]. A falta de adesão leva à existência de pontos de descontinuidade na transmissão de esforços aplicados no compósito e à acumulação de tensões que conduzem a instabilidade nas propriedades obtidas e na falha prematura do compósito. Vários estudos, [40], [55], têm relatado a diminuição de propriedades mecânicas devido a incorporação de materiais que contenham celulose, uma vez que existe incompatibilidade com a matriz.

A compatibilidade pode ser melhorada através de tratamentos químicos ou físicos da fibra ou por exemplo pela introdução de grupos funcionais nas moléculas da matriz polimérica a utilizar, de modo a assegurar que estes consigam estabelecer ligações com as fibras utilizadas, e melhorar as propriedades, através das características das fibras, eliminando a impregnação incompleta, a segregação e a aglomeração das partículas [51], [54], [56]–[58].

A importância relativa das fibras e da matriz nas várias propriedades dos compósitos encontra-se ilustrada na Figura 10. A resistência e rigidez do compósito continua a ser uma função desempenhada maioritariamente pelo reforço, enquanto a sinergia entre a fibra e a matriz é responsável por determinar o comportamento mecânico do compósito, isto porque a matriz apresenta um comportamento dúctil, elástico ou plástico. No local onde as fibras fraturam continuam a ser exercidas forças, pelo que a matriz devido à sua capacidade de deformação elástica ou plástica, ou seja, as suas moléculas deslizam umas sob as outras, gerando forças de corte, o que gradualmente provoca a acumulação de tensões que voltam às fibras, e deste modo estas continuam a providenciar algum reforço ao compósito. Assim o compósito é capaz de suportar mais esforços sem fraturar, uma vez que a acumulação de tensões na proximidade das fibras intactas é menor do que o esperado, caso a matriz não estivesse presente.

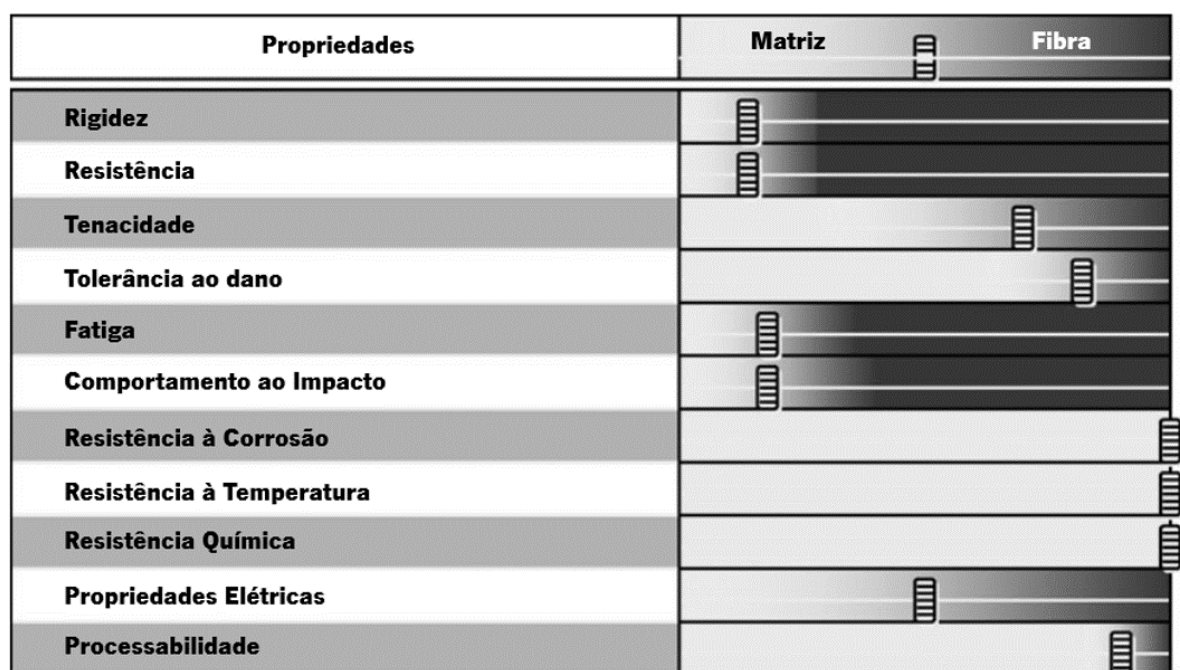


Figura 10 - Importância da matriz e da fibra nas propriedades do compósito. Adaptado de [31].

As vantagens associadas aos compósitos revelam-se atrativas para a indústria automóvel, nomeadamente para aplicação no interior dos automóveis. As matrizes poliméricas mais utilizadas para a produção de compósitos são o poliestireno (PS), o polietileno (PE), o polipropileno (PP) e o policloreto de vinil (PVC) [27]. Relativamente às cargas/reforços, é comum a indústria automóvel recorrer à utilização de fibras sintéticas, nomeadamente, de vidro, carbono ou aramida ou cargas como o talco [31], [32], [59].

2.3.1. Aditivos

2.3.1.1. Plastificante

Um ao qual se recorreu é o ajudante de processo, um plastificante, que é uma substância incorporada num material com o intuito de aumentar a sua flexibilidade e capacidade de processamento. Resulta na redução da viscosidade do material, na diminuição da temperatura de transição de segunda ordem e na redução do módulo de elasticidade. O mecanismo que se processa com a utilização de um plastificante envolve a formação de ligações químicas secundárias entre a substância e as cadeias de polímero, aumentando assim a distância entre cadeias de polímero vizinhas, o que afeta a sua interação e por consequência aumenta a mobilidade das cadeias. Ou seja, é como se o plastificante gerasse espaços entre as moléculas de modo a enfraquecer as interações entre cadeias vizinhas [60].

2.3.1.2. Modificador de impacto

A melhoria das propriedades físicas, particularmente resistência ao impacto, é o papel de um grupo importante de aditivo, tanto para termoplásticos como para termoendurecíveis. O objetivo é a compensação da fragilidade que ocorre a temperaturas negativas, sensibilidade a alguns designs ou a propagação de fraturas. Deste modo, o propósito mais comum dos modificadores de impacto consiste na absorção da energia causada pelo impacto, resultando na deformação plástica antes da propagação de fissuras ocorrer. Em geral, estes aditivos possuem propriedades elastoméricas ou de borracha por natureza, como um módulo baixo comparado com a matriz polimérica e uma temperatura de transição vítrea baixa. O mecanismo para melhorar a resistência é, normalmente, resultado da introdução de um componente capaz de absorver ou dissipar a energia gerada pelo impacto, podendo ser incorporadas através de polimerização por reação ou introduzidos, como partículas sólidas, na etapa de processamento. Um dos métodos principais consiste na introdução de partículas microscópicas de borracha, uma outra forma relevante é através do tratamento de superfície de cargas ou aditivos, como os pigmentos, que permita que estes adquiram capacidade de atuar como modificador de impacto. Um requisito fundamental é a compatibilidade com a matriz de polímero de modo a promover uma adesão adequada, quer seja mecânica ou química, bem como uma distribuição de partículas adequada.

No caso das poliolefinas, como o PP ou PE, a sua resistência ao impacto pode ser otimizada pela introdução, na sua composição de homopolímero, uma vasta variedade de elastómeros como o copolímero etileno-propileno, conhecido como EPM, ou o terpolímero dieno etileno-propileno, EPDM, sendo a mistura de PP e modificadores de impacto alvo de investigação desde os anos de 1970 [60]. Várdai et al. [61] recorre à utilização de fibras PET e elastómeros para melhorar a resistência ao impacto de compósitos de PP com madeira, concluindo que as fibras PET são um mecanismo de reforça mais

eficaz para o compósito em estudo, no entanto, também são alcançadas melhorias com a adição do elastômero.

Ghahri et al. [62] estudou a influência da adição de um modificador de impacto num compósito de PP reciclado com farinha de madeira. Os resultados obtidos permitiram concluir que a adição do modificador de impacto, no caso um EVA, melhorou significativamente a resistência ao impacto do compósito apesar de as propriedades obtidas continuarem inferior às dos compósitos cuja matriz é o PP virgem.

2.3.1.3. Compatibilizador

Um compatibilizador é o resultado de uma técnica de modificação de superfície, sendo um método químico, que atua na interface para criar uma ponte química entre o reforço e a matriz, sendo que para isso precisa de conter na sua composição locais na molécula que possuam afinidade com cada um dos compostos que pretende ligar [36]. A maioria das matrizes poliméricas são compostas por moléculas não-polares, sendo hidrofóbicas, enquanto as fibras naturais apresentam uma natureza polar e hidrofílica. Esta diferença de propriedades gera incompatibilidade entre os componentes, causando má dispersão das fibras na matriz, com tendência a aglomerar e a incapacidade de impregnar devidamente as fibras que por sua vez resulta numa adesão fraca entre as diferentes fases, reduzindo a eficiência da transferência de tensões [46], [54]. Deste modo, a função deste aditivo é relevante no sentido de ultrapassar a incompatibilidade do polímero com grupos polares, sendo o anidrido maleico, os silanos, ácido esteárico, zirconatos ou titanatos possíveis opções [49].

As imagens da Figura 11, resultado de um estudo de L. Dányádi et al. [63] no qual se dedicou a perceber os efeitos de diferentes modificações de superfície da madeira nas propriedades do compósito, retratam amostras de provetes com 20% de madeira. A imagem da esquerda (A), é o resultado da incorporação de anidrido maleico, onde se verifica boa adesão entre a madeira e a matriz devido à ausência de vazios e também devido às partículas de madeira se encontrarem bem revestidas pelo polímero. Em contrapartida, na imagem da direita (B), o resultado da incorporação de celulose revela uma adesão menos eficaz do que a obtida com o anidrido maleico, visível pelas arestas bem definidas das partículas na superfície de rutura dos provetes.

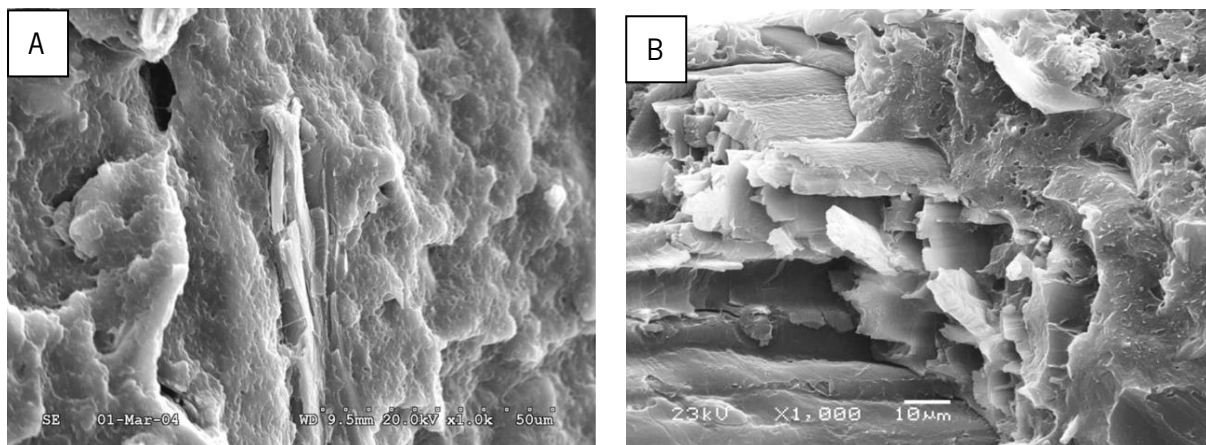


Figura 11 - Imagens SEM da adesão entre PP e madeira obtidas da superfície de rotura de provetes. Imagens retiradas de [63]

Um dos meios para obter a compatibilidade necessária entre o Polipropileno e a cortiça é através da utilização de um agente de ligação, o compatibilizador.

Poliiolefinas modificadas com anidrido maleico são usualmente utilizadas para promover a interação entre fibras que contêm celulose, que é o caso da cortiça, e matrizes de polímero. Acoplada à melhoria da adesão são obtidas melhores propriedades mecânicas, como descrito em vários artigos [40], [49]. A compatibilidade química, utilizando o anidrido maleico, pode ser alcançada de duas formas distintas. Uma opção corresponde ao tratamento das fibras, antes da sua utilização, permitindo a ligação química das fibras com o anidrido maleico e deste modo o processo seguinte seria a adição das fibras à matriz. A outra opção é relativa ao processo de extrusão, no qual se adiciona um aditivo que é o polímero pré-modificado com grupos anidrido e desta forma, durante o processo de extrusão é ativado os grupos funcionais do anidrido, ligando-se às fibras [41]. O exemplo do mecanismo descrito encontra-se na Figura 12, onde se verifica a utilização de Polipropileno modificado com anidrido maleico através de extrusão e a compatibilização entre fibra e matriz resulta da reação dos grupos anidrido, presentes no PP modificado com anidrido maleico, possuírem capacidade para reagir com os grupos hidroxilo da superfície da fibra formando ligações éster enquanto a outra ponta consegue entrelaçar-se com a matriz de polímero, uma vez que possuem polaridades semelhantes [56].

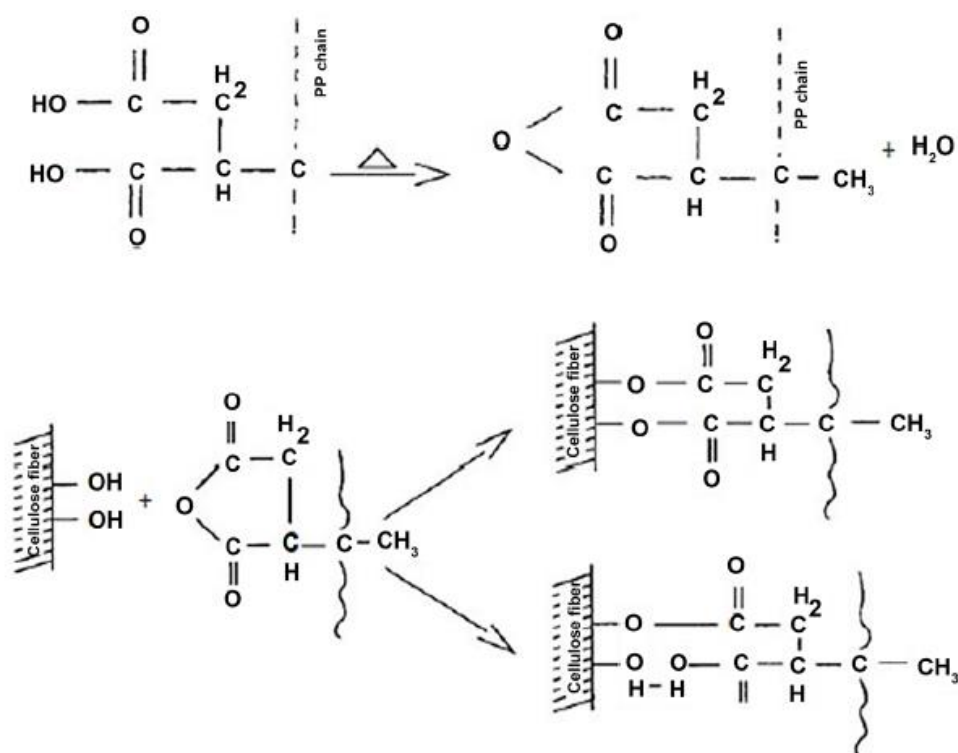


Figura 12 - Mecanismo de interação entre as fibras naturais e o Polipropileno com Anidrido Maleico. Imagem retirada de [56]

2.4. Técnicas de Processamento

O processamento dos compósitos é geralmente feito utilizando a técnica de extrusão para a mistura e composição da matriz com os aditivos e fibras utilizados, enquanto a produção de peças é feita através do processamento por moldação por injeção.

Como descrito anteriormente, a utilização de fibras naturais requer algumas considerações, como o caso da adesão e da compatibilidade. Ao nível do processamento, existem também ponderações a ser tidas em atenção de modo a não induzir a degradação das fibras naturais por ação da temperatura, uma vez que a sua ocorrência pode gerar a libertação de odores, cor e a detioração das propriedades mecânicas [24].

2.4.1. Extrusão

O processo de extrusão é uma técnica cuja produção é em contínuo, deste modo, não ocorre interrupções ao longo do processamento, podendo ser utilizada para obter componentes finais uma vez que o produto já sai da fieira com o formato desejado ou, como no caso da elaboração da presente dissertação, para a mistura e composição de compósitos.

A composição de polímeros com o recurso à extrusão é bastante utilizada para incorporação de aditivos devido à facilidade e ao baixo custo associados. O processo de composição providencia um

mecanismo através do qual se torna possível ajustar as propriedades dos polímeros, procurando sempre a sua melhoria, consoante as exigências do processamento e do produto final [64].

O recurso a este processo tem acoplado algumas vantagens, nomeadamente a capacidade de combinar polímero com outros materiais sintéticos ou naturais, a melhoria dos processos, possuir flexibilidade na formulação o que permite ajustar quantidades e adequar o material a diferentes métodos de processamento e a eficiência, uma vez que permite melhorias no processamento e na performance dos polímeros [64]. No entanto, carece de considerações ao nível de escolha de extrusora mono ou duplo-fuso, condições de processamento, sentido e velocidade de rotação dos fusos no caso de ser duplo-fuso, desenho do fuso, alimentação dos componentes, entre outras variáveis, que dependem do tipo de polímero e dos componentes a incorporar.

A utilização de uma extrusora monofuso prende-se, normalmente, pelo custo associado, sendo mais económicas, apesar de poderem ser utilizadas para a composição de materiais, a sua utilização é mais adequada para a fusão e acumulação de pressão de modo a ser possível obrigar o material a sair de acordo com a forma pretendida, enquanto um duplo fuso é mais adequado para a composição, uma vez que a qualidade de mistura, produção e versatilidade do desenho dos fusos é mais elevada. Ainda dentro das extrusoras duplo-fuso existe a escolha entre os fusos co rotativos, que rodam no mesmo sentido, ou contra rotativos, que rodam em sentidos opostos, sendo que a qualidade de mistura é mais eficaz para os fusos co rotativos e por isso serem os mais utilizados na indústria para a composição de materiais [64]–[66].

O método principal para a composição de termoplásticos, como já foi referido, é com recurso ao processo de extrusão. O polímero principal é alimentado continuamente através da tremonha, passando por um cilindro onde a existência de um parafuso de Arquimedes é responsável por fundir, misturar e homogeneizar a mistura, podendo possuir diferentes geometrias e tamanhos consoante as matérias-primas utilizadas e o pretendido para o compósito final.

A composição de polímeros inicia-se com a mistura dos diferentes componentes, sendo a mistura a operação responsável pela sua uniformização. O grau e a qualidade de mistura são influenciados pela taxa e tensão de corte que o material sofre durante o processo de mistura na extrusão, existindo dois tipos de mistura que estão relacionados com o comportamento imposto ao material pelos fusos. A mistura distributiva é o tipo de mistura que provoca sucessivos rearranjos do componente em menor percentagem pelo volume da mistura dado que o componente não possui um caráter coeso, ou seja, é um processo que acontece com baixas tensões de corte, sendo alcançada através da separação, mudança de direção e junção do fluxo, conseguindo, em princípio, reduzir a não-uniformidade ao nível

molecular da composição pela distribuição das partículas. É adequada para a mistura de materiais sensíveis a taxas e tensões de corte, para as fibras e cargas de reforço. No caso da mistura dispersiva, também denominada intensiva, esta envolve a redução do tamanho do componente com caráter coeso, este pode ser sólido, uma fase líquida não compatível ou uma bolha de gás, através de deformações e alongamentos da partícula derivado das tensões e taxas de corte altas, dispersando o componente numa fase líquida contínua. Este tipo de mistura é adequado quando se pretende misturar aditivos como lubrificantes, modificadores de impacto e dispersar os pigmentos, obtendo uma uniformização da mistura quer para alterar as propriedades mecânicas quer pelas propriedades morfológicas. Os diferentes tipos de mistura não ocorrem de forma isolada, no caso da mistura dispersiva ocorre também a mistura distributiva, no entanto o oposto não acontece, exceto se as condições de tensão de corte forem suficientes é que ocorre a mistura distributiva acompanhada da dispersiva [64], [66].

A importância dos tipos de mistura reflete-se na qualidade do composto final, devido à homogeneização dos diferentes aditivos utilizados, capacidade de conservar as características da cortiça, respeitando a sua temperatura de degradação e a não rutura das células por esforços excessivos. Na Figura 13 encontra-se uma ilustração exemplificativa dos tipos de mistura descritos, retirada de [66].

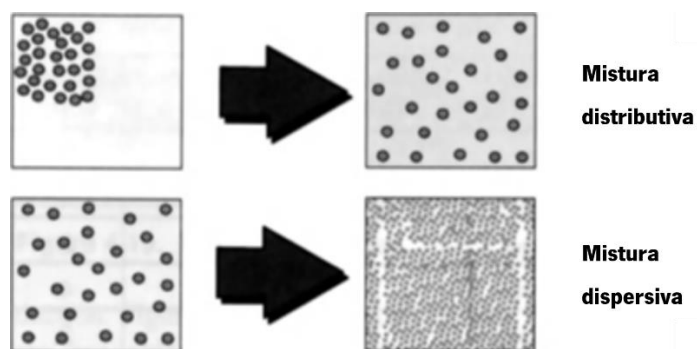


Figura 13 - Tipos de mistura no processo de extrusão.

Abordando o desenho do fuso, a sua otimização é dependente do tipo de polímero, da quantidade de produção pretendida, dos requisitos de mistura, escape de gases e da fieira. Deste modo, o ideal seria possuir diferentes fusos consoante o material a produzir mesmo numa fase de Inovação e Desenvolvimento. Contudo, os custos associados por vezes não o permitem e desta forma, opta-se por um fuso de geometria mais universal que seja adequado para produção de diversos polímeros embora não seja o que obtém melhores resultados. Os fusos, descrito de forma simples, são divididos em zonas geométricas, como a zona de alimentação, compressão e medição. Existem módulos, que permitem trocar e alterar estas zonas, assim como existem parafusos mais complexos, que incorporam zonas de mistura, libertação de voláteis, entre outras, e diferentes comprimentos, profundidades e módulos de cada zona, sendo que todas estas variáveis possuem influência nos compostos produzidos [66].

No caso da velocidade de rotação do fuso por exemplo, possui influência no tempo de residência, na temperatura do material no interior da extrusora, na fusão do material e mistura e na capacidade de produção. Assim, uma velocidade de rotação mais elevada, normalmente, está associada a um menor tempo de residência o que será vantajoso para evitar a degradação dos componentes, mas em contrapartida, a temperatura do fundido pode aumentar, uma vez que as taxas de corte aumentam, podendo gerar calor por dissipação viscosa [66]. A fusão apropriada do material é necessária para permitir a mistura dos componentes, sendo a temperatura das diferentes zonas do cilindro uma das formas de controlar.

O passar dos anos têm permitido uma evolução em muitos níveis, com o objetivo de corresponder às necessidades do mercado, assim, a flexibilidade na velocidade e geometria do parafuso, na localização e quantidade de alimentadores ou a construção modular são possibilidades para permitir acompanhar o constante aumento na introdução de cargas minerais. Estas pretendem melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos, podendo ser introduzidas em concentrações entre 20 e 80% em peso. A incorporação de diferentes aditivos e/ou cargas/reforços significa que vai ser necessário alimentar materiais com características superficiais e massas volúmicas diferentes, podendo dificultar a sua alimentação por estratificação ou a qualidade de mistura devido a variações de fluxo. Deste modo, a necessidade de mais do que um local de alimentação torna-se imprescindível. Uma vez que este tipo de materiais possui ar, humidade e outros voláteis, que devem ser removidos durante a sua composição, deste modo, introduziu-se zonas de escape de gases na fase de fusão, e após a zona de alimentação de materiais, normalmente operando sob vácuo, facilitando o processo de mistura dos materiais introduzidos [60].

Face ao exposto, a qualidade da mistura da composição depende significativamente do processo de extrusão e da sua otimização. Contudo, também se denota que a otimização não é uma tarefa fácil dado que muitas variáveis intervêm, sendo por isso necessário balancear as condições do processo de modo que a conjugação de: quantidade de produção, desenho do fuso, velocidade de rotação, temperatura do fundido, tempo de residência, débito e qualidade de mistura seja a mais adequada.

2.4.2. Moldação por injeção

A moldação por injeção é uma das técnicas amplamente utilizadas com materiais termoplásticos, tendo conquistado relevância neste ramo da indústria devido à sua capacidade de numa única operação obter peças de geometria complexa de qualidade, apresentando cadências elevadas, custos reduzidos, capacidade para automação, fiabilidade do processo e versatilidade, apresentando a possibilidade de

acomodar alguma liberdade de design e melhoramento de propriedades através da geometria, sem prejudicar a cadência e qualidade de produção [25], [67], [68].

Na moldação por injeção, o polímero é abastecido através da tremonha para um cilindro que possui um parafuso. A rotação do parafuso é responsável por garantir o movimento do material dentro do cilindro e provocar a sua plasticização. A injeção de material fundido, que se encontra acumulado na frente do parafuso, ocorre com o avanço do mesmo. A forma pretendida para a peça é obtida quando o polímero é injetado contra as paredes do molde, reproduzindo-as. Após a peça estar apta a ser extraída, isto é, quando o arrefecimento estiver completo, normalmente, encontrando-se a temperaturas inferiores à T_g , Temperatura de Transição Vítrea, o molde abre e a peça é ejetada [68], [69].

Durante a fase de arrefecimento do material é comum ocorrer contração, tecnicamente entendendo-se como a diferença entre as dimensões da cavidade do molde e das moldações produzidas. Este fenómeno é o resultado do arrefecimento do material, que durante este processo cristaliza, isto é, as moléculas organizam-se em zonas cristalinas permitindo a existência de uma maior quantidade de material por unidade de volume sendo por isso mais evidente nos materiais semicristalinos. Pode também estar associada à relaxação do volume, da orientação das moléculas e da temperatura do molde que provoca o arrefecimento do material. A contração é também afetada por outros fatores, como o desenho da peça e do molde, a direção do fluxo ou o seu movimento no interior do molde, o tamanho dos canais, o ciclo, a temperatura do fluido e do molde, pelas condições de processamento, como o caso da segunda pressão. As condições de processamento são fatores significativos uma vez que são ajustáveis durante o processo de produção permitindo acomodar algumas necessidades de melhoria que ocorram [70].

A determinação da qualidade das peças pode ser realizada com base em diferentes fatores como a aparência, peso, estabilidade dimensional ou propriedades mecânicas. De modo a garantir a obtenção de peças com qualidade é necessário considerar a plasticização e injeção de forma cautelosa, de modo a evitar efeitos negativos nas propriedades e características dos materiais. As condições de processamento, como as pressões ou temperaturas, que ao nível da máquina e do molde devem permanecer constantes ao longo do tempo. A influência do molde na qualidade da peça é também uma parte preponderante neste processo, desde a sua fabricação, material do aço, desenho da peça e canais, sistemas de arrefecimento e detalhe das superfícies. No caso do peso da peça, por exemplo, este é determinante em peças injetadas dado que é uma forma de controlar a qualidade das peças pois por consequência afeta a estabilidade dimensional das peças, caso exista variações [69].

As variáveis de processamento afetam as propriedades do produto final, pelo que o seu controlo é importante. Quanto à temperatura do molde, esta corresponde à temperatura à qual as paredes do molde se encontram sendo relevante, pois as temperaturas baixas provocam um arrefecimento rápido, provocando a contração, o facto de contrair também aumenta a rugosidade da superfície, afetando a estética do produto. No entanto, com uma temperatura elevada o fundido possuiria a capacidade de preencher a cavidade sem congelar imediatamente as paredes, permitindo uma compactação maior. Contudo, este acontecimento não é o desejado dado que pode danificar as células de cortiça [71]. O tempo de arrefecimento é uma variável importante, pois se for inferior ao necessário conduz ao empeno as peças e se for excessivo aumento o seu custo. Devido à presença da cortiça, esta será uma variável a considerar devido às propriedades térmicas da cortiça que dificultam o arrefecimento. A pressão de injeção deve ser a necessária para permitir o enchimento total da cavidade e que permita alcançar a velocidade de injeção necessária, pois valores extremos podem conduzir a defeitos [72]. Relativamente à velocidade de injeção, esta é responsável por gerar dissipação viscosa, devido ao atrito entre o fluido e as paredes dos canais e do molde o que promovem um aumento da temperatura do fluido, o que permitiria uma capacidade maior para o relaxamento das moléculas e, deste modo reduzir as tensões residuais [71]. A segunda pressão é aplicada após a cavidade estar totalmente preenchida atuando na compactação do material. A otimização deste parâmetro ajuda na redução da contração [73].

A técnica de moldação por injeção é uma das mais complexas devido aos vários parâmetros e variáveis que requerem ajustes de precisão elevada, uma vez que a complexidade da relação que existe entre os intervenientes da técnica é significativa, desde a escolha do material polimérico ao material do molde, do desenho da peça até ao desenho do molde e mesmo com as condições de processamento, pois tudo terá um efeito no produto final. Um exemplo significativo é a variação da almofada, isto é, do material fundido que é acumulado no cilindro para preparar a injeção, pois a sua variação pode ter repercussões no empacotamento de material no molde bem como no tempo de residência do material dentro do cilindro [69]. Deste modo, a sua consideração perante um compósito com cortiça seria sensata, uma vez que poderá ocorrer a degradação dos grânulos de cortiça. Outro aspeto a considerar é a necessidade de conservar a estrutura celular da cortiça, o que representa um desafio devido às taxas de corte e pressões elevadas comumente existentes na moldação por injeção, como descrito por J. Andrzejewski et al. em [50].

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

A escolha de materiais é um fator importante sendo necessário ter em consideração as propriedades finais pretendidas e quais os processos que serão utilizados até se obter o produto final. Como referido, as propriedades mecânicas obtidas são um trabalho conjunto entre o compósito, o projeto de peça e as condições utilizadas na produção dos componentes.

Os materiais utilizados para o desenvolvimento do projeto basearam-se numa análise de mercado para a escolha da matriz polimérica, uma vez que a utilização de cortiça estava pré-definida. Com a análise, a percepção retirada foi que o Polipropileno reforçado com talco era o material mais comumente utilizado no interior automóvel e deste modo seria o patamar de referência para as propriedades a atingir.

Nas secções seguintes encontra-se a descrição de propriedades e especificações da cortiça, das matrizes poliméricas e dos aditivos utilizados.

3.1.1. Cortiça

A cortiça utilizada é fornecida por uma empresa reconhecida na área da cortiça, sendo apresentada na forma de grânulos ou pós com granulometrias e massa volúmica diferente como apresentado na Tabela 5.

As partículas de tamanho maior são de baixa densidade (BD) de modo a alcançar uma diminuição de peso o melhor possível. No caso dos grãos revestidos, a sua preparação envolveu a utilização de um misturador para envolver os grãos com uma resina de PU na proporção de 1:1, desta forma a densidade é ligeiramente superior quando comparada à cortiça sem revestimento.

Tabela 5 - Características da cortiça.

	MF8	MF5	BD 0.5/1	BD 0.5-1 Grãos revestidos
Granulometria [mm]	≤0.063	0.3 – 0.5	0.5 – 1	0.5 – 1
Massa Volúmica [kg/m³]	75 - 95	50 – 70	55 – 65	139

Na Figura 14 é possível observar o diferente aspeto dos tipos de cortiça utilizado, sendo bastante perceptível que a cortiça de menores dimensões se parece com o que no dia a dia chamamos pó enquanto os dois outros tipos de cortiça já apresentam um aspeto de grão perceptível a olho nu.



Figura 14 - Ilustração do aspeto das diferentes granulometrias de cortiça utilizadas.

3.1.2. Materiais poliméricos

Na fase inicial, correspondente aos resultados expostos na secção 4.1., o polímero utilizado é um PP copolímero, de bloco com borracha de etileno-polipropileno em percentagem elevada de modo a melhorar a resistência ao impacto. O PP foi fornecido pela *Lotte Chemical*, apresentando um MFI de 45g/10min, massa volúmica de 0.9 g/cm³, tensão de cedência de 25 MPa, Módulo de Elasticidade de 1400 MPa e uma resistência ao impacto de 74 J/m pelo método *Izod* com entalhe a 23°C.

Na segunda fase, secção 4.2. continua a ser utilizado o PP copolímero em algumas formulações, mas, surge também o uso de um PP reciclado que é fornecido pela *Airesa*, com a descrição de ser adequado para aplicação em componentes automóveis, apresentando um MFI de 28 g/10min para as condições 230°C; 2.16 kg, e massa volúmica de 0.93 g/cm³, contudo, uma vez que é um material reciclado, não são fornecidas pela empresa mais informações sobre as suas propriedades. Como complemento ao estudo realizado, recorreu-se à utilização de um terceiro polímero, um PP copolímero nucleado fornecido pela *LyondellBasell*, de modo a averiguar o efeito na contração quando comparado o PP com agente nucleante com os restantes. Como características, apresenta uma massa volúmica 0.9 g/cm³, MFI de 48g/10min para as condições 230°C; 2.16 kg, tensão de cedência de 27 MPa, Módulo de Elasticidade de 1250 MPa e uma resistência ao impacto de 5 kJ/m² pelo método *Charpy* com entalhe a 23°C.

3.1.3. Aditivos

Os aditivos incorporados possuem a função de conferir cor ao compósito, ajudar na compatibilização entre as fases orgânicas e inorgânicas e na diminuição da viscosidade do compósito de modo a adequar a sua utilização ao processo de injeção.

O agente compatibilizador consiste no polímero base, o PP, modificado com anidrido maleico sendo fornecido pela *Dow*, o pigmento preto cujo polímero base é PE foi fornecido pela *Lameiras* e o ajudante

de processamento, lubrificante, fornecido pela *ExxonMobil Chemical*, consiste na unidade repetitiva de polipropileno isotático com distribuição aleatória de etileno.

As formulações correspondentes à fase de otimização possuem, além dos aditivos referidos, a introdução de um modificador de impacto, para melhorar os resultados desta propriedade. O modificador de impacto é fornecido, tal como o ajudante de processo, pela *ExxonMobil Chemical*, sendo já frequente na indústria a utilização conjunta dos dois aditivos.

3.2. Composição de materiais e seu processamento

A etapa de composição de materiais envolve a mistura de polímeros com os aditivos pretendidos, isto é, os lubrificantes, pigmentos, modificadores de impacto e as cargas/reforços recorrendo ao processo de extrusão.

Na primeira parte do projeto, sendo o objetivo, clarificar o efeito dos componentes utilizados nas formulações, que estão descritas na Tabela 6, nas propriedades resultantes da utilização. Sendo os componentes:

- Ajudante do processo;
- Adição de cortiça
- Diferentes percentagens de cortiça
- Diferentes granulometrias de cortiça

Tabela 6 - Definição de experiências e a sua composição da fase inicial.

Experiência	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
PP copolimero	x	x	X	x	x	x	x
A% Cortiça BD 0.5/1			X				x
B% Cortiça BD 0.5/1						x	
B% MF5					x		
B% MF8				x			
C% Ajudante Processo		x		x	x	x	x
D% Pigmento preto			X	x	x	x	x
D% Anidrido Maleico			X	x	x	x	x

Por questões de confidencialidade, são colocadas letras em substituição dos valores concretos para cada um dos componentes sendo que a percentagem de $A > B > C > D$.

As percentagens incorporadas de cortiça são baseadas no conhecimento pré-existente na empresa, e também, pela referência [49] que indica a diminuição das propriedades quando a percentagem de

cortiça é superior a 30%. Relativamente aos aditivos, no caso do pigmento e do ajudante de processo foi incorporado o aconselhado pelos respetivos fornecedores, por sua vez, a percentagem de anidrido maleico foi arbitrada pela equipa e baseada no artigo [9].

Numa segunda fase do trabalho foram consideradas novas formulações para efetuar o estudo das propriedades considerando o efeito de:

- Utilização de diferentes matrizes poliméricas;
- Utilização de diferentes percentagens de modificador de impacto
- Introdução da cortiça

A Tabela 7 apresenta o resumo das formulações efetuadas, sendo considerado que a percentagem X > Y > W na composição do modificador de impacto.

Tabela 7 – Definição das experiências da fase de otimização do projeto.

Experiência	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
PP copolimero	x	x	x	x	x				
PP reciclado						x	x		
PP nucleado								x	x
Cortiça BD 0.5/1	x		x	x			x		x
Grãos Revestidos					x				
Ajudante Processo	x	x	x	x	x	x	x	x	x
X% Modificador de Impacto	x								
Y% Modificador de Impacto		x	x		x	x	x	x	x
W% Modificador de Impacto				x					
Pigmento preto	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Anidrido Maleico	x	x	x	x	x	x	x	x	x

3.2.1. Composição

Para a composição dos materiais, de acordo com as formulações apresentadas nas Tabelas 7 e 8 recorre-se ao processo de mistura por fusão numa extrusora *Leistritz* de duplo-fuso corrotativo, com 12 zonas de aquecimento do cilindro mais o aquecimento da fiação. A alimentação dos componentes possuía

3 localizações, 1 alimentador principal e 2 alimentador laterais. O esquema da Figura 15 ilustra a extrusora utilizada para fundir, misturar e homogeneizar todos os componentes da mistura.

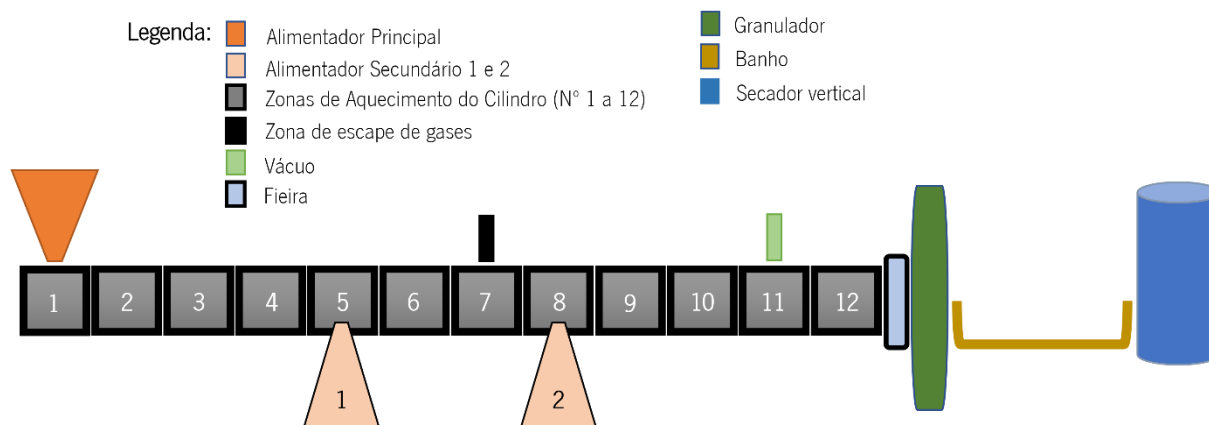


Figura 15 - Desenho esquemático da extrusora utilizada.

3.2.2. Moldação por injeção

A moldação por injeção permite a obtenção dos provetes necessários para efetuar a caracterização das propriedades dos materiais compósitos estipulados nas Tabelas 6 e 7.

Para a produção dos provetes, Figura 16, recorreu-se a uma injetora da marca *Engel* modelo *Spex Victory 50*.

Nesta etapa considerou-se o controlo de algumas condições de processamento, pelo que foi assegurado: a estabilidade da massa do conjunto injetado antes de efetuar a recolha das amostras e o valor de almofada estável e com valores entre 1 e 3 cm³.

As restantes variáveis, como o volume de dosagem, valor e tempo de aplicação da 2ª pressão, tempo de arrefecimento e a velocidade de injeção foram alteradas consoante as necessidades de cada formulação.

Nesta etapa, foi possível analisar o comportamento de cada formulação durante o processamento, pelo que algumas formulações se revelaram mais complicadas de injetar. Nomeadamente, as formulações com o maior grânulo de cortiça, pois ficavam presas no molde do lado de injeção.



Figura 16 - Provetes injetados para caracterização de propriedades.

3.3. Caracterização das propriedades dos materiais compósitos

A caracterização dos compósitos é uma etapa fundamental no desenvolvimento do projeto uma vez que apenas são conhecidas as características dos materiais virgens através das suas fichas técnicas. Não é possuída nenhuma informação quantificada relativamente ao comportamento do PP com a cortiça

e o efeito de diferentes granulometrias e percentagem de incorporação, justificando a aquisição de conhecimento.

Deste modo, o objetivo dos ensaios realizados visam contemplar um espectro de propriedades fundamentais para o conhecimento do comportamento de compósitos de cortiça para a aplicação na indústria automóvel.

A Figura 17 esquematiza os ensaios realizados para a determinação das propriedades dos compósitos.

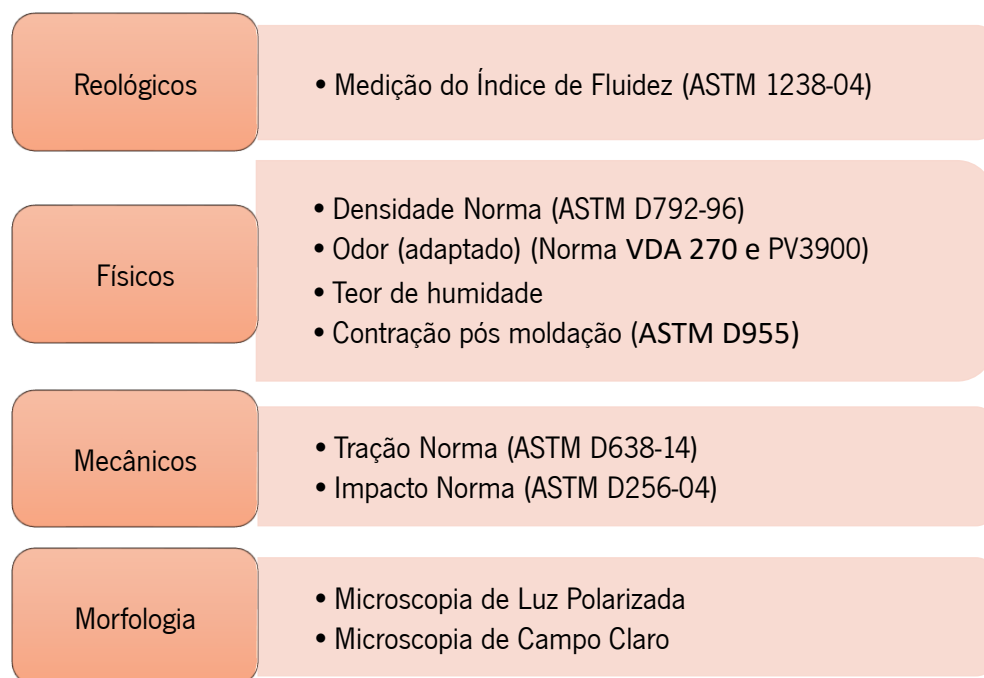


Figura 17 - Ensaio realizados para a caracterização dos compósitos.

3.3.1. Propriedades reológicas

A reologia estuda a deformação e o escoamento de um material, procurando descrever as relações existentes entre a tensão e a deformação de um material. Existem vários métodos para a determinação destas propriedades, um dos quais é o MFI (Medição do Índice de Fluidez).

Apesar de ser um ensaio que é realizado sob uma carga constante e taxas de corte baixas, encontra utilidade no facto de permitir entender o efeito das iterações realizadas nas formulações, uma vez que é expectável que a adição de cortiça alterará a viscosidade do material. Pelo que a confirmação da adequação das formulações para o processo de moldação por injeção é necessário, uma vez que a injeção é um processo que requer valores de MFI elevados [74].

O ensaio foi determinado recorrendo a um plastómetro de extrusão *Ray Ran Model 6MBA*, de acordo com a norma ASTM D1238 – 04, *Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*.

As condições do ensaio correspondem a uma temperatura de 230°C, a correspondente ao Polipropileno, e o peso aplicado foi de 2.16kg. As amostras foram recolhidas com intervalos de corte de 10s para o polímero virgem e 5s quando a formulação continha cortiça, sendo o corte efetuado manualmente e no total de 6 amostras por ensaio. Posteriormente, para a medição da massa das amostras recorreu-se a uma balança *Voyager*.

De realçar que devido ao corte ser manual, a existência de erros associados pode impactar os resultados dado que o polímero virgem indicava na ficha técnica um valor de MFI elevado o que dificultava a recolha de amostra e colocava o equipamento no seu limite de operação.

3.3.2. Propriedades físicas

3.3.2.1. Massa volúmica

A massa volúmica é relevante pois permite determinar se um material será capaz de reduzir a massa de um componente uma vez que esta é a quantificação da massa por unidade de volume.

Uma forma de calcular a massa volúmica de uma amostra é através do Princípio de Arquimedes. Este refere que a força, pressão hidrostática, exercida num objeto quando é submerso é igual à massa do líquido que este desloca. Assim, o ensaio necessita que se retire a massa da amostra em ar ($W(a)$) e a massa aparente ($W(fl)$) quando submerso, desta forma, sabendo a densidade do líquido ($\rho(fl)$) determina-se a massa volúmica da amostra, como definido na Equação 1.

$$\rho = \frac{W(a) \times \rho(fl)}{W(a) - W(fl)} \quad \text{Eq (1)}$$

O líquido utilizado corresponde ao Propanol com uma densidade 0.785, e para medição do peso das amostras recorreu-se a uma balança *Voyager*.

3.3.2.2. Odor

O ensaio de odor é comumente realizado na indústria automóvel, de modo a determinar a impressão de odor obtida devido à libertação de substâncias dos materiais, dos quais os componentes são produzidos e, que se encontram no interior do automóvel ou em contacto com a circulação de ar.

Devido à inexistência deste ensaio na empresa, foi necessário a elaboração de um protocolo de ensaio e folha de registos para a posterior implementação, estes elementos estão disponíveis no anexo I.

O ensaio necessita da definição de duas variantes, a primeira variante corresponde a identificação de uma quantidade de amostra, considerando a quantidade que estará no carro, e as condições de envelhecimento para realização do ensaio que correspondem a outra variante. Recolhidas as amostras, são colocadas num frasco de vidro vedado para que o odor não seja libertado. O frasco é colocado numa câmara climática durante o tempo estipulado pela variante e, findo o tempo o frasco é retirado e analisado

por 5 examinadores. O examinador é contextualizado numa situação onde estará exposto ao odor numa tarde de calor fechado durante 1 hora no carro, o que permite que este atribua um grau ao cheiro consoante a escala de avaliação apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 - Escala de avaliação do ensaio de odor.

Grau	Avaliação
1	Não perceptível
2	Perceptível, mas não ofensivo
3	Claramente perceptível, mas não ofensivo
4	Ofensivo
5	Fortemente ofensivo
6	Insuportável

O ensaio foi realizado de acordo com as variantes B3, no entanto foi necessário adaptar os valores de massa da amostra para a utilização de um frasco de 2L. Os valores recolhidos representam a média dos dados recolhidos.

A elaboração do protocolo de ensaio baseou-se em normas utilizadas pelas OEM's, nomeadamente a VDA 270 e a PV3900.

3.3.2.3. Teor de Humidade

Uma vez que os compósitos possuem cortiça, o teor de humidade foi medido após a extrusão, com o objetivo de determinar se era necessário a secagem do material e a duração da mesma.

Deste modo, para cada formulação colocou-se uma pequena quantidade de material numa estufa a 100°C durante 16h, retirando-se a massa da amostra antes (m_i) e depois de secar (m_f). Através da Equação 2, determinou-se o teor de humidade.

$$\% \text{ hum} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad \text{Eq (2)}$$

3.3.2.4. Contração

A contração é um fenómeno uma vez que o seu conhecimento é tido em conta no projeto de peças para que as dimensões finais estejam conformes e a ocorrência de empenos seja minimizada.

Para a determinação da contração foram efetuadas medições ao molde e à peça. Assim, a recolha de resultados inicia com a medição das dimensões do molde, largura (l) e comprimento (w), e complementam-se com a medição das mesmas dimensões nas amostras recolhidas após 24h e 48h após a injeção. Os resultados são obtidos de acordo com as equações 3 e 4 e são expostos na forma de

percentagem, de acordo com a direção do fluxo, se é na direção transversal (Eq. (3)) ou longitudinal (Eq. (4)).

$$S_w = \frac{(W_m - W_s) \times 100}{W_m} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde S_w é a contração transversal, W_m a dimensão do molde transversal ao fluxo, W_s a dimensão transversal ao fluxo da amostra.

$$S_l = \frac{(L_m - L_s) \times 100}{L_m} \quad \text{Eq. (4)}$$

Em semelhança, S_l é a contração longitudinal, L_m a dimensão do molde na direção do fluxo, L_s a dimensão da amostra na direção do fluxo.

A Figura 18 corresponde à superfície de moldação dos provetes utilizados para o ensaio de contração, contendo a informação dos locais de medição discriminados, os quais foram utilizadas para a obtenção dos resultados.

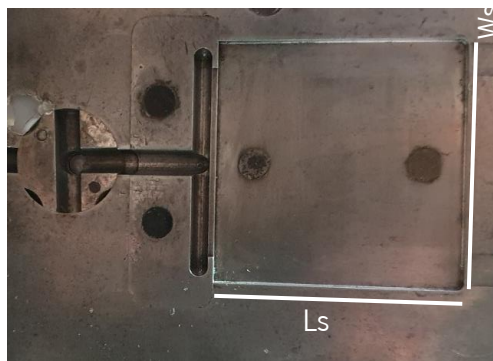


Figura 18 - Superfície moldante com identificação das dimensões da cavidade do molde.

O ensaio é executado de acordo com a norma ASTM D955 – 08 *Standard Test Method of Measuring Shrinkage from Mold Dimensions of Thermoplastics*, relativamente ao acondicionamento de amostras, e não havendo condições para corresponder ao referido na norma, as amostras foram mantidas à temperatura ambiente. Os valores obtidos são resultam da média dos resultados recolhidos de 10 amostras, retirados dos provetes expostos na Figura 18. Para as medições efetuadas recorreu-se a um paquímetro digital, *Mitutoyo*, com uma precisão de 0.05 mm.

3.3.3. Propriedades mecânicas

Uma vez que o comportamento mecânico é fundamental na indústria automóvel pois a performance do veículo e a segurança do ser humano são de extrema importância consideram-se os testes de tração na caracterização de compósitos. Os mesmos são descritos de seguida.

3.3.3.1. Ensaios de tração

O ensaio de tração foi realizado no equipamento *INSTRON 5969* tendo acoplado o extensómetro de contraste, também *INSTRON*, de modo a ser possível medir o alongamento ao longo do ensaio. Um

provete, de geometria pré-estabelecida, é sujeito a uma força uniaxial e velocidade constante que provoca a deformação do provete até ao momento da sua rotura. Relativamente aos resultados da parte de otimização, devido à incapacidade de utilização do extensómetro o ensaio foi realizado sem o mesmo.

Devido às propriedades viscoelásticas dos polímeros estes apresentam comportamentos dependentes do ambiente em que os ensaios são realizados, temperatura e humidade pelo que pelas condições existentes foram executados à temperatura ambiente, bem como em relação à velocidade de ensaio uma vez que se reflete no tempo que as moléculas têm para se orientarem de acordo com a solicitação imposta. Por este motivo a informação relativa às condições de ensaio serem relevantes para a consideração dos resultados.

O ensaio foi executado de acordo com a norma ASTM D638 – 14 *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, sendo utilizada uma velocidade de ensaio de 50 mm/min. Os dados correspondem à média de 5 provetes testados.

Os dados são recolhidos e permitem a elaboração de gráficos tensão-deformação, dos quais se determinam os valores correspondentes ao Módulo de *Young* ou Módulo de Elasticidade (E) que determina a capacidade do material em resistir à tração, a tensão de cedência (σ_c) que é o valor de tensão para o qual o material transita do regime elástico para o plástico perdendo a sua capacidade de recuperar a forma inicial e a tensão de rutura (σ_r) que corresponde à fratura total do provete e as respetivas deformações associadas (ϵ_c) e (ϵ_r), respetivamente.

3.3.3.2. Ensaios de Impacto

O teste de impacto descreve a resposta do material quando sujeito à aplicação de uma carga imposta com rapidez. A energia necessária para fraturar o provete é recolhida e pode ser utilizada como base de comparação para os vários materiais desde que testados sob as mesmas condições. Quando um material é sujeito a uma carga intensa e repentina, na qual a taxa de deformação é demasiado rápida, o seu comportamento pode corresponder a um material mais frágil do que o recolhido em ensaios de tração. Ou seja, se as moléculas possuírem tempo para se alinharem, movendo-se umas sob as outras é possível conseguir que o provete se deforme, como isso não acontece nos ensaios de impacto devido à rapidez com que se desencadeiam, ocorre a fratura [75].

A obtenção dos valores recolhidos na elaboração deste projeto é com base no estipulado na Norma ASTM D256-04 *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*. Neste ensaio a carga é aplicada por um pêndulo em queda livre cuja energia potencial é conhecida. Quando este embate no corpo de prova, que possuía um entalhe que serve para definir o ponto de rotura,

rompe-o e a máquina na qual se realizou o ensaio indica imediatamente o valor da energia absorvida para deformar o corpo de prova.

Os ensaios foram realizados em 6 amostras de cada formulação numa máquina CEAST modelo 6545/000 e os entalhes (de 2.54mm) no centro de cada provete foram feitos por uma máquina de entalhe da mesma marca. Os resultados são apresentados na forma de energia por metro (J/m).

3.3.4. Propriedades morfológicas

A caracterização morfológica de um objeto permite inferir se a sua microestrutura apresenta boa qualidade, se ocorreram falhas ou defeitos, em caso de ser pigmentado ou carregado determinar o grau de dispersão e distribuição dos pigmentos e das cargas.

Na presença de polímeros semicristalinos, como é o caso do Polipropileno, é possível observar a morfologia dos agregados cristalinos, conhecidos como esferulites. No estudo realizado, é também importante a observação da adesão entre a matriz e o grânulo de cortiça, do aspeto da célula de cortiça assim como o aspeto global da amostra.

A necessidade e utilidade em recorrer a técnicas de microscopia prende-se com a incapacidade do olho humano em detetar e distinguir os detalhes estruturais já descritos.

A realização dos ensaios necessita de preparação prévia das amostras. Deste modo, recorreu-se à utilização de um micrótomo, da marca *Leitz* 1401, com lâmina de aço para cortar as amostras. Após o corte das amostras com uma espessura de 15µm, estas foram colocadas entre lâminas e lamelas com balsamo de Canadá. A observação ao microscópio foi realizada 24h após a preparação das amostras.

3.3.4.1. Microscopia de luz polarizada e campo claro

A observação das amostras foi realizada com o recurso a um microscópio, a recolha de imagens através do equipamento *LEICA DMC 2900*.

Nas imagens recolhidas, no caso da microscopia de luz polarizada o fundo visualizado é negro enquanto na microscopia de campo claro o fundo é claro.

4. Apresentação e Discussão de Resultados

Uma vez que os objetivos se prendem à interpretação da influência da adição de cortiça, quer na quantidade incorporada quer no tamanho das partículas, os resultados encontram-se expostos separados pelos ensaios efetuando o paralelo de propriedades de acordo com a percentagem, granulometria e adição do ajudante de processo de modo a inferir a influenciam de cada um. A utilização deste tipo de aditivos foi realçada pela equipa, que revelou conhecimento de projetos anteriores da diminuição acentuada dos valores de MFI das formulações que extrudiam comparativamente ao polímero base. Assim como o conhecimento da equipa, também o estudo de E.M. Fernandes et al. [49] revelou que a adição de cortiça aumenta consideravelmente a viscosidade do fluido.

4.1. Propriedades e características dos compósitos de PP/cortiça relativos às formulações iniciais

4.1.1. Teor de Humidade

O teor de humidade revela a necessidade da secagem do material, uma vez que os valores recolhidos demonstram que a presença da cortiça aumenta a percentagem de humidade presente nos compósitos.

Na Tabela 9 estão expostos os resultados onde se verifica que o aumento do grânulo e da percentagem da cortiça tem um impacto significativo no teor de humidade, sendo muito superior para a formulação L7 que conjuga a maior percentagem e o maior grânulo de cortiça utilizado.

Tabela 9 - Valores do teor de humidade dos compósitos

Formulação	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
% Humidade	0.07%	0.06%	1%	0.08%	0.05%	1.1%	12.6%

Este ensaio, e face aos valores obtidos, permite concluir sobre a necessidade de uma secagem adequada do material para posterior utilização, uma vez que aparenta ser propício à retenção de humidade, em especial os compósitos de PP e cortiça BD.

4.1.2. Odor

Os resultados dos ensaios de odor permitem identificar se as formulações desenvolvidas serão bem recebidas pelos utilizadores de um automóvel, isto é, se o cheiro libertado não será considerado ofensivo.

Na Tabela 10 encontra-se exposto o resumo dos resultados obtidos, considerando a escala de graus exposta na seção anterior, na qual o 1 representa o Não perceptível e o 6 o Insuportável.

Tabela 10 - Resultados do ensaio de odor das formulações iniciais.

	Grau odor			
	L1	L3		
Efeito adição cortiça	3.8	3.4		
Efeito percentagem cortiça	L6	L7		
	3.2	2.88		
Efeito granulometria cortiça	L4	L5	L6	
	3.88	2.88	3.2	
Efeito do ajudante de processo	2	L2	L3	L7
	3.8	4.5	3.4	2.88

A análise de resultados demonstra que os examinadores classificaram todas as formulações com cortiça entre 2.9 e 3.9 o que corresponde a um odor perceptível ou claramente perceptível, não sendo ofensivo. A introdução de cortiça altera o odor, sendo descrito como um cheiro amadeirado e doce, tornando-o mais tolerável que o odor do plástico. Assim, dos dados conclui-se que:

O aumento da percentagem de cortiça diminui o grau de odor, ou seja, é um fator positivo.

O efeito do aumento granulometria é claramente notório quando se compara a diferença entre o L4 (MF8) e o L5 (MF5), o que pode ser indicativo que o tamanho da partícula do MF8 não seja suficiente para anular o odor do polímero, enquanto o aumento da granulometria permite que o odor do polímero seja mascarado pelo da cortiça. No entanto, seria expectável que a L6 obtivesse um grau menor do que a L5, o que não aconteceu. Este acontecimento poderia estar associado à recuperação da sensibilidade dos examinadores entre avaliações.

Quanto ao efeito do ajudante do processo tem efeitos opostos. Quando adicionado ao PP o seu efeito provoca um aumento significativo do grau de odor, sendo considerado fortemente ofensivo. Contudo, as comparações das formulações de cortiça revelam que a adição de ajudante resulta num grau menor. Novamente, poderá estar associado à sensibilidade dos examinadores entre avaliações.

De acordo com os valores recolhidos, poderá ser necessário atuar no sentido de diminuir o grau de odor das formulações através de um aditivo que neutralize o mesmo.

4.1.3. Índice de fluidez

Para cada caso estudado, pretendendo-se conhecer o efeito das diferentes granulometrias e percentagens de cortiça utilizadas, da adição de um ajudante de processo, cujo objetivo é contrariar o aumento da viscosidade provocada pela cortiça que como referido anteriormente, é expectável que a sua

adição provoque uma diminuição do índice de fluidez do material composto, indicando assim um aumento da viscosidade. Na Tabela 11 são apresentados os valores do Índice de Fluidez (IF).

Tabela 11 - Valores de MFI das experiências realizadas

Variação do IF em função de	MFI [g/10 min] [230°C; 2.16kg]				Legenda
Efeito adição cortiça	L1	L3			L1 sem cortiça L3 só com adição de cortiça
	31.8	10.3			
Efeito percentagem cortiça	L6	L7			Percentagem de cortiça de L6 < L7
	24.8	16.4			
Efeito granulometria cortiça	L4	L5	L6		Granulometria cortiça de L4 < L5 < L6
	30.1	24.2	24.8		
Efeito do ajudante de processo	L1	L2	L3	L7	L1, L3 sem ajudante de processo L3, L7 com cortiça
	63.7	n.d	10.3	16.4	

A análise dos valores da Tabela 11 permite confirmar que a adição de cortiça diminui consideravelmente o índice de fluidez, ressaltando a necessidade de efetivamente incorporar um ajudante de processo de modo a facilitar o processamento por moldação por injeção. Deste modo, quando se analisa o efeito do ajudante do processo verifica-se que a escolha de material foi acertada no sentido de diminuir a viscosidade, apesar de ser uma diminuição ligeira.

O valor apresentado para a formulação L1 corresponde à formulação que contém apenas o polímero, cujo índice de fluidez da ficha técnica corresponde a 45 g/10min. Assim, o valor recolhido não corresponde de forma exata ao da ficha técnica, sofrendo uma ligeira diminuição, podendo estar associada ao facto de ter sido processado por extrusão.

Relativamente à percentagem de cortiça, a menor quantidade incorporada (L6) revela uma redução de 61% comparativamente ao PP virgem (L1). A adição de uma maior percentagem, L7, provoca uma diminuição de aproximadamente 74% em relação ao PP virgem e 34% à formulação L6.

No efeito da granulometria, de acordo com o estudo desenvolvido por Fernandes, E.M. et al em [49], a adição de 5% cortiça em volume reduz cerca de 50% o IF e, este diminui com a redução do tamanho das partículas, dado que a incorporação de cortiça se efetua em unidades de volume, logo menores dimensões dos grânulos de cortiça correspondem a uma maior quantidade de partículas por unidade de volume, pelo que existe mais interfaces entre polímero/carga a restringir o fluxo. Deste modo, era esperado que o IF de L4 fosse inferior ao de L5, o que não acontece, podendo estar associado à

dificuldade em abastecer a cortiça na etapa de extrusão o que significa que a percentagem de cortiça efetivamente incorporada pode não corresponder à estipulada, mas o mesmo não acontece quando a granulometria aumenta, da L5 para a L6, verificando-se um ligeiro aumento do índice de fluidez, como era expectável.

De realçar que o facto de ser corte manual conduz a alguns erros de operação assim como a limitação do equipamento quando se pretende analisar materiais com valores de índice de fluidez elevados, como ocorreu na obtenção das amostras da formulação L2. Devido à fluidez elevada não foi possível efetuar os cortes da amostra.

4.1.4. Morfologia dos compósitos PP/cortiça

Os aspetos observados através da microscopia são qualitativos e descritivos, dado que nenhum tipo de medição foi efetuado.

De acordo com *Fernandes. E et al* [76], a cortiça provoca o efeito de promover o aumento do grau de cristalinidade e relata o alinhamento das partículas de cortiça na matriz que se encontra mais próxima das paredes do molde, assim, com este ensaio é pretendido verificar se é perceptível alterações ao nível da morfologia quando a cortiça é incorporada bem como a análise do comportamento entre a matriz e a cortiça, procurando avaliar a sua adesão, distribuição e orientação dos grânulos.

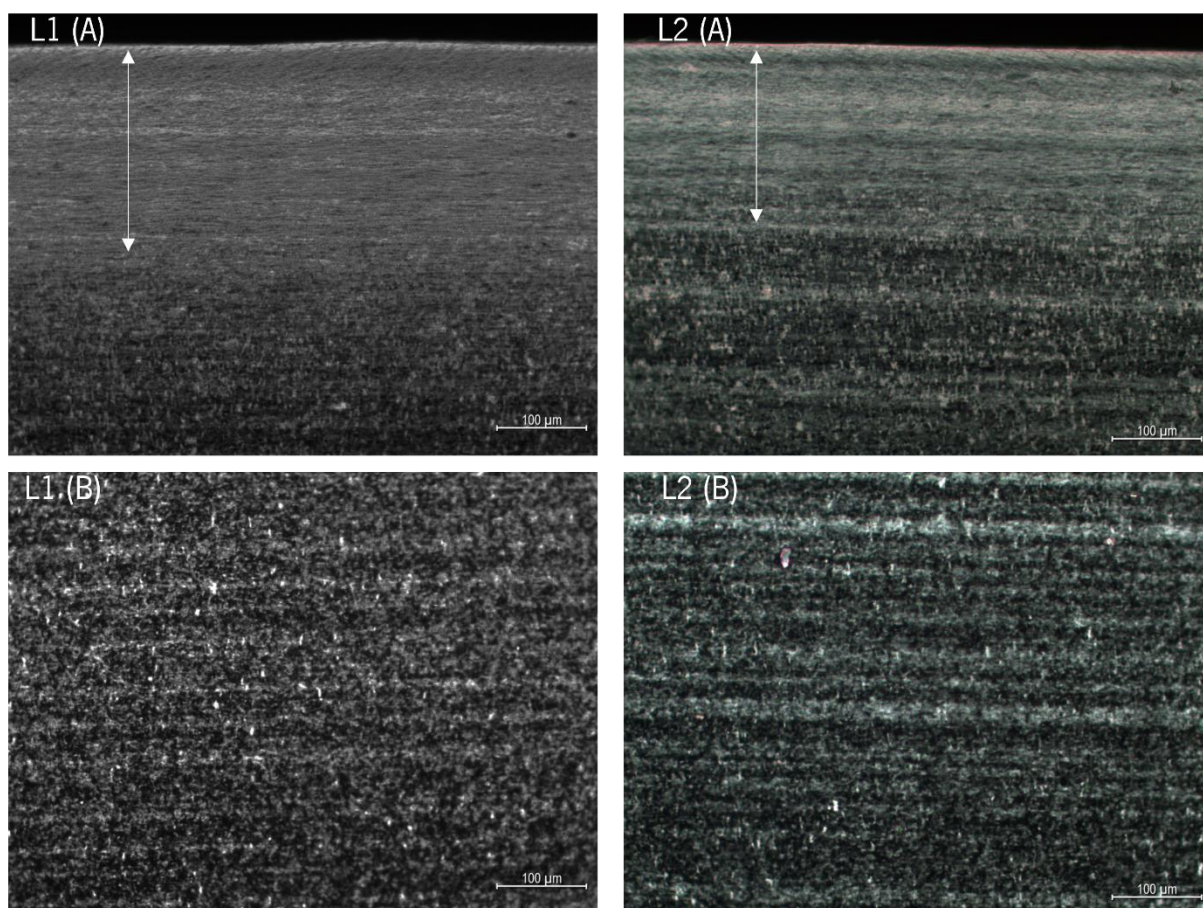


Figura 19 – Imagens de Microscopia de Luz Polarizada de PP (L1) e PP com ajudante de processamento (L2). Ampliação 20 x 1.67.

As imagens apresentadas na Figura 19 permitem identificar claramente a formação da morfologia típica casca/núcleo obtida em moldação por injeção, na qual a casca se encontra identificada pela seta na imagem, corresponde ao material que entra em contacto com a superfície do molde, e o núcleo, a parte interior da amostra. Na zona da casca (A), o desenvolvimento de estruturas cristalinas praticamente não existe, e núcleo (B), onde se observa a existência de estruturas cristalinas mais desenvolvidas. A comparação da imagem da casca da formulação L1 com a L2 (identificadas no canto superior esquerdo) possibilita a perceção da espessura da casca, que se apresenta maior para a formulação que contém apenas o polímero. Na L2, na qual é adicionado o ajudante de processamento, a casca apresenta uma espessura menor. Relativamente às estruturas esferulíticas desenvolvidas, parecem ser idênticas nos dois casos.

Na Figura 20 encontram-se imagens de microscopia de campo claro das amostras correspondentes às formulações L4, L5, L6 e L7. As imagens desta técnica de microscopia permitem observar a dispersão e distribuição de partículas, bem como a existência de vazios.

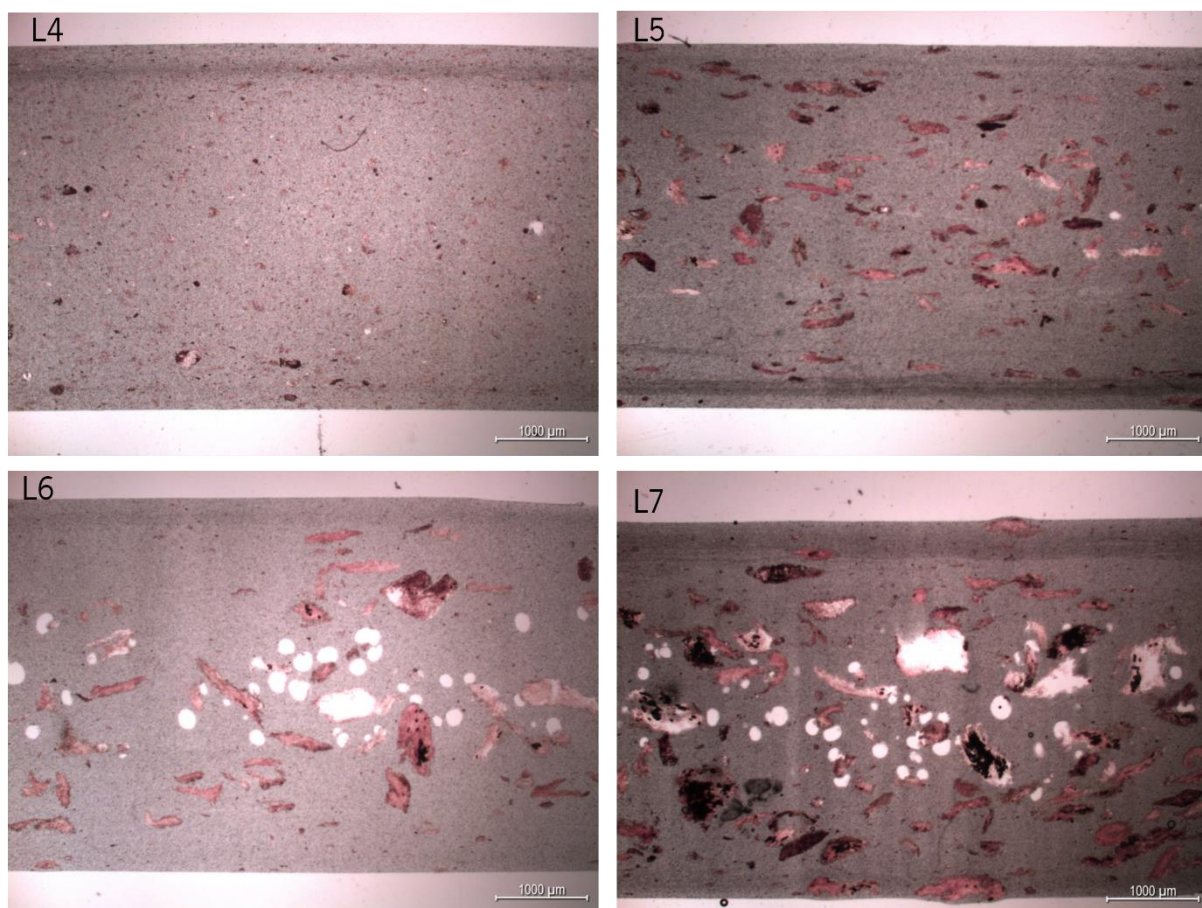


Figura 20 - Imagens de Microscopia de Campo Claro das formulações com cortiça. Ampliação 2 x 1.67.

As imagens da Figura 20 revelam a existência de vazios em todas as amostras, sendo mais significativa a sua presença para as formulações L6 e L7. Avaliando individualmente, a L4 aparenta uma distribuição homogênea das partículas de cortiça, observando-se vazios de dimensões muito reduzidas; na L5 os grânulos de cortiça já são mais visíveis, aparentam alinhar-se na direção do fluxo e os vazios existentes são poucos e de pequenas dimensões; na L6, onde se utiliza o maior grânulo apenas em menor quantidade do que na L7, como facilmente se observa, ocorre a existência de muitos vazios e com dimensões consideráveis. O alinhamento das partículas parece ocorrer apenas nos locais mais próximos da casca; no caso da L7, é evidente a presença de mais grânulos de cortiça, sendo observado que alguns foram arrancados durante a preparação da amostra, no entanto tal como na L6 também existem vazios no interior da amostra. Quanto ao pigmento, este aparente estar relativamente bem disperso e distribuído.

4.1.5. Massa volúmica

A Figura 21 apresenta a massa volúmica dos compostos de PP/cortiça formulações realizadas comparativamente ao valor do PP com 20% talco, que é o que frequentemente se encontra em componentes no interior automóvel. No anexo II encontra-se a tabela com os resultados

Os resultados revelam aspetos muito favoráveis uma vez que todas as formulações possuem massa volúmica muito inferior ao PP com 20% talco, o que poderá permitir o alcance de peças com peso total inferior. Os resultados revelam que:

O aumento da percentagem de cortiça diminui o valor da massa volúmica, mas não de forma muito significativa (L6 menos cortiça e maior massa volúmica do que L7).

Aparentemente, é conseguido uma diminuição de massa volúmica ($L4 > L5 > L6$) com o aumento da granulometria, no entanto apenas com a utilização da cortiça BD 0.5/1, L6, é que se obtém densidade inferior à formulação L1 que corresponde ao PP virgem. Fernandes, E. et al no estudo desenvolvido [49] apresenta resultados nos quais a densidade aumenta com a adição de cortiça sendo o aumento mais evidente para os compósitos com partículas menores. Também J. Andrzejewski et al. em [50] revela resultados de compósitos de PP/cortiça e PP/madeira, nos quais a densidade aumenta, onde é descrito que esta tendência se deve ao facto da matriz polimérica apresentar uma densidade reduzida, já que é estabelecido a comparação de resultados utilizando uma matriz de PP e outra de PLA e, nesta última a densidade do compósito já diminui com a adição da cortiça ou madeira, pois a densidade do PLA é bastante superior à do PP. Nos resultados obtidos, o mesmo acontece para as formulações com granulometrias menores. No entanto, para as formulações com granulometria BD a massa volúmica diminui, contudo, pelas observações realizadas no ensaio de morfologia é perceptível a existência de uma grande quantidade de vazios, o que pode interferir nos valores recolhidos neste ensaio.

O efeito do ajudante de processo não revela muita diferença comparando a sua adição ao PP virgem (L1 e L2 com e sem ajudante, respetivamente). Nas formulações que incorporam cortiça a diferença já é mais notória, sendo que a utilização de ajudante neste caso corresponde a uma densidade menor, (L7 face à comparação com L3).

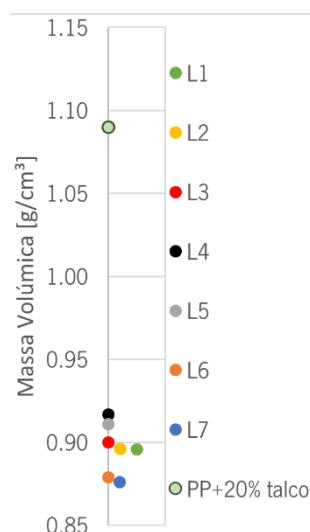


Figura 21 – Massa volúmica dos compósitos de PP/cortiça comparativamente ao PP 20% talco comercial.

Considerando os resultados obtidos, os compósitos de PP/cortiça que apresentam massas volúmicas mais baixas são os que utilizam a cortiça de baixa densidade com dimensões 0.5mm a 1mm, sendo as mais favoráveis.

4.1.6. Características Mecânicas

4.1.6.1. Tração

Os ensaios de tração efetuados permitem recolher informações sobre a tensão de cedência, tensão máxima e tensão de rutura e as respetivas deformações, de modo a que o objetivo seja a análise da influência das diferentes granulometrias e percentagens de cortiça utilizadas e o efeito da adição do ajudante de processamento.

Na Figura 22 é possível visualizar as curvas Tensão-Deformação obtidas para todas as formulações, o que permite a ilação sobre alguns resultados. De acordo com a figura, é claramente perceptível a influência da adição de cortiça, dado que a deformação máxima e tensão máxima diminui significativamente.

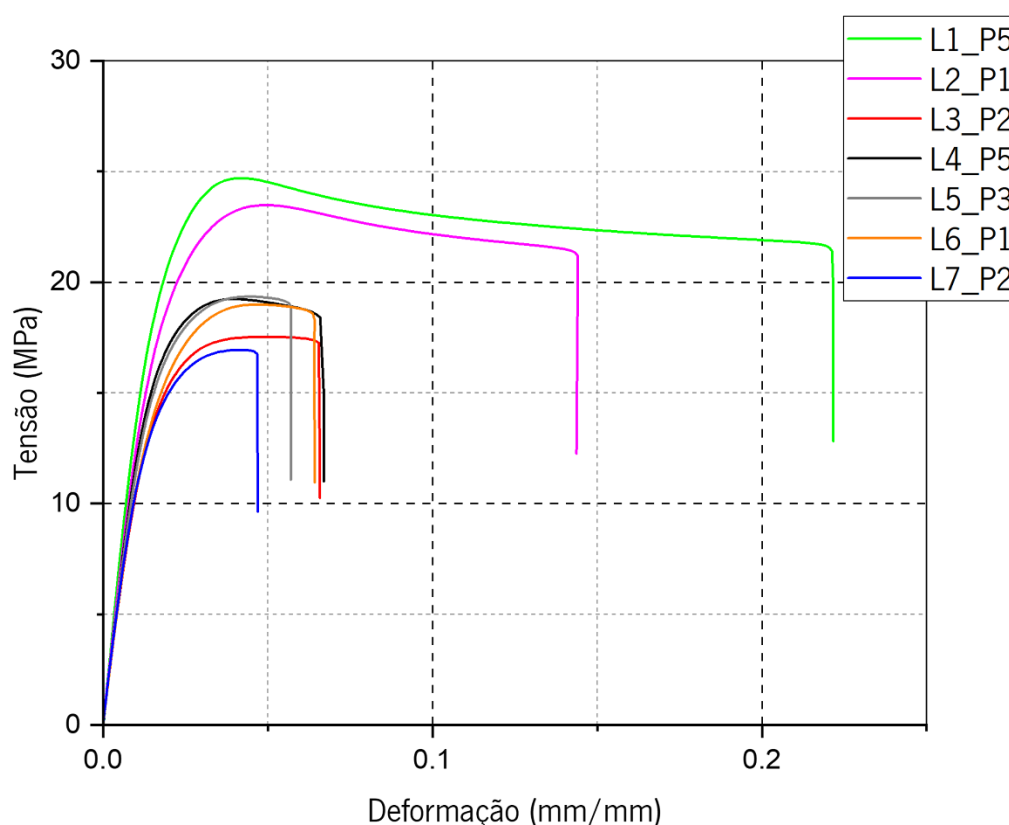


Figura 22 – Curva tensão deformação de compostos de PP/cortiça de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 6.

De modo a elaborar uma análise mais detalhada, os dados relativos a cada formulação encontram-se nas tabelas seguintes e expostos de acordo com a influência que se pretende analisar.

Tabela 12 – Sumário das propriedades obtidas a partir dos ensaios de tração.

	E [MPa]	σ_{ced} [MPa]	ϵ_{ced} [%]	σ_{rot} [MPa]	ϵ_{rot} [%]
L1	1401.4 ± 16.8	24.55 ± 0.12	4.15 ± 0.001	21.24 ± 0.11	23.45 ± 0.037
L2	1335.1 ± 31.5	23.74 ± 0.19	4.84 ± 0.002	21.16 ± 0.11	16.89 ± 0.016
L3	1150.4 ± 39.3	11.54 ± 0.44	1.12 ± 0.001	17.49 ± 0.21	6.21 ± 0.007
L4	1275.3 ± 27.5	12.76 ± 0.13	1.09 ± 0.000	18.68 ± 0.22	6.56 ± 0.003
L5	1242.9 ± 30.1	12.88 ± 0.71	1.14 ± 0.001	19.29 ± 0.58	5.59 ± 0.003
L6	1141.8 ± 3.4	11.62 ± 0.71	1.13 ± 0.001	18.43 ± 0.33	6.40 ± 0.008
L7	1143.6 ± 16.1	10.54 ± 1.08	1.03 ± 0.001	16.89 ± 0.13	4.69 ± 0.004

Para a análise da influência da adição do ajudante de processamento são considerados os resultados da Tabela 12 correspondentes às formulações L1 e L2. Os resultados obtidos revelam que a adição do ajudante de processamento provoca uma diminuição ligeira das propriedades em geral. Sendo o esperado, uma vez que o ajudante é responsável por diminuir a viscosidade do polímero, como se verifica nos resultados do índice de fluidez, e para isso enfraquece as ligações moleculares do polímero o que se revela através da diminuição de propriedades.

Quanto à influência da adição de cortiça consideram-se os resultados da Tabela 12 correspondentes às formulações L1 e L3, sendo que esta possui a maior granulometria de cortiça mas na menor percentagem incorporada. Os resultados revelam que a adição de cortiça provoca uma diminuição no módulo de elasticidade, de aproximadamente 250 MPa, nas tensões de cedência e de rotura, cerca de 10MPa e 4MPa, respetivamente. No caso das deformações, é na de rutura que se verifica a maior diferença, sendo que a adição de cortiça provoca uma diminuição de aproximadamente 17%.

Relativamente à análise da influência das diferentes granulometrias de cortiça, formulações L4, L5 e L6 verifica-se que a maior granulometria L6 apresenta o E mais baixo, sendo a diferença entre os outros pouco significativa. Assim, de todas as granulometrias utilizadas, a MF8 (L4) é aquela que apresenta propriedades mais elevadas apesar de reduzidas em

Analisando a influência das diferentes percentagens de cortiça através das formulações L6 e L7, os valores do E, σ_{ced} e ϵ_{ced} são muito semelhantes. A σ_{rot} e ϵ_{rot} diminuem cerca de 1.4%, ou seja, maior percentagem de reduz a tensão e deformação à rotura, do provete.

4.1.6.2. Impacto

Os resultados permitem inferir os efeitos pretendidos bem como se os compósitos desenvolvidos atingem os requisitos mínimos exigidos pelas OEM's. Assim como já tem sido referido, a comparação das propriedades obtidas é realizada face às propriedades que foram estabelecidas como objetivo, ou seja, as do Polipropileno com 20% de talco, dado que este é um compósito já utilizado na indústria.

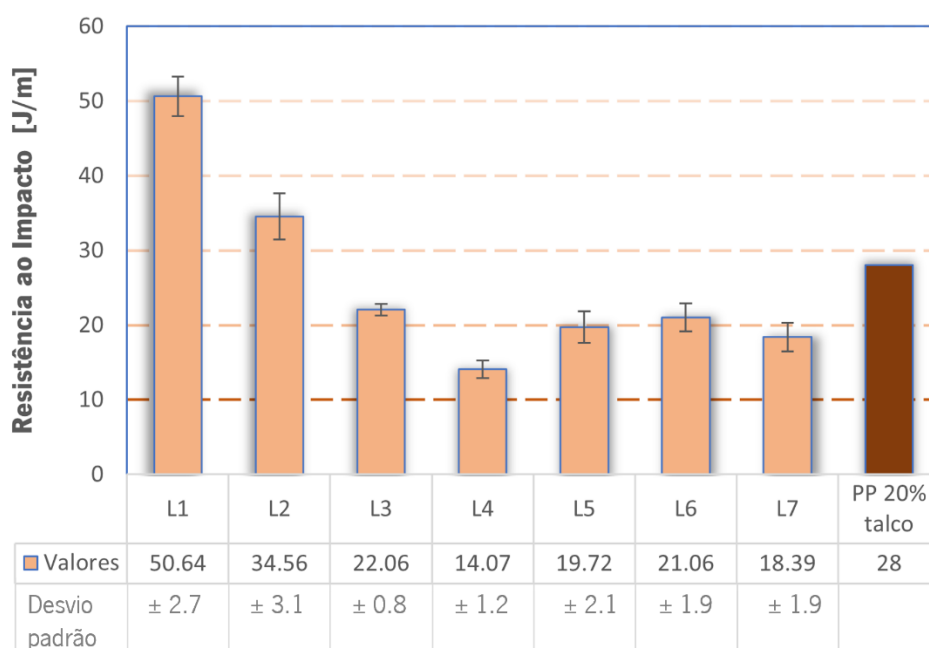


Figura 23 – Resistência ao impacto do PP/cortiça das formulações em comparação com o PP 20% Talco.

Pela análise da Figura 23 verifica-se que as formulações desenvolvidas possuem propriedades inferiores ao PP virgem, como seria de esperar por se tratar de um material compósito. A adição de cortiça diminui consideravelmente as propriedades ao impacto. De seguida são analisados os efeitos pretendidos separadamente.

Quanto ao efeito do ajudante do processo verifica-se uma diminuição da resistência ao impacto. Este resultado é esperado, devido à incorporação de um aditivo com cadeias moleculares reduzidas, cujo modo de atuação resulta no afastamento das cadeias moleculares, enfraquecendo as ligações que as une. A redução da propriedade verifica-se nas duas situações, nas formulações só com PP e na com cortiça, sendo o efeito mais significativo nas formulações só com PP.

Com o aumento da granulometria as propriedades ao impacto dos compósitos apresentam uma melhoria, sendo mais notória em L5 e L6. Como argumento para validar este acontecimento pode estar a capacidade de o grânulo de cortiça permitir o amortecimento do impacto aumentando a energia necessária para quebrar o provete. A melhoria da resistência ao impacto com o aumento da granulometria condiz com os resultados da resistência à tração devido ao aumento do módulo de

elasticidade para as formulações com cortiça de granulometria menor, revelando um material mais rígido.

O aumento da percentagem de cortiça prejudica a resistência ao impacto, diminuindo de 21.1 J/m para 18.4 J/m quando a quantidade de cortiça aumenta. Este resultado poderá estar relacionado com a baixa compatibilidade entre cortiça e matriz, não sendo a suficiente quando a percentagem de cortiça aumenta devido à maior quantidade de partículas e diferenças de fases entre polímero-matriz indicando que a quantidade de agente compatibilizador não é suficiente ou que foi atingido o limite máximo de incorporação de cortiça o que provoca a diminuição de propriedades, como demonstrado no artigo [49].

Os resultados obtidos demonstram que os compósitos desenvolvidos ainda apresentam propriedades de impacto inferiores, aproximadamente de 8 J/m face aos valores referência do PP com 20% de talco. Apesar dos resultados serem inferiores, encontram-se próximos, e considerando a morfologia apresentada por estes compósitos, onde se verifica a presença de vazios de elevadas dimensões, sendo que estes diminuem em tamanho e quantidade com a diminuição da granulometria. No entanto, estar-se-ia à espera de uma resistência ao impacto muito inferior, já que os vazios se comportam como concentradores de tensões e facilitam a quebra por impacto. Assim sendo, verifica-se que a cortiça de maiores dimensões tem um efeito determinante na absorção de energia antes da quebra do provete.

Contudo, também se refere a diminuição de propriedades devido à utilização do ajudante de processo pelo que se deve atuar no sentido de não se prejudicar a capacidade de processamento nem as propriedades ao impacto. Deste modo, deve ser contemplado a utilização de um aditivo modificador de impacto para contrair o efeito negativo do ajudante de processo.

4.1.7. Conclusões relativas às formulações iniciais

Apesar dos resultados obtidos, é possível trabalhar no sentido de os melhorar, como foi observado no caso da fluidez do material. Esta é fortemente prejudicada pela adição de cortiça, contudo a adição de um ajudante de processamento permite melhorar este aspeto. Os resultados óticos e do teor de humidade também revelarem necessidade de melhoria, devido à existência de vazios nas imagens de microscopia, que podendo estar associadas à presença de humidade é um ponto de atuação para a fase de otimização. Ao nível das propriedades mecânicas são observadas reduções significativas, principalmente na resistência ao impacto. Sendo esta uma das propriedades fundamentais para a indústria automóvel é necessário atuar para melhorar o resultado.

A conclusão da fase inicial serve de ponto de partida para a otimização, isto é, a formulação mais promissora ao nível de aspeto estético e de propriedades corresponde à L6, sendo a partir desta que se estrutura a otimização.

4.2. Propriedades e características dos compósitos de PP/cortiça relativos às formulações otimizadas

Após os resultados observados na fase inicial foram realizadas algumas considerações e, de modo a procurar atingir resultados mais favoráveis, atitudes de precaução ao nível da secagem de material após extrusão, e um controlo mais rigoroso na fase de processamento de moldação por injeção foram concretizadas, também a necessidade de melhoria da resistência ao impacto e dos defeitos visíveis na morfologia se revelou necessário.

O recurso ao conhecimento de fornecedores revelou que é bastante frequente na indústria a combinação de dois aditivos, o ajudante de processo e um modificador de impacto, uma vez que o primeiro apresenta influência, negativa, na capacidade de absorção de impacto por parte dos polímeros. Assim, como é revelado na fase inicial, é necessário recorrer também à utilização de um modificador de impacto.

Portanto, a etapa de otimização corresponde à otimização da formulação da fase inicial que se revelou com mais potencial, baseado nos resultados obtidos. A outra vertente da otimização é avaliar e comparar o comportamento de três matrizes de Polipropileno diferentes.

Nesta fase, os efeitos pretendidos para avaliação é o desempenho das diferentes matrizes poliméricas com a incorporação de cortiça, a adição de diferentes percentagens de modificador de impacto e a utilização de grãos de cortiça revestidos.

4.2.1. Teor de Humidade

Os resultados observados para o teor de humidade estão expostos na Tabela 13. Verifica-se que nestes casos se atingem no máximo 1%. Uma das causas associadas a este acontecimento, poderá ser a atenção dirigida na fase de composição, aquando do arrefecimento dos grânulos que se evitou que os mesmos permanecessem por períodos prolongados no banho de arrefecimento. Pelo facto de possuírem menos humidade, o processo de secagem do material é mais rápido e menos dispendioso.

Tabela 13 - Valores do teor de humidade na fase de otimização.

Formulação	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
% Humidade	0.14%	0.07%	0.12%	0.15%	0.09%	0.07%	0.39%	0.07%	1.02%

O teor de humidade apresentado pelas diferentes matrizes de PP é o mesmo, como se vê na comparação de PP copolímero (T2), PP reciclado (T6) e PP nucleado (T8). A adição de cortiça, comum

às três matrizes poliméricas, provoca um aumento do teor de humidade. Compara-se T2 com T3, T6 com T7 e T8 com T9.

A utilização de grãos de cortiça revestidos resulta em teor de humidade idêntico à formulação que não possui cortiça (T2).

A adição do modificador de impacto não provoca alterações, comparando a formulação T2 com a L2 (0.06%).

A diferença entre T1, T3 e T4 é a percentagem de modificador de impacto utilizada e este também não se revela um fator de influência para o teor de humidade.

Deste ensaio é possível concluir que a cortiça possui influência no teor de humidade do compósito, contudo se a mesmo for revestida, o seu comportamento é semelhante ao polímero aditivado.

4.2.2. Odor

Na fase de otimização, repete-se o ensaio de odor dado que foram introduzidos ao estudo novas matrizes poliméricas e novos aditivos. Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Salienta-se que o grau de odor registado para estes casos varia entre 2.8 e 5.7, aumentando significativamente em relação às formulações anteriores. O resultado mais notório é o odor correspondente às formulações de PP reciclado. Todas as outras estão dentro dos resultados obtidos anteriormente.

Tabela 14 – Nível de odor das formulações em PP/cortiça utilizadas na fase de otimização de acordo com a Tabela 7.

	Dados odor			
Efeito da Matriz	T2	T6	T8	
	3.3	5.7	3.8	
Efeito da adição de cortiça e grãos revestidos	T3	T7	T9	T5
	2.8	4	3.5	3.2
Efeito do modificador de impacto	L6	T3		
	3.2	2.8		
Efeito da percentagem do modificador de impacto	T1	T3	T4	
	3.2	2.8	2.8	

Em concordância com os resultados obtidos inicialmente, a análise de resultados demonstra novamente que os examinadores classificaram com maior grau de odor as amostras que não contivesse cortiça. Deste modo, uma avaliação geral é que a introdução de cortiça altera o mesmo, sendo o odor

descrito como um cheiro amadeirado e doce, o que gera aos avaliadores uma sensação mais agradável e tolerável.

O efeito da matriz revela-se significativo, o PP copolímero e o PP nucleado apesar de não ser agradável para os examinadores é tolerável, no entanto o PP reciclado é classificado como intolerável. Na etapa de composição, na extrusão, o PP reciclado libertou odores bastante fortes e incomodativos, pelo que seria de esperar o mesmo resultado no teste de odor.

Relativamente, à adição de cortiça, T3, T7 e T9, tal como ocorreu na fase inicial, promove uma sensação mais agradável aos avaliadores, pelo que os graus de odor obtidos são menores quando comparados com as formulações que contêm somente o polímero e os restantes aditivos, T2, T6 e T8, respetivamente. A utilização de grãos revestidos (T5) não altera significativamente o grau de odor quando comparada com a formulação sem cortiça (T2), podendo ser indicativo de que o revestimento impediu a libertação do odor que está associado à cortiça.

O efeito do modificador de impacto, comparando L6 e T3, favorece na perceção de odor, uma vez que apresenta grau inferior à inicial. Quanto ao aumento da percentagem deste, a percentagem T1 < T3 < T4, assim como aconteceu no ponto anterior, aparenta ser vantajoso. A formulação com a percentagem mínima utilizada revela-se menos tolerável pelos examinadores. No entanto, a percentagem média e a máxima apresentam o mesmo resultado de grau de odor

4.2.3. Índice de fluidez

O Índice de Fluidez foi medido com o intuito de analisar as diferenças entre os polímeros utilizados, e os respetivos efeitos quando as cargas e aditivos são adicionados, nomeadamente, a cortiça e o modificador de impacto. Uma vez que nos ensaios anteriores já foi corroborado o aumento de viscosidade provocado pela adição de cortiça é expectável que o mesmo se suceda nos novos polímeros utilizados.

Tabela 15 – Variação do índice de fluidez em função do polímero utilizado para a produção de PP/cortiça de acordo com as formulações apresentadas na Tabela 7.

	MFI [g/10 min]						
Efeito adição cortiça	T2	T3	T5	T6	T7	T8	T9
	57.5	23	43.5	44.9	20.1	46.3	20.5
Efeito percentagem de modificador de impacto	T1	T3	T4				
	23.8	23	21.7				

Os resultados apresentados na Tabela 15 revelam que a adição de cortiça a qualquer uma das matrizes provoca uma diminuição acentuada do valor do Índice de Fluidez (T3, T7 e T9). Na formulação

de PP copolímero ocorre uma diminuição de aproximadamente 60%, T2 para T3; no caso do PP reciclado a diferença é menor, rondando os 55%, compara-se T6 com T7; e para o PP nucleado, a diferença é semelhante ao PP reciclado, com uma diminuição aproximada de 56%, T8 para T9. A menor diferença do Índice de Fluidadez acontece quando se compara o PP copolímero (T2) com a formulação à qual se adicionam os grãos revestidos (T5). Destes resultados subentende-se que, a cortiça quando interage com as moléculas de polipropileno dificulta o escoamento do material, uma vez que quando os grãos estão revestidos a redução do índice é apenas ligeira.

A influência das diferentes percentagens de modificador de impacto é avaliada através da observação dos resultados de T1, T3 e T4. Apesar de a diferença ser mínima, com o aumento da percentagem de modificador é provocado uma diminuição do Índice de Fluidadez.

Apesar do IF diminuir com as alterações efetuadas nas formulações de PP/cortiça quando comparadas ao respetivo PP, estas ainda apresentam IF adequado para o processamento por moldação por injeção.

4.2.4. Morfologia

Na Figura 24 são apresentadas imagens de microscopia ótica de luz polarizada e campo claro das formulações com cortiça definidas para a fase de otimização.

Realça-se o facto de um dos defeitos recorrente na fase inicial, a existência de vazios, ser praticamente eliminado uma vez que os vazios de maiores dimensões decorrem da preparação das amostras para o ensaio, como é possível observar no conjunto de imagens. Apenas as imagens correspondentes às formulações T4 e T9 aparentam possuir vazios provenientes da fase de moldação por injeção. Para o caso das formulações correspondentes ao PP reciclado, T7, estas apresentam fraca qualidade de amostra devido à dificuldade no seu corte.

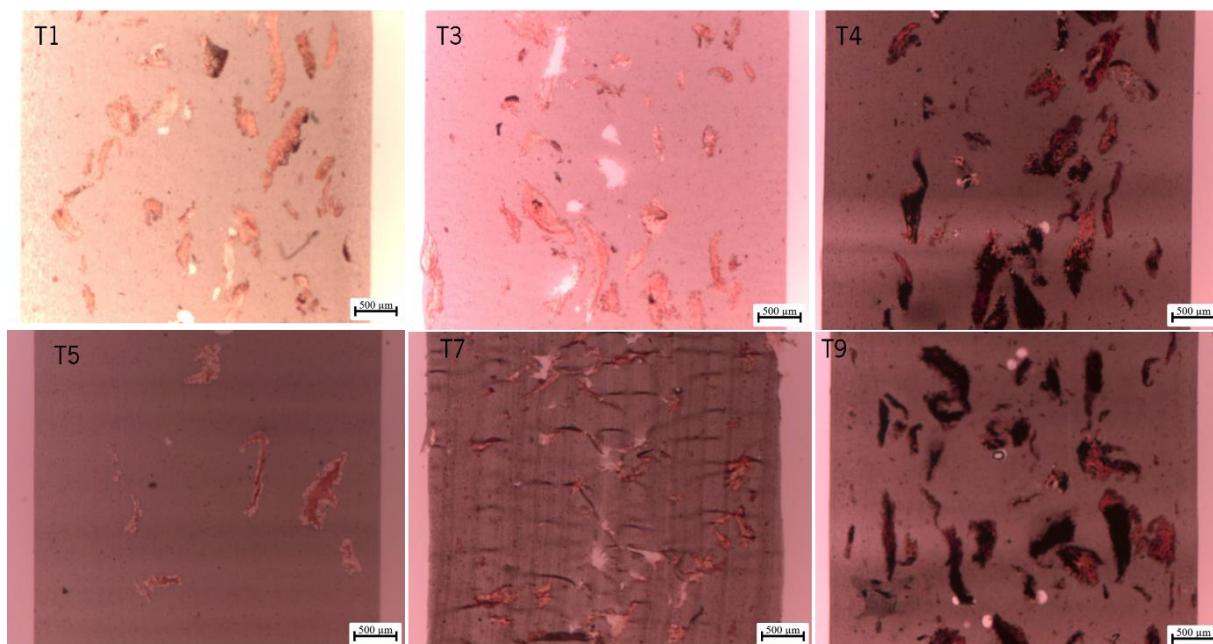


Figura 24 - Imagens de microscopia de campo claro, aspecto geral das amostras.

Na Figura 25 é possível visualizar o aspecto do grânulo de cortiça revestido com PU no interior da amostra, T5, comparando-o com o aspecto do grânulo presente nas restantes formulações, T4. É perceptível a camada de polímero que existe a revestir o grânulo e como esta manteve uma forma muito semelhante à apresentada pelo grânulo mesmo após ter sido processada no processo de extrusão e de moldação por injeção. Relativamente às diferenças entre o grão revestido e o não revestido, apenas se verifica que a formação de estruturas cristalinas ocorre somente na matriz de PP, o que significa que nos grãos revestidos estas não se encontram tão próximas do grânulo.

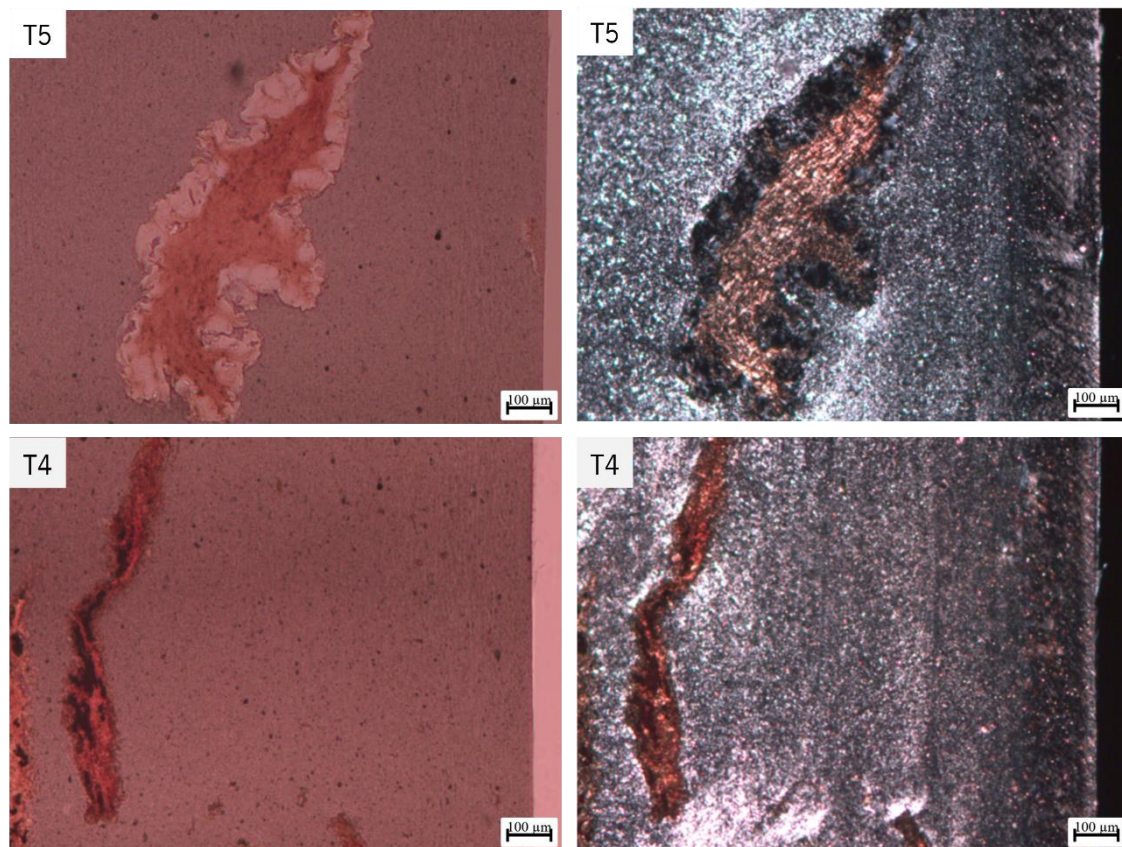


Figura 25 - Aspeto do grânulo de cortiça revestido comparativamente ao não revestido.

4.2.5. Massa volúmica

Os efeitos a avaliar na massa volúmica correspondem ao comportamento das diferentes matrizes com a adição de cortiça, a influência das diferentes percentagens de modificador de impacto e o efeito do revestimento de grãos de cortiça. Na Figura 26 encontram-se os valores obtidos e no Anexo II é possível observar os resultados numa tabela.

Assim, avaliando os resultados obtidos verifica-se que a massa volúmica da matriz de PP reciclado é a que possui valores consideravelmente mais elevados face às outras matrizes. Apesar de a adição de cortiça diminuir a massa volúmica, esta redução não é suficiente para se aproximar dos valores das matrizes de PP copolímero e do PP nucleado.

Relativamente ao efeito do modificador de impacto, compara-se T1, T3 e T4. Estas apresentam massa volúmica menor do que o PP sem

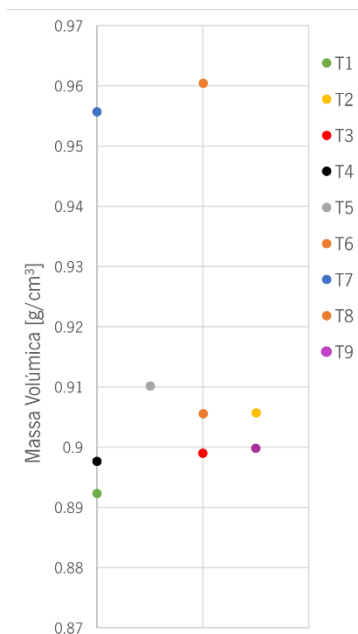


Figura 26 – Gráfico dos valores de massa volúmica - fase de otimização.

cortiça (T2), pelo que a adição de modificador não apresenta impacto negativo ao nível da massa volúmica do compósito. Quanto ao aumento da percentagem de modificador de impacto $T1 > T3 > T4$, revela influência quando se compara a menor percentagem utilizada com as restantes, sendo que esta (T1) apresenta um valor de massa volúmica menor. Pelos resultados obtidos, a adição de cortiça apresenta ser benéfica em qualquer uma das formulações quando comparadas com o PP inicial (T2), contudo a introdução de maior percentagem de modificador de impacto tende a prejudicar o benefício alcançado com a introdução de cortiça. Deste modo, a vantagem na sua utilização está pendente pelos resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto;

Comparando T3 com T5, a utilização de grãos de cortiça revestidos revela um aumento de densidade do compósito, o que está associado à presença do revestimento de PU nos grânulos.

4.2.6. Contração

Para avaliar a contração das peças compara-se o efeito do PP copolímero aditivado (T2) com e sem adição de cortiça, assim como o uso de PP reciclado (T7) e do PP nucleado (T9) nos compósitos.

Na Tabela 16 observam-se os valores, em percentagem, obtidos para o ensaio efetuando as medições 24h e 48h após a injeção. Recorda-se que, S_l corresponde à contração no sentido longitudinal ao fluxo e S_w à contração transversal.

Tabela 16 - Efeito do tipo de polímero na contração de compósitos PP/cortiça.

Formulação	T2		T3		T7		T9	
	S_l	S_w	S_l	S_w	S_l	S_w	S_l	S_w
% após 24h	0.97 ± 0.05	0.89 ± 0.1	1.01 ± 0.04	1.00 ± 0.06	1.01 ± 0.04	0.96 ± 0.08	0.83 ± 0.05	0.81 ± 0.07
% após 48h	1.04 ± 0.05	1.00 ± 0.07	1.06 ± 0.03	1.03 ± 0.04	1.05 ± 0.05	1.02 ± 0.05	0.88 ± 0.05	0.87 ± 0.06

Todas formulações apresentam uma contração superior após 48h, assim como uma contração maior no sentido longitudinal. Este acontecimento pode estar associado ao facto de as moléculas sofrerem um alinhamento preferencial na direção do fluxo (longitudinal) e, devido à relaxação de moléculas tendem a contrair mais no sentido longitudinal, fazendo com que o efeito da contração também seja superior, sendo este um comportamento típico como descrito em [77].

A comparação das formulações T2 e T3 pretendia determinar o efeito da adição de cortiça na contração. No entanto, os valores obtidos revelam que o efeito da cortiça não é significativo, representado apenas mais 1.9% e, se o erro associado for considerado, os valores de contração podem ser iguais para

ambas as formulações. À semelhança, verifica-se que o mesmo se sucede para a formulação de PP reciclado (T7).

A maior diferença registada, aproximadamente 15% menor do que o PP das formulações iniciais, corresponde à formulação T9 sendo este resultado o expectável, uma vez que nesta formulação foi utilizado o PP nucleado. Deste modo o facto de a estrutura morfológica ser mais controlada devido à presença de agentes de nucleação, permite que as moléculas se organizem em estruturas cristalinas mais pequenas e homogéneas, não sofrendo o efeito da contração tão acentuadamente.

4.2.7. Características Mecânicas

4.2.7.1. Tração

Os resultados obtidos através dos ensaios de tração encontram-se descritos na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados do ensaio de tração - fase de otimização.

	E [MPa]	σ_{ced} [MPa]	ϵ_{ced} [%]	σ_{rut} [MPa]	ϵ_{rut} [%]
T1	1069.4 ± 9.6	16.12 ± 0.20	0.02 ± 0.001	19.32 ± 0.33	0.05 ± 0.003
T2	1131.4 ± 24.0	22.40 ± 0.23	0.04 ± 0.001	20.34 ± 0.43	0.13 ± 0.026
T3	1008.4 ± 5.1	16.27 ± 0.16	0.02 ± 0.001	18.96 ± 0.08	0.06 ± 0.003
T4	814.3 ± 9.9	16.01 ± 0.09	0.03 ± 0.000	17.80 ± 0.34	0.08 ± 0.007
T5	1119.3 ± 10.3	17.47 ± 0.34	0.02 ± 0.001	21.34 ± 0.10	0.06 ± 0.002
T6	1143.5 ± 3.8	21.86 ± 0.86	0.03 ± 0.003	25.02 ± 0.90	0.14 ± 0.029
T7	1030.0 ± 5.0	16.86 ± 0.40	0.02 ± 0.002	20.83 ± 0.25	0.07 ± 0.004
T8	969.8 ± 6.7	21.49 ± 0.27	0.06 ± 0.007	14.41 ± 0.23	1.15 ± 0.779
T9	853.5 ± 5.1	14.60 ± 0.30	0.03 ± 0.001	17.66 ± 0.15	0.08 ± 0.005

A análise dos resultados é realizada, de acordo com os efeitos pretendidos para o estudo.

Relativamente, à introdução do modificador de impacto, compara-se T3 com a formulação inicial L6, verificando-se uma diminuição de cerca de 100 MPa enquanto que a tensão de cedência, aparenta ser ligeiramente superior para a formulação T3. Estas são as propriedades onde se verificam as maiores variações.

Quanto à análise da introdução do modificador de impacto e suas percentagens, formulações T1, T3 e T4 verifica-se que o módulo de elasticidade tem alterações significativas. Este diminui com o aumento da percentagem de modificador de impacto, sendo esta diminuição considerável no caso da maior percentagem, uma vez que apresenta uma diminuição de aproximadamente 250 MPa, o que corresponde a 28%.

A introdução de cortiça é analisada através das formulações T2 e T3. A comparação de resultados revela a diminuição de todas as propriedades recolhidas na presença de cortiça. Esta diminuição é mais acentuada, no caso do módulo de elasticidade, cerca de 120MPa e, na deformação de rutura que diminui para menos de metade. A adição de cortiça, em qualquer uma das matrizes, T3, T7 e T9, aparenta estar associada a uma diminuição de todas as propriedades recolhidas. Com mais impacto no caso do módulo de elasticidade, cuja diminuição ronda os 100 MPa e na deformação de rutura. Avaliando a tensão de rutura, ocorre uma exceção associada à matriz de PP nucleado, cujo valor ao contrário das restantes matrizes é inferior para a formulação sem cortiça. Este acontecimento poderá ser resultado da elevada deformação que os provetes sofriam, pois durante o ensaio formavam um pescoço extenso e a rutura total quando ocorria já acontecia para tensões inferiores dado que partes do provete já tinham sofrido rutura.

O efeito da utilização dos grãos revestidos é evidenciado através da comparação das formulações T3 e T5, sendo esta última a que possui os grãos revestidos. Novamente, a propriedade mais afetada é o módulo de elasticidade, dado que aumentou aproximadamente 100 MPa com a utilização dos grãos revestidos.

4.2.7.2. Impacto

A resistência ao impacto, como já foi referido, é de extrema importância para a indústria automóvel pelo que a necessidade de alcançar os requisitos pretendidos é fulcral para a aceitação de um material. Como observado nos resultados iniciais, as formulações não atingiram os valores do PP com 20% talco, tendo-se concluído que as formulações careciam de uma ajuda na propriedade de resistência ao impacto. Assim, como melhoria procedeu-se à incorporação de um modificador de impacto. Na Figura 27 observam-se os resultados alcançados, avaliando: o efeito da adição de modificador de impacto comparando os resultados do PP com a adição de cortiça e a utilização de diferentes percentagens; a utilização de grãos de cortiça revestidos; a utilização de diferentes matrizes poliméricas.

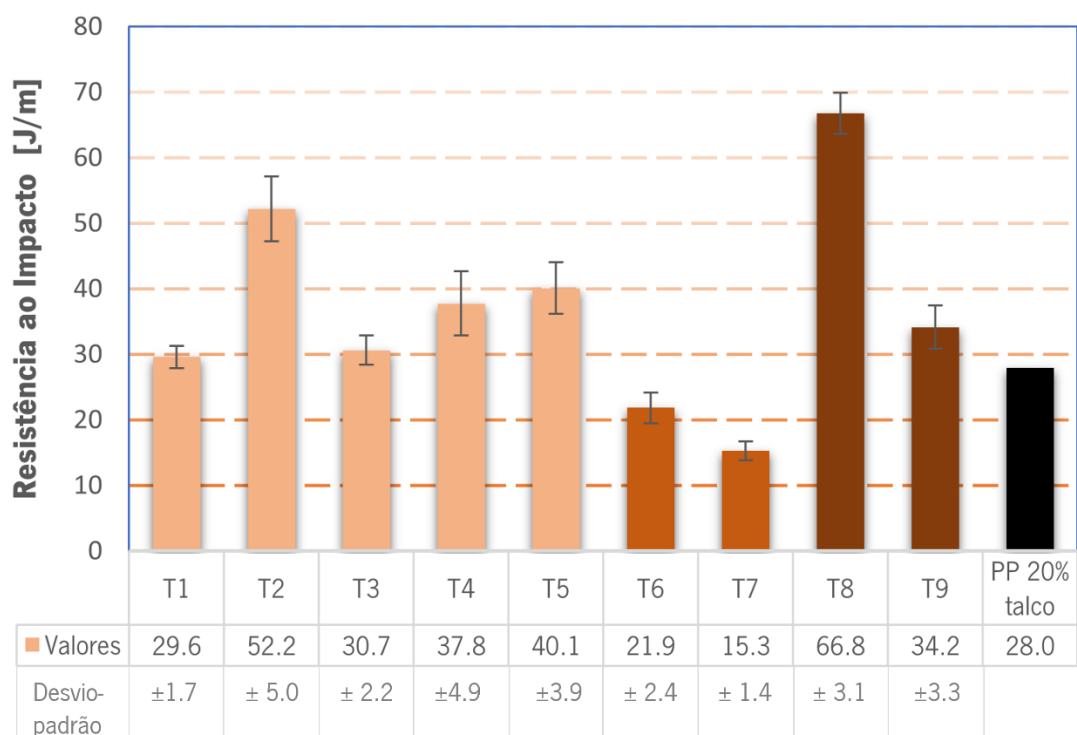


Figura 27 - Resultados do ensaio de resistência ao impacto - fase de otimização.

Tal como sucedeu na fase inicial, a adição cortiça, independentemente da percentagem de modificador de impacto incorporada, provoca uma diminuição da resistência ao impacto quando se compara com o polímero sem cargas.

Para o efeito da adição de modificador de impacto compara-se os valores obtidos para a formulação inicial L6 e a otimizada T3 ambas com cortiça, obtendo-se 21.06 J/m e 30.66 J/m respetivamente. Verifica-se o efeito pretendido, isto é, a adição do modificador permitiu colmatar um resultado inicial, ou seja, a resistência ao impacto foi melhorada e ultrapassou o ponto de referência estabelecido para o PP com 20% de talco. No caso do PP sem cortiça também se verifica uma melhoria apesar de não ser tão expressiva como no caso das formulações com cortiça, para esse efeito compara-se a formulação L1 com 50.64 J/m face à T2 com 52.22 J/m.

O efeito da percentagem de modificador de impacto corresponde à avaliação das formulações T1, T3 e T4, sendo a menor percentagem utilizada na formulação T1 e a maior em T4. Os resultados obtidos demonstram que entre a percentagem menor e a média, os valores de resistência ao impacto não sofrem uma alteração muito relevante, diferindo em apenas 1.5 J/m. No entanto, a percentagem maior revela um aumento de quase 8 J/m comparativamente às anteriores.

A adição de cortiça T3, como referido, representa uma perda de aproximadamente 41% da resistência ao impacto comparada com a T2, dado que a distinção entre ambas é a presença de cortiça. A presença

de cortiça com os grânulos revestidos, T5, também representa uma perda da propriedade, no entanto não é tão acentuada, correspondendo a 23%.

Relativamente às diferentes matrizes utilizadas, as formulações cuja matriz é o PP reciclado, T6 e T7, são as detentoras dos piores resultados, não sendo suficientes para alcançar as do PP com 20% talco e piora com a adição de cortiça (T7). No entanto, não era de conhecimento prévio as propriedades mecânicas do polímero. A formulação da matriz de PP nucleado, T8, é a que apresenta os melhores resultados, contudo, a adição de cortiça provoca uma diminuição acentuada, cerca de 49%. Neste caso, os valores obtidos aproximam-se dos resultados atingidos pela matriz de PP copolímero nas formulações T3 e T4.

Os resultados obtidos permitem concluir que a resistência ao impacto das formulações T1, T3, T4, T5 e T9 permitem alcançar o resultado de referência pretendido, correspondente ao PP 20% talco, somente o PP reciclado não atinge a resistência ao impacto necessária.

4.2.8. Conclusões relativas às formulações otimizadas

A fase de otimização do projeto engloba a vertente da melhoria da formulação inicial escolhida, através do controlo mais rigoroso nas etapas de processamento e pela adição de modificador de impacto de forma a alcançar uma resistência ao impacto adequada à indústria. As outras vertentes são condizentes com a temática ambiental e com as características do PP.

Nesta fase os objetivos pretendidos são atingidos, a densidade permanece com valores favoráveis apesar de ligeiramente superiores, à exceção das formulações de PP nucleado, T8 e T9. Os resultados obtidos no teor de humidade sofreram melhorias significativas, sendo consideravelmente mais baixos, o que pode ter repercussões positivas na qualidade de injeção e das amostras obtidas pois os aspetos observados na microscopia revelam que praticamente já não ocorre existência de vazios. Ao nível dos resultados mecânicos o realce é na melhoria de resistência ao impacto, que melhorou significativamente com a adição do modificador de impacto, o que permitiu obter formulações cuja resistência ao impacto é superior ao PP 20% de talco comercializado para indústria automóvel

Em suma, os pontos identificados para atuação de melhoria sofreram alteração na fase de otimização tendo sido atingido o pretendido.

4.3. Análise global de Resultados

Os resultados obtidos na fase inicial do projeto remetem para a diminuição das propriedades estudadas quando se adiciona a cortiça, à exceção dos resultados de massa volúmica são favoráveis quando a cortiça de maiores dimensões é incorporada, uma vez que a massa volúmica diminui, e dos

resultados de odor dado que a cortiça provoca uma sensação de odor mais facilmente suportada pelos examinadores.

Os defeitos observados na análise de morfologia revelam a existência de vazios de dimensões consideráveis e presentes em grande quantidade, sendo um resultado crítico porque tem repercussões nas propriedades mecânicas dos compósitos. O facto de este defeito ter ocorrido pode ter sido proveniente dos elevados valores obtidos no teor de humidade, revelando a necessidade de uma secagem mais apropriada dos compósitos após a extrusão para posteriormente poderem ser utilizados na moldação por injeção.

Nos resultados mecânicos, a cortiça diminui o módulo de elasticidade do material, ou seja, torna o material menos rígido, possui também influência nas tensões de cedência e rotura, que são menores, podendo estar associado ao facto dos grânulos representarem pontos de descontinuidade da matriz e que não possuem capacidade de deformação. Os valores obtidos nos resultados de impacto também sofrem uma diminuição na presença de cortiça, sendo a formulação L6 a que obtêm os resultados mais favoráveis para proceder para a fase de otimização.

Na fase de otimização era pretendido manter as propriedades alcançadas na massa volúmica e na resistência à tração, sendo necessária a melhoria dos defeitos visíveis na morfologia, nos valores do teor de humidade e na resistência ao impacto.

Assim, face aos resultados obtidos verifica-se que o controlo na fase de arrefecimento dos grânulos na extrusão e a posterior secagem dos mesmos foi mais adequada uma vez que os valores do teor de humidade baixaram consideravelmente. Em consequência, os resultados obtidos na análise morfológica são melhores, dado que a existência de vazios é praticamente nula. O aspeto mais satisfatório é obtenção da propriedade de resistência ao impacto superior à do PP 20% talco para todas as formulações, à exceção do PP reciclado.

5. Conclusão

O projeto desenvolvido no âmbito de dissertação demonstrou a necessidade de desenvolvimento de novos materiais e soluções para o mercado da indústria automível.

Com o trabalho desenvolvido pretendia-se desenvolver uma solução mais sustentável para a indústria através da incorporação de cortiça em matrizes poliméricas de Polipropileno, um PP copolímero, um pp reciclado e um PP nucleado. Na fase inicial do projeto, os objetivos delineados correspondiam à análise do efeito da adição de cortiça e em diferentes percentagens à matriz de PP copolímero, do efeito de aditivos para facilitar o processamento, prosseguindo para a otimização onde se adicionou diferentes matrizes de PP. Nesta fase, os objetivos eram a análise do comportamento das diferentes matrizes na presença de cortiça e de grãos revestidos e, o efeito da adição do modificador de impacto.

A elaboração deste projeto permitiu o desenvolvimento de novas competências e experiência ao nível do processamento de materiais e do processo e determinação necessária na área da inovação e desenvolvimento.

O principal objetivo estabelecido consiste na obtenção de compósitos capazes de corresponder aos requisitos estruturais e/ou estéticos impostos pela indústria automível. O projeto foi dividido em duas fases de maneira a determinar o ponto de partida e onde atuar para atingir o objetivo. A fase inicial corresponde ao estudo da influência da presença de cortiça na matriz polimérica, analisando as propriedades obtidas pelos compósitos. E a segunda, fase de otimização, cujo objetivo era partir da formulação mais promissora da fase inicial, proceder às modificações necessárias incluindo novas vertentes como o uso de material reciclado e do polipropileno nucleado, para abordar a preocupação ambiental e acomodar a necessidade de controlar a contração do compósito, respetivamente.

Na fase inicial do projeto constatou-se que a adição de cortiça possui a vantagem de se alcançar a redução da massa volúmica, no entanto, as restantes propriedades avaliadas não são favoráveis. A fluidez do compósito, as suas propriedades mecânicas são prejudicadas pela presença de cortiça, contudo, as imagens de microscopia e os resultados do teor de humidade revelam-se importantes para justificar alguns resultados. Os elevados valores do teor de humidade e a existência de vazios no interior das amostras são fatores que afetam negativamente os resultados obtidos para as propriedades mecânicas.

Os resultados da fase de otimização, cujos aspetos a melhorar eram o fraco desempenho ao impacto e a qualidade da amostra na morfologia, revelaram-se positivos uma vez que a resistência ao impacto foi melhorada significativamente e a nível morfológico não ocorre a existência de vazios.

Face aos resultados obtidos, este projeto pode considerar-se que atingiu os objetivos que propôs, dado que os resultados são favoráveis e promissores para a possibilidade de utilização dos compósitos desenvolvidos serem utilizados na indústria automóvel.

6. Potenciais clientes

Apesar de o projeto ser desenvolvido num curto período, houve a possibilidade de recolher a opinião de potenciais clientes, dado que os compósitos desenvolvidos foram remetidos a clientes da indústria automóvel, para estes processarem e conduzir os testes que pretenderem. As formulações L4, L6 e T7 foram submetidas para apreciação de clientes.

Estes clientes tiveram a oportunidade de injetar algumas peças de automóvel às quais o material se adequava e a avaliação resultante foi bastante motivadora e positiva. Dado que, o aspeto final da peça foi do agrado do cliente e a diminuição do peso total da peça cativou o interesse.

7. Ponderações para trabalho futuro

As sugestões para o trabalho futuro englobam:

- O estudo aprofundado dos efeitos das condições de processamento quer na fase de composição, quer na fase de moldação por injeção. De modo a determinar a influência das condições de processamento nas propriedades obtidas.
- Estudar a influência dos canais de alimentação e tipo de ataque na moldação por injeção e, determinar o seu efeito nas propriedades do compósito.
- Efetuar uma caracterização dos compósitos aprofundada, obtendo dados suficientes para fornecer aos *softwares* de simulação, de modo a permitir conduzir simulações do comportamento do material na moldação por injeção.
- Otimizar a formulação de PP reciclado. Por exemplo, através da utilização de uma percentagem de PP virgem.

8. Bibliografia e Webgrafia

- [1] Comissão Europeia, “Uma Estratégia Europeia para os Plásticos na Economia Circular,” *Comun. Da Comissão Ao Parlam. Eur. Ao Cons. Ao Com. Económico E Soc. Eur. E Ao Com. Das Regiões*, vol. 28, p. 19, 2018, Disponível online: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2df5d1d2-fac7-11e7-b8f5-01aa75ed71a1.0020.02/DOC_1&format=PDF.
- [2] “A new roadmap for the automotive circular economy,” 2021. (20 de abril de 2021) Retirado de: <https://www.accenture.com/dk-en/insights/automotive/roadmap-circular-economy>.
- [3] “Europe’s first circular economy factory for vehicles: Renault.” <https://ellenmacarthurfoundation.org/circular-examples/groupe-renault> (accessed May 30, 2022).
- [4] Jornal World Economic forum, “Driving Ambitions: The Business Case for Circular Economy in the Car Industry,” 2022. (25 de maio de 2022)
- [5] M. Ghosh, A. Ghosh, and A. Roy, *Renewable and Sustainable Materials in Automotive Industry*. Elsevier Ltd., 2019. ISBN 9780128035818. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11461-4
- [6] “Polymeric Materials for Automotive Applications,” Coolmag, 2021. (1 de junho de 2022). Retirado de: <https://coolmag.net/polymeric-materials-for-automotive-applications/>
- [7] P. Khemka, “Plastics in the Automotive Industry - Which Materials Will Be the Winners and Losers?,” 2019. (10 de março de 2021). Retirado de: nexant.com/resources/plastics-automotive-industry-which-materials-will-be-winners-and-losers
- [8] A. Ashori, “Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 11, pp. 4661–4667, 2008, DOI: 10.1016/j.biortech.2007.09.043.
- [9] T. Ratanawilai and K. Taneerat, “Alternative polymeric matrices for wood-plastic composites: Effects on mechanical properties and resistance to natural weathering,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 172, pp. 349–357, 2018, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.266.
- [10] D. Verma and I. Senal, “*Natural fiber-reinforced polymer composites: feasibility study for sustainable automotive industries*.” em: Woodhead Publishing. “Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy”, 2019. ISBN 978-0-08-102426-3, DOI: 10.1016/B978-0-08-102426-3.00006-0
- [11] V. Chauhan, T. Kärki, and J. Varis, “Review of natural fiber-reinforced engineering plastic composites, their applications in the transportation sector and processing techniques,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 2019, doi: 10.1177/0892705719889095.
- [12] A. Bouzouita, D. Notta-Cuvier, J. Raquez, F. Lauro, and P. Dubois, “Poly (lactic acid) -Based Materials for Automotive Applications,” 2017, doi: 10.1007/12.
- [13] A. Bouzouita, D. Notta-Cuvier, J.-M. Raquez, F. Lauro, and P. Dubois, “Poly(lactic acid)-Based Materials for Automotive Applications,” in *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*, M. L. Di Lorenzo and R. Androsch, Eds. “Industrial Applications of Poly(lactic acid)” Springer International Publishing, 2018, pp. 177–219. ISBN 978-3-319-75459-8, DOI: 10.1007/12_2017_10

- [14] European Automobile Manufacturers Association, "Circular Economy." (8 de março de 2021).Retirado de: acea.be/industry-topics/tag/category/circular-economy
- [15] H. Ritchie, "Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from?", 2020. (18 de fevereiro de 2021). Retirado de: <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>
- [16] H. Ritchie, M. Roser, and P. Rosado, "CO2 and Greenhouse Gas Emissions," *Our World Data*, 2020, (18 de fevereiro de 2021). Retirado de: <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions>.
- [17] UNFCCC, "The Paris Agreement." (15 de março de 2021) Retirado de: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- [18] U. Nations, "Sustainability." (20 de agosto de 2021). Retirado de: <https://www.un.org/en/academic-impact/sustainability>
- [19] O. Akampumuza, P. M. Wambua, A. Ahmed, W. Li, and X.-H. Qin, "Review of the applications of biocomposites in the automotive industry," *Polym. Compos.*, vol. 38, no. 11, pp. 2553–2569, Nov. 2017, doi: 10.1002/pc.23847.
- [20] P. Group, "COMMITMENTS AND RESULTS FOR ENERGY TRANSITION." <https://www.groupe-psa.com/en/story/energy-transition/> (accessed Mar. 18, 2021).
- [21] S. A. and Y. F. . Hannon, E., Naucér, T., "The zero-carbon car: Abating material emissions is next on the agenda",2020. (5 de abril de 2021) Retirado de: <https://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability/our-insights/the-zero-carbon-car-abating-material-emissions-is-next-on-the-agenda>
- [22] E. Union, "Bio-composites for cars," 2021. (18 de março de 2021). Retirado de: <https://cordis.europa.eu/article/id/124411-biocomposites-for-cars%0D>
- [23] "Diretiva n.º 2000/53/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, 18 de setembro Relativa aos veículos em fim de vida," *J. Of. das Comunidades Eur.*, vol. 269/34, pp. 34–42, 2000.
- [24] J. Maxwell, *Plastics in the automotive industrv*. Woodhead Publishing Limited, 1994 IBSN 1 85573 039 1.
- [25] A. Patil, A. Patel, and R. Purohit, "An overview of Polymeric Materials for Automotive Applications," *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 2, pp. 3807–3815, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.02.278.
- [26] EuRIC, "EuRIC Call for Recycled Plastic Content in Cars, Position Paper," pp. 1–4, 2020. ISBN 7646330155114
- [27] Priyanka Khemka, "New Trends In Plastics Consumption In The Automotive Industry – Which Materials Will Be The Winners And Losers?," (20 de outubro de 2020). Retirado de: <http://adapt.mx/plastics-in-the-automotive-industry-which-materials-will-be-the-winners-and-losers/>.
- [28] G. Gardiner, "The markets: Automotive (2021)," *Compos. World*, Sep. 2020, (26 de abril de 2021) Retirado de: <https://www.compositesworld.com/articles/the-markets-automotive>.
- [29] "The Benefits of Fiberglass in Auto Engineering," 2018. (30 de setembro de 2021) Retirado de: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=16397>

- [30] R. S. Morrison, "New developments in use of molded fiberglass in construction of truck cabs, auto bodies, and automotive components," *SAE Tech. Pap.*, 1964, DOI: 10.4271/640374.
- [31] K. Friedrich and A. A. Almajid, "Manufacturing Aspects of Advanced Polymer Composites for Automotive Applications," *Appl. Compos. Mater.*, vol. 20, no. 2, pp. 107–128, 2013, DOI: 10.1007/s10443-012-9258-7.
- [32] B. Gangil, L. Ranakoti, S. Verma, T. Singh, and S. Kumar, "Natural and Synthetic Fibers for Hybrid Composites," in *Hybrid Fiber Compositess: Materials, Manufacturing, Process Engineering*, 1st ed., and A. M. A. Anish Khan, Sanjay Mavinkere Rangappa, Mohammad Jawaid, Suchart Siengchin, Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020, pp. 1–15. DOI: 10.1002/9783527824571.ch1
- [33] "What is NAFILean?," *Automotive Performance Materials*. (28 de setembro de 2021) Retirado de: <https://www.apm-planet.com/products/nafilean/what-is-nafilean/>
- [34] R. Dunne, D. Desai, R. Sadiku, and J. Jayaramudu, "A review of natural fibres, their sustainability and automotive applications," *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 35, no. 13, pp. 1041–1050, 2016, DOI: 10.1177/0731684416633898.
- [35] Ş. Yıldızhan, A. Çalık, M. Özcanlı, and H. Serin, "Bio-composite materials: a short review of recent trends, mechanical and chemical properties, and applications," *Eur. Mech. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 83–91, 2018, DOI: 10.26701/ems.369005.
- [36] A. Koronis, G., Silva, Ed., *Green Composites for automotive applications*. Woodhead Publishing Limited, 2019. ISBN 9780081021774
- [37] "Car interiors go green," *Plastics*. (28 de setembro de 2021). Retirado de: <https://www.plastics.gl/automotive/car-interiors-go-green/>
- [38] "Flaxpreg success for Faurecia," *Textiles, Innovation in Nanterre*, 2017. (26 de setembro de 2021).Retirado de: <https://www.innovationintextiles.com/flaxpreg-success-for-faurecia/>.
- [39] F. M. Al-Oqla and S. M. Sapuan, "Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of date palm fibers for sustainable automotive industry," *J. Clean. Prod.*, vol. 66, pp. 347–354, 2014, DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.10.050.
- [40] S. M. Lai, F. C. Yeh, Y. Wang, H. C. Chan, and H. F. Shen, "Comparative study of maleated polyolefins as compatibilizers for polyethylene/wood flour composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, no. 3, pp. 487–496, 2003, DOI: 10.1002/app.11419.
- [41] Mohanty, A.K., Misra, M. & Drzal, L.T. Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources: Opportunities and Challenges in the Green Materials World. *Journal of Polymers and the Environment* 10, 19–26 (2002). <https://doi.org/10.1023/A:1021013921916>
- [42] L. Gil, "Cortiça," *Ciência e Eng. Mater. Construção*, pp. 663–715, 2012. ISBN 978-972-8469-17-7
- [43] C. I. Martins and V. Gil, "Processing–Structure–Properties of Cork Polymer Composites," *Front. Mater.*, vol. 7, no. September, pp. 1–12, 2020, DOI: 10.3389/fmats.2020.00297.

- [44] N. M. A. Cordeiro, "Fraccionamento da cortiça e caracterização dos seus componentes: estudo de possibilidades de valorização suberina," Universidade de Aveiro, 1998. Retirado : <http://hdl.handle.net/10400.13/220>
- [45] H. Pereira, *Cork: biology, production and uses*, 1ª. Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-52967-1
- [46] M. J. John and S. Thomas, "Biofibres and biocomposites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 71, no. 3, pp. 343–364, 2008, DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- [47] S. Knapic, V. Oliveira, J. S. Machado, and H. Pereira, "Cork as a building material: a review," *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 74, no. 6, pp. 775–791, 2016, DOI: 10.1007/s00107-016-1076-4.
- [48] C. Vilela, A. F. Sousa, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, and C. Pascoal Neto, "Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers," *Biomass and Bioenergy*, vol. 55, pp. 148–155, 2013, DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.01.029.
- [49] Fernandes, E.M., Correlo, V.M., Mano, J.F., and R. L. Reis, "Polypropylene-based cork-polymer composites: Processing parameters and properties," *Compos. Part B*, 2014, DOI: 10.1016/j.compositesb.2014.05.019.
- [50] J. Andrzejewski, M. Szostak, M. Barczewski, and P. Łuczak, "Cork-wood hybrid filler system for polypropylene and poly(lactic acid) based injection molded composites. Structure evaluation and mechanical performance," *Compos. Part B Eng.*, vol. 163, no. January, pp. 655–668, 2019, DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.12.109.
- [51] F. Ben Abdallah, R. Ben Cheikh, M. Baklouti, Z. Denchev, and A. M. Cunha, "Effect of surface treatment in cork reinforced composites," *J. Polym. Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 519–528, 2010, DOI: 10.1007/s10965-009-9339-y.
- [52] "Automotive Composites Market by Fiber Type (Glass, Carbon, Natural), Resin Type (Thermoset, Thermoplastics), Manufacturing Process (Compression, Injection, RTM), Applications (Exterior, Interior), Vehicle Type, and Region - Global Forecast to 2025," *Markets and Markets*, 2021. Retirado de: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/automotive-composite-market-10869121.html>.
- [53] R. G. Mohamed Zakriya G., *Natural Fibre Composites*, 1ª Edição. CRC Press, 2021. ISBN 9780367345891
- [54] Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, "Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 7, pp. 806–819, 2010, DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005.
- [55] E. O. Olakanmi and M. J. Strydom, "Critical materials and processing challenges affecting the interface and functional performance of wood polymer composites (WPCs)," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, pp. 290–302, 2016, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.020.

- [56] M. H. Akonda and H. M. El-dessouky, "Effect of Maleic-Anhydride Grafting on the Properties of Flax Reinforced Polypropylene Textile Composites," *J. Text. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 69–85, 2019, DOI: 10.4236/jtst.2019.54007.
- [57] J. Flat and B. Vergnes, "Grafting of maleic anhydride on polypropylene by reactive extrusion : effect of maleic anhydride and peroxide concentrations on reaction yield and products characteristics," vol. 33, no. 8, pp. 673–682, 2013, DOI: 10.1515/polyeng-2013-0130.
- [58] B. A. Nerenz, M. A. Fuqua, V. S. Chevali, and C. A. Ulven, "Processing and characterization of a polypropylene biocomposite compounded with maleated and acrylated compatibilizers," *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2012, 2012, DOI: 10.1155/2012/472078.
- [59] P. E. Malacari, "Talc in Automotive Applications," *8th Chinese Ind. Miner. Conf.*, no. September, pp. 1–10, 2009.
- [60] V. Marturano, P. Cerruti, and V. Ambroggi, "Polymer additives," *Phys. Sci. Rev.*, vol. 2, no. 6, pp. 1–20, 2019, DOI: 10.1515/psr-2016-0130.
- [61] R. Várdai *et al.*, "Impact modification of PP/wood composites: A new approach using hybrid fibers," *Express Polym. Lett.*, vol. 13, no. 3, pp. 223–234, 2019, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2019.19.
- [62] S. Ghahri, S. K. Najafi, B. Mohebbi, and M. Tajvidi, "Impact strength improvement of wood flour-recycled polypropylene composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, no. 2, pp. 1074–1080, Apr. 2012, DOI: 10.1002/app.34015.
- [63] L. Dányádi, J. Móczó, and B. Pukánszky, "Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP / wood composites," *Compos. Part A*, vol. 41, no. 2, pp. 199–206, 2010, DOI: 10.1016/j.compositesa.2009.10.008.
- [64] M. Subrmanian, *Introduction to Polymer Compounding: Machinery and Technology, Volume 2*, 1ª Edição. Smithers Rapra Technology Ltd, 2015. ISBN 978-1-90903-065-7 (ebook)
- [65] Z. de C. Silveira and J. M. Justino Netto, "On the Design and Technology of Co-Rotating Twin Screw Extruders," 2017, no. January, DOI: 10.26678/abcm.cobef2017.cof2017-0017.
- [66] J. R. Wagner, E. M. Mount, and H. F. Giles, *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, 2ª Edição. Elsevier, 2014.
- [67] A. Pontes, "Shrinkage and Ejection forces in injection molded products," 2002.
- [68] M. Chanda, *Plastics Technology Handbook, Fifth Edition*, 5ª Edição. Press, CRC, 2017. ISBN 9781498786218, DOI: 10.1201/9781315155876
- [69] M. Moayyedean, "Intelligent Optimization of Mold Design and Process Parameters in Injection Molding," Springer Nature Switzerland AG, 2019. ISBN 10.1201/9781315155876
- [70] "ISO 294 Plastics - Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials."

- [71] C. P. Chiu and M. C. Hsieh, "The correlation between the residual stresses of ABS terpolymers and injection molding conditions," *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME*, vol. 109, no. 2, pp. 171–175, 1987, DOI: 10.1115/1.3225958.
- [72] H. Li, Z. Guo, and D. Li, "Reducing the effects of weldlines on appearance of plastic products by Taguchi experimental method," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 32, no. 9–10, pp. 927–931, 2007, DOI: 10.1007/s00170-006-0411-z.
- [73] M. J. Oliveira, A. M. Brito, M. C. Costa, and M. F. Costa, "Gloss and surface topography of ABS: A study on the influence of the injection molding parameters," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 10, pp. 1394–1401, Oct. 2006, DOI: 10.1002/pen.20607.
- [74] M. J. Spear, A. Eder, and M. Carus, *Wood polymer composites*. Elsevier Ltd., 2015. ISBN 9781782424772, DOI: 10.1016/B978-1-78242-454-3.00010-X
- [75] D. Askeland and W. Wright, *The Science and Engineering of Materials*, 7ª Edição. Global Engineering: Timothy L. Anderson, 2014. ISBN 9781305076761
- [76] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, and R. L. Reis, "Cork – polymer biocomposites : Mechanical , structural and thermal properties," *J. Mater.*, vol. 82, pp. 282–289, 2015, DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.040.
- [77] Y.-J. Xu, W. Yang, B.-H. Xie, Z.-Y. Liu, and M.-B. Yang, "Effect of Injection Parameters and Addition of Nanoscale Materials on the Shrinkage of Polypropylene Copolymer," *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 48, no. 3, pp. 573–586, 2009, DOI: 10.1080/00222340902837741.

Anexos

Anexo I

A instrução de ensaio realizada para a elaboração do ensaio de Odor, encontra-se nas Figuras I.1 e I.2.

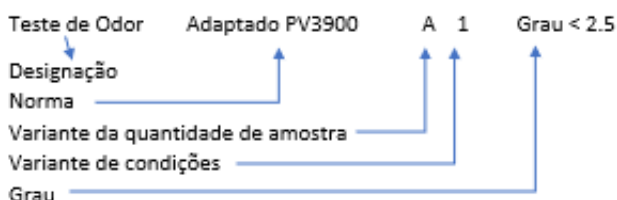
Teste Odor - Adaptado PV3900

Instrução de Ensaio

Âmbito

O teste pretende determinar a impressão de odor obtida devido à libertação de substâncias dos materiais utilizados nos componentes do compartimento interior do automóvel ou de componentes em contacto com o ar a circular.

Designação



Materiais

- Câmara climática; Água destilada; Frascos de vidro 1L e/ou 3L com tampa selante (Frasco de 2L)

Procedimento

NOTA : Antes de iniciar os ensaios os frascos devem ser devidamente lavados, secos e não conter nenhum odor.

Amostras : Variante A, B e C de acordo com a proporção de material utilizado no compartimento automóvel.

Variante	Exemplos de Aplicação	Quantidade de amostra	
		Frasco 1L	Frasco 3L
A	Pequenas dimensões/quantidade – Botões, pinos/clips, ...	(10 ± 1) g	(30 ± 3) g
B	Médias dimensões/quantidade - apoio de braço, cinzeiro, pega de apoio, ...	(20 ± 2) g	(60 ± 6) g
C	Grandes dimensões – Material de isolamento, pele, textéis, espumas, ...	(50 ± 5) cm ³	(150 ± 15) cm ³

NOTA: Utilizados frascos de 2L -> adequar a quantidade da amostra

Variantes de condições de envelhecimento

Variante	Temperatura	Duração	Notas a aplicar
1	(23±2)°C	24h ± 10min	a, b, c, d, f
2	(40±2)°C	24h ± 10min	a, b, c, d, f
3	(80±2)°C	2h ± 10min	a, c, e, f

Figura I.1 – Instrução do ensaio de odor.

Notas:

- a. Variantes 1 e 2, o frasco de 1L deve ser preenchido com 50mL de água destilada e o de 3L com 150mL. Na variante 3 não é adicionada água.
- b. As amostras colocadas nos frascos não devem estar em contacto direto com a água.
- c. Os frascos são bem selados e colocados na câmara climática.
- d. Variantes 1 e 2, a avaliação do odor deve ser realizada imediatamente após a saída do frasco da câmara.
- e. Variante 3, o frasco deve ser arrefecido até uma temperatura de $(60 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ antes de ser avaliado. Depois da avaliação por três examinadores o frasco deve ser recolocado na câmara por mais 30 minutos a $(80 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ antes de ser avaliado por outros examinadores.
- f. A avaliação deve ser realizada pelo menos por três examinadores. Se as avaliações individuais diferirem em mais de 2 graus, as avaliações devem ser realizadas por pelo cinco examinadores. Se o número de examinadores for superior a cinco devem ser preparados dois frascos de avaliação por amostra.
- g. No teste a tampa do frasco deve ser levantado o mínimo possível para minimizar a trocar de ar com o ambiente.
- h. Na variante 3 recomenda-se que não sejam efetuadas mais do que seis avaliações por ensaio. Quando acontecerem mais do que seis avaliações por dia de trabalho deve ocorrer um intervalo de pelo menos 2h.
- i. A sala onde decorre o ensaio deve ser livre de odores perturbadores. Os examinadores devem estar livres de odores fortes como: tabaco, perfume, alho,...

Escala de Avaliação

Grau	Avaliação
1	Não perceptível
2	Perceptível, mas não ofensivo
3	Claramente perceptível, mas não ofensivo
4	Ofensivo
5	Fortemente Ofensivo
6	Insuportável

As características do odor são indicadas, com referência ao método de teste e variante utilizada, pela média aritmética dos valores individuais. Arredondamento da média para o valor de Grau mais próximo.

OK – Grau < 2.5 NOK – Grau > 2.5

Figura I.2 – Instrução do ensaio de odor.

Registo de ensaios - Odor		Data Início		Data Fim		
		Material		Variante		
		Quantidade amostra g/cm3		Volume Frasco		
Examinador	1	2	3	4	5	Média
Grau						#DIV/0!

Caracterização

Que cheiro sente? Ex: Doce, aromático, queimado, peixe, suor, agricultura, podre, tipo solventes. Como te afeta? Pica ou refresca no nariz; enjoa; provoca tonturas, espirros ou tosse; irrita os olhos

Examinador	1	2	3	4	5

Figura I.2 – Folha de registo do ensaio

Anexo II

Na Tabela I.1 é possível observar os valores obtidos para o ensaio de densidade das formulações iniciais e na Tabela I.2 encontram-se os resultados obtidos para as formulações na fase de otimização.

Tabela I.1 – Resultados do ensaio de densidade das formulações iniciais.

Formulação	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
Densidade [g/cm³]	0.896	0.896	0.900	0.917	0.911	0.879	0.876

Tabela I.2 – Resultados do ensaio de densidade das formulações na fase de otimização.

Formulação	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Densidade [g/cm³]	0.892	0.906	0.899	0.898	0.910	0.961	0.956	0.906	0.900