



Mestrado em Engenharia Mecânica

Compósitos de Cortiça e Plástico para Impressão 3D

Relatório de Estágio apresentado para a obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Mecânica
Especialização em Construção e Manutenção de Equipamentos
Mecânicos

Autor

Fernando Manuel Pereira Brites

Orientador

Cândida Maria dos Santos Pereira Malça

Professora do Departamento de Engenharia Mecânica
Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

Supervisor

Florindo José Mendes Gaspar

Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado do Produto-IPL

Coimbra, Novembro, 2017

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desta tese não teria sido possível sem o apoio de diversas pessoas que estiveram presentes e contribuíram, direta e indiretamente, para a sua conclusão. A elas ofereço toda a minha gratidão.

O meu agradecimento à Professora Doutora Cândida Malça que me deu a oportunidade de ser inserido numa equipa de investigação, e assim, aprofundar os meus conhecimentos científicos. Mostrou-se sempre disponível para ajudar e transmitiu-me confiança ao longo de toda a realização do trabalho, sempre com críticas objetivas e fundamentadas.

Ao Professor Doutor Florindo Gaspar, que me acompanhou durante todo o desenvolvimento do trabalho, agradeço sinceramente todo o apoio e motivação prestados. Mesmo nas situações mais difíceis apresentou soluções e criticou o meu trabalho de forma benéfica.

Ao Professor Doutor Nuno Alves agradeço a oportunidade de realização de todo o trabalho de investigação no Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado do Produto.

Um agradecimento à Corticeira Amorim por ter fornecido a matéria-prima para o desenvolvimento do trabalho.

A toda a equipa do CDRsp, pelo apoio prestado, por toda a dedicação e envolvimento na realização do trabalho, dou o meu mais sincero agradecimento. Um obrigado também por me terem acolhido e por me terem dado sempre coragem e determinação para finalizar este trabalho. Cada um deles teve um papel bastante importante nesta experiência ao mostrarem-me a sua realidade de trabalho e dedicarem parte do seu tempo a ajudar na realização desta dissertação. Margarida, João, Sara, Rita e Ana, este trabalho também é vosso.

Quero dar um agradecimento à minha família, por ter estado sempre presente e me ter dado força de vontade no embarque nesta nova experiência, nunca duvidando do meu sucesso em qualquer circunstância. Aos meus amigos, que estiveram a par de todo o percurso e me deram força e convicção para continuar em frente. Por fim quero dar também um especial agradecimento à minha namorada, Catarina, por me ter acompanhado e encorajado durante esta etapa, estando presente nos melhores e piores momentos, e dando todo o seu apoio e compreensão.

RESUMO

Esta tese revela a possibilidade de impressão em 3D de um material compósito composto por cortiça e matriz polimérica. Inicialmente a cortiça foi misturada com diferentes polímeros (HDPE e PP) em diferentes proporções e posteriormente compactada usando processos de extrusão e injeção. Os compósitos foram submetidos a vários métodos de análise, para ajudar a entender as propriedades mecânicas e térmicas, assim como sujeitos a uma análise estrutural. Em seguida, o material foi testado numa impressora 3D de grande escala, a fim de estudar a sua viabilidade e possibilidade de formar novos produtos através da impressão 3D.

Seguindo este método, o primeiro estudo centra-se na adição de diferentes pós de cortiça (cortiça pura e cortiça com resíduos) a uma matriz termoplástica de HDPE de forma a avaliar a sua viabilidade de processamento. Durante o processo de extrusão dos compósitos de cortiça com resíduos observou-se a libertação de gases nocivos, possivelmente fruto da presença de PVC nos resíduos, existindo a necessidade de uma proteção mais eficaz. Apesar das limitações de manuseamento este material apresentou um bom desempenho, com boa distribuição e dispersão na matriz, bem como propriedades mecânicas razoáveis.

Na segunda metade do estudo focou-se a atenção na utilização da cortiça pura, variando a concentração de cortiça e de agente de acoplamento em compósitos de matriz termoplástica de PP e HDPE. O aumento de concentração de agente de acoplamento em 5% (m/m) nos dois tipos de compósitos (PP e HDPE) melhorou significativamente as propriedades mecânicas e a adesão entre as fases. O aumento da concentração de cortiça por outro lado diminuiu as propriedades mecânicas e a cristalinidade. Os CPC com PP mostraram ter melhores propriedades mecânicas, melhor qualidade estética e estrutural, e mais fácil processabilidade do que os homónimos com matriz de HDPE. Os CPC de HDPE, por outro lado, mostraram ter maior grau de cristalização.

Em relação à impressão 3D, o filamento obtido mostrou a possibilidade de fazer novos produtos à base de fibras naturais de cortiça, mostrando resultados promissores, embora ainda sejam necessárias pesquisas adicionais para optimização do processo.

Palavras-chave: impressão 3D; compósito; cortiça; PP; HDPE; resíduos de cortiça; propriedades mecânicas e térmicas; análise estrutural.

ABSTRACT

This thesis reveals the possibility of 3D printing of a composite material composed of cork and polymer matrix. Initially the cork was mixed with different polymers (HDPE and PP) in different proportions and later compacted using extrusion and injection processes. The composites were submitted to several methods of analysis, to help understand the mechanical and thermal properties, as well as subjected to a structural analysis. The material was then tested on a large-scale 3D printer to study its feasibility and the ability to form new products through 3D printing.

Following this method, the first study focuses on the addition of different cork powders (pure cork and cork with residues) to a thermoplastic HDPE matrix in order to evaluate its viability of processing. During the extrusion process of the cork composites with residues, the release of harmful gases was observed, possibly due to the presence of PVC in the residues, proving the need for more effective protection. Despite the limitations of handling, this material showed good performance, with good distribution and dispersion in the matrix, as well as reasonable mechanical properties.

In the second half, attention was focused on the use of pure cork, varying the concentration of cork and coupling agent in thermoplastic matrix composites of PP and HDPE. The increase of 5wt% of coupling agent in the two types of composites (PP and HDPE) significantly improved the mechanical properties and adhesion between the phases. The increase in cork concentration on the other hand decreased mechanical properties and crystallinity. The CPCs with PP showed to have better mechanical properties, better aesthetic and structural quality, and easier processability than homonyms with HDPE matrix. HDPE CPCs on the other hand were shown to have a higher degree of crystallization.

In relation to 3D printing, the filament obtained showed the possibility of making new products based on natural cork fibers, showing promising results, although additional research is still needed to optimize the process.

Keywords: 3D printing; composite; cork; PP; HDPE; cork residues; mechanical and thermal properties; structural analysis.

ÍNDICE

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. Objetivos.....	2
1.2. Organização do trabalho.....	2
Capítulo 2 - Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Cortiça	3
2.1.1. Contexto Histórico.....	3
2.1.2. Zona de Produção	4
2.1.3. Extração e processamento	4
2.1.4. Características e propriedades	6
2.1.5. Morfologia Macroscópica	7
2.1.6. Morfologia microscópica.....	8
2.1.7. Composição Química	8
2.1.8. Aplicações	9
2.1.9. Contexto Socioeconómico.....	10
2.1.10. Reciclagem	11
2.2. Materiais Poliméricos.....	12
2.2.1. Polímeros Termoplásticos	13
2.3. Compósitos de polímero e cortiça	15
2.3.1. Compósitos de polímeros cortiça existentes.....	16
2.3.2. Estudos de compósitos de cortiça com polímero.....	18
2.4. Agentes de Acoplamento.....	19
2.5. Impressão 3D.....	20
2.5.1. FDM (Fusion Deposition Modeling).....	21
2.5.2. Equipamentos	22
Capítulo 3 - Materiais e métodos.....	24
3.1. Materiais	24
3.1.1. Polímeros e agentes de acoplamento	24

3.1.2. Cortiça.....	24
3.2. Preparação de material para ensaio	25
3.2.1. Granulometria	25
3.2.2. Secagem	26
3.2.3. Mistura dos materiais	26
3.2.4. Processo de Extrusão	27
3.2.5. Processo de Injeção.....	27
3.3. Métodos.....	29
3.3.1. Determinação da massa volúmica pelo método do Picnómetro	29
3.3.2. Microscopia Óptica	31
3.3.3. Ângulo de Contacto	31
3.3.4. Ensaio de tração	33
3.3.5. Análise térmica	34
3.3.6. FTIR – Espectroscopia de Infravermelho	35
3.3.7. Micro-CT - Microtomografia Computorizada	36
3.3.8. SEM – Microscopia Eletrónica por Varrimento	37
3.3.9. Impressão 3D	37
Capítulo 4 – Análise e discussão de resultados.....	39
4.1. Estudo da influência do uso de resíduos de cortiça	39
4.1.1. Caracterização da cortiça	39
4.1.2. Morfologia por Microscopia Optica	40
4.1.3. Características estéticas.....	41
4.1.4. Ângulo de Contacto	42
4.1.5. Análise Térmica	42
4.1.6. Ensaio Mecânicos	44
4.1.7. Saúde e Segurança	45
4.2. Estudo da influência do tipo de polímero e do agente de acoplamento	49
4.2.1. Caracterização dos CPC.....	49

4.2.2. Características estéticas	50
4.2.3. Ângulo de Contacto	51
4.2.4. Análise Térmica.....	53
4.2.5. FTIR – Espectroscopia de Infravermelho.....	55
4.2.6. Micro-CT - Microtomografia computadorizada.....	60
4.2.7. SEM – Microscopia Eletrónica por varrimento.....	63
4.2.8. Ensaios Mecânicos	67
4.2.9. Impressão 3D.....	71
Capítulo 5 - Conclusões e trabalho futuro	77
Referências Bibliográficas.....	79
Anexos.....	83
Anexo I – Fichas Técnicas.....	83
Anexo II – Programação.....	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Prática de descortiçamento (Apcor, 2017a)	5
Figura 2.2 - Esquema do processamento da cortiça (Amorim, 2017c)	6
Figura 2.3 - Representação esquemática da secção axial do sobreiro	8
Figura 2.4 - Representação esquemática das (a) células de cortiça e da (b) disposição celular (Silva <i>et al</i> , 2005)	8
Figura 2.5 - Exemplos de infraestruturas construídas com componentes em cortiça	9
Figura 2.6 - Exemplos de artigos diversos e soluções aeroespaciais com cortiça	10
Figura 2.7 - Objetos reciclados feitos de cortiça	12
Figura 2.8 - Classificação dos polímeros sintéticos de acordo com a sua estrutura molecular (Pinto, 2012)	13
Figura 2.9 - Exemplos de objetos feitos de polipropileno	14
Figura 2.10 - Exemplos de produtos feitos em Polietileno de alta densidade	15
Figura 2.11 - Estrutura macroscópica de um tipo de material compósito (Wikipédia, 2017)	16
Figura 2.12 - Agregado em cortiça	16
Figura 2.13 - Compósito em cortiça com características de amortecimento (PneumaticPlus, 2017)	16
Figura 2.14 – Corksorb (CorkSorb, 2017)	17
Figura 2.15 - Cork polimer composites (CPC)	17
Figura 2.16 - Impressão 3D cortiça (Color Fabb, 2017)	17
Figura 2.17 - Representação da reação entre a superfície da cortiça e o PE-g-MA (Fernandes, 2013)	20
Figura 2.18 - Etapas do processo de impressão 3D	21
Figura 2.19 - Esquema do processo FDM (CustomePart, 2017)	21
Figura 2.20 - Stratasys Infinite Build Demonstrator (Locker, 2017)	22
Figura 2.21 - WASP Big Delta 12m (Locker, 2017)	22
Figura 2.22 - Big Area Addictive Manufacturing (BAAM) (Locker, 2017)	22
Figura 2.23 - BigRep One v3 (Locker, 2017)	23
Figura 2.24 - Fouche Cheetah 3.1 (Locker, 2017)	23
Figura 3.1 - Granulometrias de cortiça com resíduos	25
Figura 3.2 - Processo de secagem da cortiça	26
Figura 3.3 - Equipamento de Extrusão utilizado no processamento dos materiais	27
Figura 3.4 - Grânulos de CPC	27
Figura 3.5 - Máquina de injeção Boy 22A	28
Figura 3.6 - (a) Cápsula utilizada na medição de massa volúmicas (b) Balança	30
Figura 3.7 - Método de medição da massa volúmica	31
Figura 3.8 - Microscópio óptico MICROS MCX100	31
Figura 3.9 - Comportamento de diferentes líquidos em contacto com um mesmo sólido	32
Figura 3.10 - Tensiómetro Óptico Attension modelo Theta	32

Figura 3.11 - Software One Attention para a medição do ângulo de contato	33
Figura 3.12 - (a) Máquina de tração e (b) ensaio de tração	33
Figura 3.13 - Medidas dos corpos de prova para os ensaios de tração	34
Figura 3.14 - Equipamento STA 6000 (Perkin Elmer)	35
Figura 3.15 – Equipamento Alpha FT-IR spectrometer (Bruker, Belgium)	36
Figura 3.16 - Equipamento Micro- CT SkyScan(1174v2) (Bruker, Belgium)	36
Figura 3.17 - Braço Robotplan com Extrusora Exon 6 acoplada	38
Figura 4.1 - Sacos de amostras dos CPC e polímero puro	40
Figura 4.2 - Microscopia óptica com representação dos CPC (a) com cortiça pura e 40x de magnificação (b) com cortiça pura e 100x de magnificação (c) com cortiça com residuo e 40x de magnificação (d) com cortiça com residuo e 100x de magnificação	40
Figura 4.3 - Provetes de injeção (a) CPC1 (b) CPC2	41
Figura 4.4 - Provetes de injeção (a) CPC1 (b) CPC2	41
Figura 4.5 - Provetes de injeção (a) CPC3 (b) CPC4 (c) CPC5	41
Figura 4.6 - Ângulo de contacto do HDPE e CPC com matriz polimérica de HDPE	42
Figura 4.7 - Curvas DSC da amostras (a) primeiro ciclo de arrefecimento (b) segundo ciclo de aquecimento	43
Figura 4.8 - (a) Análise Termogravimétrica das amostras (b) Curva da derivada termogravimétrica das amostras	44
Figura 4.9 - Método de separação física dos resíduos de cortiça	47
Figura 4.10 - Experiência de Solubilidade do PVC em Tetrahidrofurano	48
Figura 4.11 - Amostras dos CPC extrudidos com matriz polimérica de HDPE e PP e respetivos polímeros em estado puro	50
Figura 4.12 - Provetes de injeção (a) CPC9 (b) CPC10 (c) CPC3 (d) CPC4	51
Figura 4.13 - Ângulo de contato do PP e CPC com matriz polimérica de PP	51
Figura 4. 14 - Ângulo de Contato do HDPE e CPC com matriz polimérica de HDPE	52
Figura 4.15 – Espectro FTIR da cortiça	56
Figura 4.16 - Estrutura química do Polipropileno	57
Figura 4.17 - Espectro FTIR polipropileno	57
Figura 4.18- Espectro FTIR (a) CPC3 (b) CPC4	58
Figura 4.19 - Estrutura quimica do polietileno de alta densidade (HDPE)	59
Figura 4.20 - Espectro FTIR Polietileno	59
Figura 4.21 - Espectros FTIR (a) CPC9 (b) CPC10	60
Figura 4.22 - Amostras de CPC com PP processados por extrusão e injeção	61
Figura 4.23 - Micro-CT das amostras de CPC com matriz polimérica de PP: (a) extrusão CPC com 15 % (m/m) de cortiça; (b) extrusão CPC com 30 % (m/m) de cortiça;(c) injeção CPC com 15 % (m/m) de cortiça;(d) injeção CPC com 30 % (m/m) de cortiça	62
Figura 4.24 - Amostras de CPC com HDPE processados por extrusão e injeção	62

Figura 4.25 - Micro-CT das amostras de CPC com matriz polimérica de HDPE: (a) extrusão CPC com 15 % (m/m) de cortiça; (b) extrusão CPC com 30 % (m/m) de cortiça;(c) injeção CPC com 15 % (m/m) de cortiça;(d) injeção CPC com 30 % (m/m) de cortiça	63
Figura 4.26 - Análise SEM do CPC1: (a) e (b) processo de extrusão; (c) e (d) processo de injeção	64
Figura 4.27 - Análise SEM do CPC3: (a) e (b) processo de extrusão; (c) e (d) processo de injeção	65
Figura 4. 28 - Análise SEM do CPC3: (a) e (b) processo de extrusão; (c) e (d) processo de injeção	66
Figura 4.29 - Análise SEM do CPC9: (a) processo de extrusão; (b) e (c) processo de injeção	67
Figura 4.30 - Gráficos tensão/deformação de CPC com HDPE com variação de agente de acoplamento para (a) 15 % (m/m) de cortiça (b) 30 % (m/m) de cortiça	68
Figura 4.31 - Gráficos tensão/deformação de CPC com PP com variação de agente de acoplamento para (a) 15 % (m/m) de cortiça (b) 30 % (m/m) de cortiça	69
Figura 4.32 - Gráficos tensão/deformação de comparação entre os CPC com HDPE e PP para (a) 15 % (m/m) de cortiça (b) 30 % (m/m) de cortiça	69
Figura 4.33 - Modelo CAD da peça impressa por impressão 3D	71
Figura 4.34 - Evolução da construção da peça em CPC	72
Figura 4.35 - Comparação entre modelo construído em CPC e em Polipropileno	75

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 - Distribuição da área mundial da floresta de sobreiro (Teles, 2000)	4
Quadro 2.2 - Distribuição por distritos, da área florestal de sobreiro em Portugal (Teles, 2000)	4
Quadro 3.1 - Tipos de Materiais Poliméricos e agentes de acoplamento utilizados	24
Quadro 3.2 - Tipos de Cortiça utilizados	25
Quadro 3.3 - Misturas a testar numa primeira fase	26
Quadro 3.4 - Misturas a testar numa segunda fase	26
Quadro 3.5 - Temperaturas utilizadas por zona no processo de extrusão	27
Quadro 3.6 - Características da unidade de fecho da máquina de injeção (Horta, 2016)	28
Quadro 3.7 - Características da unidade de injeção (Horta, 2016)	28
Quadro 3.8 - Parâmetros de processamento do processo de injeção	29
Quadro 3.9 - Parâmetros da máquina de ensaios à tração (Horta, 2016)	34
Quadro 3.10 - Especificações braço robótico Robotplan (Horta, 2016)	37
Quadro 3.11 - Especificações Extrusora Exon 6 (Horta, 2016)	38
Quadro 4.1 - Composição e resultados da massa volúmica do HDPE, cortiça e CPC	39
Quadro 4.2 - Propriedades térmicas das amostras testadas	44
Quadro 4.3 - Propriedades à tração do HDPE e dos compósitos de cortiça e HDPE	45
Quadro 4.4 - Características de solubilidade do PVC	48
Quadro 4.5 - Composição e resultados da massa volúmica do HDPE, PP e CPC	49
Quadro 4.6 - Propriedades térmicas das amostras testadas de PP e CPC com PP	54
Quadro 4.7 - Propriedades térmicas das amostras testadas de HDPE e CPC com HDPE	55
Quadro 4.8 - Grupos Funcionais mais importantes da espectroscopia por infravermelhos	56
Quadro 4.9 - Análise espectros FTIR da cortiça (Şen, 2012)	57
Quadro 4.10 - Correspondência entre os picos do espectro de Polipropileno e os grupos funcionais respetivos (Powder Buck Solids, 2017)	58
Quadro 4.11 - Correspondência entre os picos do espectro de polipropileno e os grupos funcionais respetivos (Krimm, 1955)	59
Quadro 4.12 - Propriedades à tração do HDPE e dos compósitos de cortiça e HDPE	70
Quadro 4.13 - Parâmetros utilizados na impressora 3D	74

SIMBOLOGIA

ΔHm – entalpia de fusão do polímero

ΔHm^0 – entalpia de fusão do polímero 100% cristalino

m – massa

T_c – Temperatura de cristalização

T_m – Temperatura de fusão

T_{max} – Temperatura de degradação química

T_{on} – Temperatura de início de degradação química

V – volume

w – fração massa do polímero

X_c – grau de cristalinidade

ρ - massa volúmica

% (m/m) – percentagem em massa

ABREVIATURAS

- CCD – Charge coupled device/ Dispositivo de carga acoplada
- CPC – Cork Polymer Composites/Compósitos de cortiça e matriz termoplástica
- CDRsp – Centro para o desenvolvimento rápido e sustentável do produto
- DCS – Differential scanning calorimetry/Varredura diferencial de calorimetria
- DTG – Derivative thermo-gravimetric/ Termogravimetria
- ESTG – Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria
- FDM – Fused deposition modeling/Modelação por deposição de fundido
- FFF – Fused filament fabrication/Fabricação por filamento fundido
- FTIR – Fourier-transform infrared spectroscopy/Espectroscopia por infravermelho
- HDF – High density fibreboard/ Chapa de fibra de alta densidade
- HDPE ou PEAD – High density polyethylene/Polietileno de alta densidade
- IPL – Instituto Politécnico de Leiria
- ISEC – Instituto superior de engenharia de Coimbra
- ISO – International Organization for Standardization
- MDF – Medium density fibreboard/ Chapa de fibra de média densidade
- MFI – Melt flow index/Índice de fluidez
- Micro – CT - Micro-computed tomography/Micro-tomografia de raios x
- NFPCs – Nature fibre plastic composites/Compósitos plásticos com fibras naturais
- PE – Polyethylene/Polietileno
- PE-g-MA – Maleic anhydride grafted polyethylene/ Polietileno enxertado com anidrido maleico
- PP – Polypropylene/Polipropileno
- PP-g-MA – Maleic anhydride grafted polypropylene/Polipropileno enxertado com anidrido maleico
- PU – Polyurethane/Poliuretano
- PVC – Polyvinyl chloride/Policloreto de vinila
- SEM – Scanning electron microscope/ Microscopia Eletrónica por varrimento
- STA – Simultaneous thermal analysis/Análise térmica
- TGA – Thermal gravimetric analysis/ Termogravimetria
- WPC – Wood polymer composites/Compósitos de madeira e polímero
- WWF – World Wind Fund for Nature

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A cortiça é a casca do Sobreiro denominada por *Quercus suber* L e é extraída periodicamente, geralmente de cada 9-12 anos, dependendo da região de cultura. O sobreiro oferece a vantagem de ser a única árvore, cuja casca se consegue regenerar depois de extraída, fazendo dela um produto verdadeiramente sustentável. A cortiça é formada por uma colmeia de células microscópicas, preenchidas com um gás semelhante ao ar e revestidas maioritariamente por suberina e lenhina.

O subproduto mais importante do processamento da cortiça é o pó de cortiça, que devido ao seu valor calorífico é utilizado como matéria-prima em processos industriais, sendo o seu valor monetário insignificante. Existem diversos tipos de pós de cortiça que apresentam diferentes características, nomeadamente, o pó de moagem, da granulação ou pré-moagem; o pó de limpeza, sem impurezas; o pó de acabamento das operações de corte e lixamento; e o "pó ardente" que advém da mistura de todos estes pós.

A natureza estética, o toque e o sentimento de conforto promovido pela cortiça também são valorizados em várias aplicações e a sua combinação com outros materiais pode melhorar significativamente a sua performance. A cortiça combinada com polímeros leva a compósitos com propriedades específicas e apresenta um novo campo de aplicações, que contribui para a sustentabilidade do sector florestal. Os compostos de cortiça-polímero (CPC) pretendem combinar as propriedades de engenharia dos termoplásticos com as vantagens exclusivas da cortiça, tais como a sua baixa massa volúmica, impermeabilidade, baixa condutividade térmica, resistência ao fogo, entre outros.

A comunidade científica tem vindo a dar cada vez mais atenção a este tipo de compósitos, sendo que, nos últimos anos tem havido um interesse crescente na utilização destes materiais principalmente como substituto da madeira. A corticeira Amorim, uma das empresas líderes da produção de cortiça a nível mundial, colaborou em conjunto com instituições científicas no lançamento de diversos artigos com vista à combinação da cortiça com polímeros para desenvolvimento de novos materiais. Num desses estudos foram adicionadas diferentes percentagens de polímero termoplástico e cortiça e, ainda, adição de agentes acoplantes de forma a promover a adesão entre os materiais e melhorar as suas propriedades. Os resultados obtidos mostraram o potencial que estes materiais baseados em produtos naturais apresentam, nomeadamente, a melhoria da impermeabilidade, resistência ao fogo, resistência ao impacto e propriedades de isolamento acústico. Apesar de mostrarem características prometedoras ficou comprovado que ainda é necessário melhorias ao nível da rigidez e da resistência, as quais podem ser melhoradas com recurso à adição de outro tipo de agentes acoplantes ou até a combinação de outros polímeros ou fibras naturais.

Numa altura em que as tecnologias aditivas estão em crescimento seria deveras vantajoso a utilização deste tipo de materiais na impressão 3D. As impressoras 3D trabalham essencialmente com PLA e ABS, mas têm sido cada vez mais implementados novos materiais tais como misturas de polímero e filamentos de madeira. Esta tecnologia permitiria que os produtos à base de cortiça se desenvolvessem mais rapidamente do que nunca, diminuiria custos

de produção, seria possível criar protótipos mais facilmente e produzir peças de geometria complexa. Em termos ambientais, também se utilizaria uma tecnologia eficiente a nível energético e permitiria o recurso a novos materiais de forma sustentável. Para além disso a pegada de carbono seria reduzida em comparação com produtos tradicionalmente fabricados.

1.1. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho consistem na realização de várias combinações de matrizes plásticas, nomeadamente de polipropileno (PP) e de polietileno de alta densidade (HDPE) obtidos a partir de fornecedores convencionais, e pós de cortiça obtidos a partir de indústrias de transformação de cortiça, de forma a encontrar uma mistura ótima para impressão 3D. A influência do teor de pós de cortiça e do agente de acoplamento na matriz termoplástica será avaliada através de: FTIR, DSC-TGA, teste de tração, Micro-CT, SEM e medições do ângulo de contato com água.

1.2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho encontra-se estruturado em 6 capítulos, incluído este Capítulo 1, onde é feita a introdução ao trabalho.

O Capítulo 2 consiste numa revisão bibliográfica sobre a cortiça e materiais termoplásticos. Inclui também informação acerca de compósitos de cortiça e termoplástico atualmente existentes no mercado, assim como estudos realizados a estes materiais. Além disso, ainda neste capítulo, é feita uma abordagem geral à impressão 3D em grande escala, e aos tipos de equipamentos utilizados no mercado atualmente.

O Capítulo 3 começa pela caracterização da cortiça e dos materiais poliméricos seguindo-se da preparação dos materiais, métodos de processamento, ensaios e equipamentos utilizados. A elaboração deste capítulo foi principalmente baseada nos trabalhos apresentados por Fernandes *et al.* (2010, 2011, 2014a, 2014b).

No Capítulo 4 faz-se uma descrição detalhada dos resultados obtidos nos ensaios realizados aos materiais em estudo e respetiva discussão. Foram feitos dois conjuntos de ensaios, no primeiro é dado ênfase ao estudo da influência dos resíduos de cortiça nos compósitos de matriz termoplástica. No segundo é destacada a influência do tipo de polímero e variação da concentração do agente de acoplamento neste tipo de compósitos.

O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões retiradas do trabalho desenvolvido.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CORTIÇA

A cortiça é a casca do sobreiro (*Quercus Suber L.*), o que significa que é um tecido vegetal 100% natural. É formada por uma colmeia de células microscópicas preenchidas com um gás semelhante ao ar e revestidas maioritariamente por suberina e lenhina. Na sua composição química identificam-se também outros compostos tais como os taninos, ceróides e polissacáridos.

2.1.1. CONTEXTO HISTÓRICO

A cortiça já é utilizada pelo homem desde há muitas centenas de anos. Diversos povos descobriram o potencial desta matéria-prima proveniente do sobreiro. Uma das primeiras referências ao sobreiro e à cortiça é uma passagem da História Natural de Plínio, em que é mencionada a faculdade que o sobreiro possui para a regeneração da casca retirada. O mesmo Plínio refere que na Grécia apenas os sacerdotes podiam cortar a cortiça, sendo que a mesma era adorada como um símbolo de liberdade e de honra. A cortiça era utilizada para diferentes aplicações do quotidiano e como prova disso é a existência de inúmeros vestígios encontrados em países do Mediterrâneo.

Os antigos egípcios usaram a cortiça para aplicações variadas, desde utensílios náuticos, nas artes da pesca e em aplicações domésticas. Os gregos utilizavam a casca de sobreiro como matéria-prima para as solas das sandálias e como rolhas para recipientes para vinho e azeite.

Mais tarde, a civilização romana continuou a explorar as virtudes da cortiça no calçado, como em palmilhas, mas alargou os horizontes: aplicou-a também como vedante de ânforas para transportar líquidos, utilizou-a para embarcações, cortiços para abelhas e ainda nas próprias casas, para revestir telhados e tetos. Nesse tempo já se evidenciava a aptidão térmica da cortiça, que acabaria por ser comprovada mais tarde pelos monges medievais, que a utilizavam para revestir as paredes dos seus aposentos de forma a se protegerem do frio no inverno e do calor no verão.

A cortiça também foi aplicada nas caravelas portuguesas que partiram à descoberta de novos mundos na era das navegações. Num passado ainda recente, foi também usada em equipamentos militares da II Guerra Mundial.

Apesar da multiplicidade de utilizações, a cortiça tem sido relacionada de forma mais imediata com o vinho. Embora haja alguns registos de ânforas do século III a.C., vedadas com recurso a este material, que continham vinho em bom estado de conservação, a grande revolução na indústria vinícola só ocorreu no século XVII com Dom Pérignon, um monge Francês que ficou célebre pelo seu champanhe. O monge decidiu procurar uma alternativa às rolhas da época (madeira envolta em cânhamo embebido em azeite) que se revelavam pouco vedantes e duvidosas na preservação do vinho. A cortiça foi então encontrada como uma solução viável, resultando no crescimento das indústrias do vinho e da cortiça, que têm evoluído juntas ao longo de centenas de anos. Hoje em dia, a rolha de cortiça protege os melhores vinhos, dos centenários aos mais novos.

Num mundo em que a inovação e a ecologia se aliaram, a cortiça desperta o interesse de cada vez mais sectores, sendo considerado um dos produtos mais antigos em utilização permanente pela Humanidade, continuando a dar vida a novos produtos e aplicações (Meneses, 2014; Teles, 2000; Amorim, 2017a).

2.1.2. ZONA DE PRODUÇÃO


No ano de 2000 o sobral ocupava cerca de 2,2 milhões de hectares a nível mundial distribuindo-se por diversos países (Quadro 2.1).

Quadro 2.1 - Distribuição da área mundial da floresta de sobreiro (Teles, 2000)

País	Área (ha)	%
Portugal	725.000	33
Espanha	510.000	23
Argélia	460.000	21
Itália	225.000	10
Marrocos	198.000	9
Tunísia	60.000	3
França	22.000	1
Total	2.200.000	100

O sobral ocupava cerca de 22% da floresta portuguesa, estando maioritariamente concentrado no sul do país (Quadro 2.2).

Quadro 2.2 - Distribuição por distritos, da área florestal de sobreiro em Portugal (Teles, 2000)



Distrito	Área (ha)	%
Setúbal	134.856	20.2
Évora	130.453	19.5
Santarém	125.454	18.7
Portalegre	105.781	15.8
Beja	100.962	15.1
Faro	26.381	3.9
Castelo Branco	21.299	3.2
Bragança	14.422	2.2
Outros	9.568	1.4
Total	669176	100

2.1.3. EXTRAÇÃO E PROCESSAMENTO

A cortiça é extraída a cada 9-12 anos, dependendo da zona de cultura (Fernandes *et al*, 2010). Cada sobreiro leva cerca de 25 anos até poder ser descortiçado pela primeira vez, e só a partir do terceiro descortiçamento, a cortiça, então denominada «amadia», tem a qualidade exigida para a produção de rolhas. Na primeira e segunda extrações feitas aos sobreiros são retiradas a cortiça “virgem” e cortiça “secundeira” respectivamente. Estes tipos de cortiça, assim como as que são retiradas da base da árvore, resultam em matéria-prima para isolamento, pavimentos e produtos para áreas tão diversas como a construção, a moda, o design, a saúde, a produção de energia ou a indústria aeroespacial.

A extração é feita por profissionais altamente especializados, sempre entre Maio e Agosto, quando a árvore se encontra numa fase mais activa do crescimento e a casca se encontra menos aderente ao tronco, tornando-se mais fácil descortiçá-la como pode ser observado na Figura 2.1. Depois de descortiçado, o tronco do sobreiro apresenta uma cor avermelhada, transformando-se depois em castanho-escuro à medida que as árvores vão regenerando a casca. O sobreiro é a única árvore cuja casca se auto regenera, adquirindo uma textura mais lisa após cada extração.



Figura 2.1 - Prática de descortiçamento (Apcor, 2017a)

O descortiçamento é uma prática artesanal e tradicional, considerada uma arte especializada que requer muita perícia. De cada sobreiro são retirados em média 40 a 60 quilos de cortiça, medidos em arrobas. Com a cortiça retirada de cada sobreiro são feitas cerca de 1400 rolas naturais (Amorim, 2017b; Green Cork, 2017a).

Na produção dita normal, a cortiça diminui acentuadamente em qualidade e espessura nos sobreiros com mais de 150-200 anos, por vezes antes, que se pode considerar como idade limite para a cultura económica do sobreiro. Com este limite de idade são feitas entre 13 a 18 descortiçamentos por árvore (Meneses, 2014).

Processamento da cortiça

- 1) Descortiçamento.
- 2) Colheita da cortiça e corte em forma de pranchas.
- 3) Transporte das pranchas até um estaleiro onde são colocadas a descansar em pilhas durante cerca de 6 meses. Durante esse tempo o teor em humidade uniformiza-se e é reduzida a contaminação microbiana. A cortiça mais recente tem uma cor mais viva e a mais velha tem um tom mais acinzentado.
- 4) Separação da cortiça de acordo com a sua qualidade.
- 5) Transporte até à fábrica onde é fervida em água aquecida a 95°C até estar esterilizada.
- 6) Seguem-se mais alguns dias de descanso.
- 7) Análise da dimensão, da porosidade e da humidade feita por leitura óptica. Nas pranchas com a qualidade pretendida são retiradas as rolas naturais de primeira qualidade. Das

pranchas mais finas retiram-se discos que são usados em rolhas técnicas ou outros materiais.

- 8) Processo manual para retirar peças defeituosas. A cortiça do primeiro e segundo descortiçamento, sem qualidade para a fabricação de rolhas, assim como a que é extraída da base da árvore é triturada e dá origem a outros produtos para áreas tão diversas como a construção, a aeronáutica, a moda e o design.

Na figura 2.2 encontra-se representado um esquema que ilustra as diferentes fases de processamento da cortiça ao longo da sua vida útil.

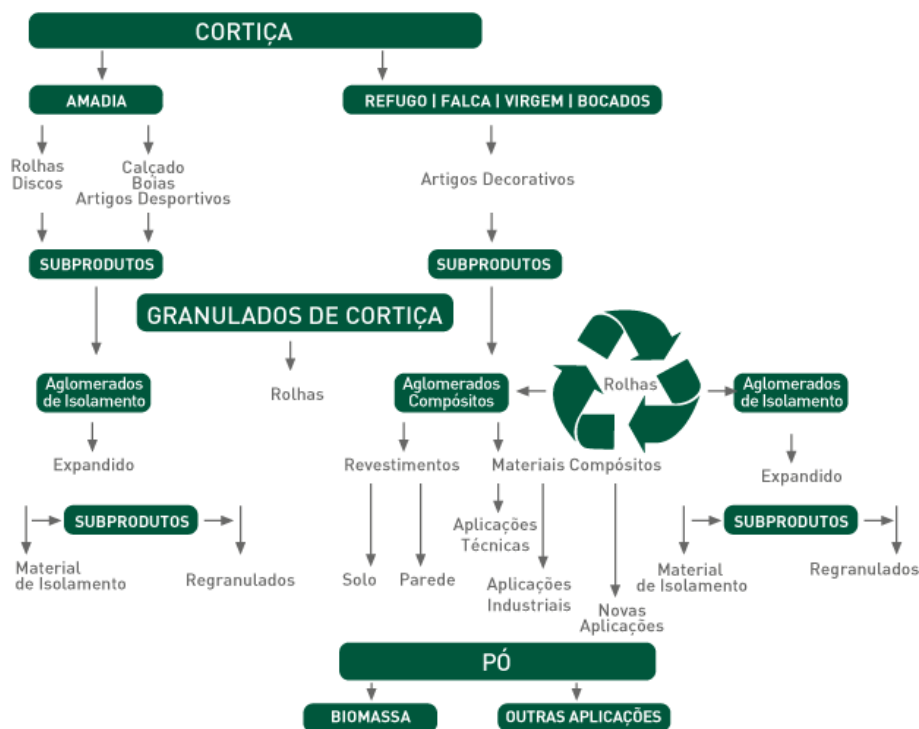


Figura 2.2 - Esquema do processamento da cortiça (Amorim, 2017c)

2.1.4. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

A cortiça é uma matéria-prima 100% natural, 100% reutilizável e 100% reciclável extraída dos sobreiros sem nunca prejudicar o normal desenvolvimento da árvore. Depois de transformada, por exemplo em rolhas, a cortiça pode voltar a entrar no processo produtivo. As rolhas de cortiça podem ser recicladas por trituração. O granulado resultante desse processo pode ser utilizado noutros produtos, como por exemplo, solas de sapatos, painéis de revestimento e boias de pesca. Em termos de propriedades a cortiça é:

- Leve, sendo que cerca de 50% do seu volume é ar, pesando apenas 0,16 gramas por centímetro cúbico, e é capaz de flutuar.
- Totalmente impermeável a líquidos e praticamente impermeável a gases, graças à suberina e cerina presentes na constituição das suas células. A sua resistência à humidade permite-lhe envelhecer sem se deteriorar.

- Pode ser comprimida até cerca de metade da sua largura sem perder qualquer flexibilidade e descomprime recuperando a sua forma inicial e volume assim que deixa de ser pressionada. Dada a sua elasticidade é capaz de se adaptar às variações de temperatura e pressão sem sofrer alterações.
- Excelente isolante térmico e acústico sendo que os 40 milhões de células em cada centímetro cúbico de cortiça funcionam como um autêntico absorvedor de decibéis, tornando-a num excelente isolante de som e vibrações. A sua estrutura molecular permite absorver calor e de o conservar.
- A lenta combustão da cortiça torna-a um retardador natural do fogo e uma espécie de barreira contra os incêndios. A cortiça não faz chama e não liberta gases tóxicos durante a combustão.
- Não absorve o pó e evita o aparecimento de ácaros e, por isso, contribui para a protecção contra alergias.
- Resistente ao desgaste, a cortiça, graças à sua estrutura em favo de mel, é muito menos afetada pelo impacto ou atrito do que outras superfícies duras (Apcor, 2017).

2.1.5. MORFOLOGIA MACROSCÓPICA

Na Figura 2.3 podemos observar o esquema da secção axial do sobreiro cujo revestimento exterior é constituído por cortiça - **Quercus suber L** (Cordeiro, 1998). A casca de cortiça extraída do sobreiro passa por várias selecções e manipulações, e a qualidade da cortiça é cuidadosamente monitorizada desde a sua extração até ao seu processamento. A cortiça é inspeccionada visualmente e seleccionada de forma a garantir a melhor aparência e propriedades, sendo a de melhor qualidade destinada à produção de rolhas. É importante referir que existem distinções entre as diferentes extracções realizadas no que toca à qualidade da cortiça. A cortiça da primeira extração, chamada de “cortiça virgem” é irregular na sua estrutura, espessura e massa volúmica, e tem um aspecto áspero e duro. Pode apenas ser usada para isolamentos, juntas e solas de calçados. A primeira cortiça de reprodução (secundeira), retirada cerca de 9 anos depois, é mais regular do que a virgem mas não tem qualidade suficiente para o fabrico de rolhas. A cortiça de melhor qualidade é a referente à segunda cortiça de reprodução, chamada “Amadia” sendo essencialmente usada na produção de rolhas (Silva *et al*, 2005).

Logo após a extração, o primeiro passo é colocar as pranchas em vapor de água relaxando assim as paredes da célula de cortiça e permitindo o alinhamento das tábuas curvadas. Inicialmente as células de cortiça são enrugadas e encolhidas por isso a cortiça é fervida de forma a ficar mais flexível e de forma a expandir completamente as lenticelas. Depois de ferver, o gás interior nas células entra em expansão para criar uma estrutura celular muito apertada e uniforme. Depois de cozida e expandida, e com uma percentagem de humidade a rondar os 20%, está pronta para ser processada. Os vinicultores são muito exigentes no que toca a qualidade da cortiça, sendo a maior parte da triagem feita à mão de acordo com a qualidade, espessura e tamanho da cortiça. Esta deve ter o menor número de defeitos e ser consistente em termos de cor, textura e espessura (Silva *et al*, 2005).

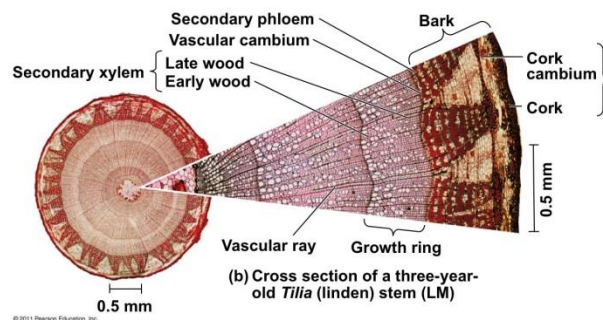


Figura 2.3 - Representação esquemática da secção axial do sobreiro

2.1.6. MORFOLOGIA MICROSCÓPICA

Robert Hooke, um cientista experimental inglês do século XVII e uma das figuras chave da revolução científica, foi o primeiro a examinar a cortiça através de um microscópio e a revelar a sua estrutura celular. A cortiça foi observada por microscopia electrónica por varrimento (SEM) pela primeira vez em 1987. A cortiça pode ser descrita como um tecido homogéneo de células de paredes finas, dispostas regularmente sem espaço intercelular tal como representado na Figura 2.4 a). A cortiça revela uma estrutura alveolar, muito semelhante ao de um favo de mel, sem espaços vazios entre as células contíguas. Como a paredes laterais da célula (paralelas à direcção radial) são orientadas aleatoriamente, a cortiça pode ser considerada um material isotrópico transversal e implica que todas as direcções perpendiculares à direcção radial (direcções axial e tangencial) são equivalentes (Figura 2.4 (b)). As células podem ser descritas como prismas rectangulares com um arranjo paralelo à direcção da árvore. Os alvéolos são dispostos compactamente e suas dimensões são tão pequenas que o número de células pode variar significativamente de cortiça para cortiça (Silva *et al*, 2005, Meneses, 2014).

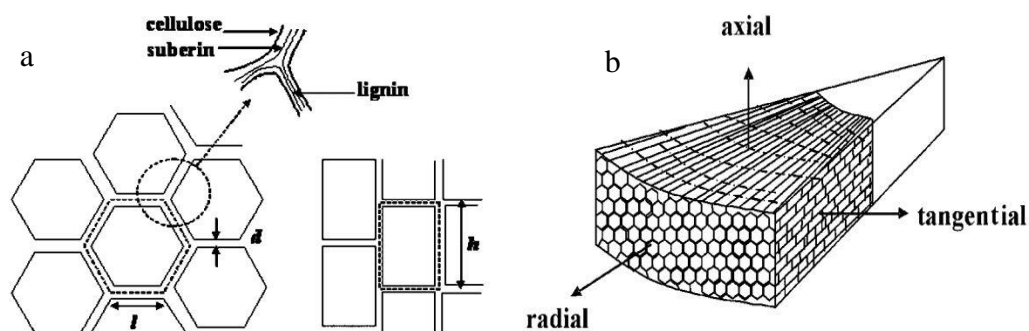


Figura 2.4 - Representação esquemática das (a) células de cortiça e da (b) disposição celular (Silva *et al*, 2005)

2.1.7. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A constituição química da cortiça tem sido amplamente estudada e depende de fatores como origem geográfica, clima, solo, origem genética, as dimensões da árvore, a idade e as condições

de crescimento. A cortiça possui propriedades peculiares tais como elasticidade e baixa permeabilidade. Estas resultam, pelo menos parcialmente, da sua composição química específica. A estrutura celular da parede de cortiça consiste numa parede fina constituída por lenhina (parede primária interna), uma parede secundária composta por alternância entre suberina e cera e uma parede terciária fina de polissacarídeos. Também é importante referir que existem diferenças na composição associadas à formação da cortiça. A cortiça virgem por exemplo contém, em média, mais suberina e também tem um conteúdo extraível mais elevado (mais ceras e gorduras). A diminuição do conteúdo de suberina e cera na cortiça pode estar relacionada com uma diminuição da parede secundária. (Silva *et al*, 2005).

É difícil fazer uma análise quantitativa dos constituintes da cortiça pois variam de autor para autor, por vezes com variações acentuadas. Também não é fácil fazer um balanço exacto devido à dificuldade em extrair os seus constituintes e isolá-los no estado puro. Sendo assim, apresenta-se uma proposta da sua composição estabelecida por Teles (2000).

Composição química da cortiça

- suberina (45%) - principal componente das paredes das células, responsável pela elasticidade da cortiça;
- lenhina (27%) - composto isolante;
- polissacáridos (12%) - componentes das paredes das células que ajudam a definir a textura da cortiça;
- taninos (6%) - compostos polifenólicos responsáveis pela cor;
- ceróides (5%) - compostos hidrofóbicos que asseguram a impermeabilidade da cortiça.

2.1.8. APLICAÇÕES

Existem diversas aplicações no mercado que utilizam cortiça, nomeadamente aplicações ao nível da construção, onde é encontrada em pavimentos e subpavimentos, resultando em produtos de elevada performance na redução do ruído. Além disso, apresentam uma durabilidade ilimitada, mantendo o mesmo desempenho ao longo de toda a vida útil do produto. A cortiça desempenha também um papel importante no sector das grandes infraestruturas tais como pontes, aquedutos e aeroportos, onde é necessário assegurar que a amplitude térmica não afecta a estabilidade do betão. Presentes em países com grandes variações de temperatura, as juntas de cortiça aglomerada conferem ao betão a capacidade de acompanhar a contração e a dilatação ao longo do tempo. Na Figura 2.5 podemos observar algumas dessas infraestruturas e pavimentos.

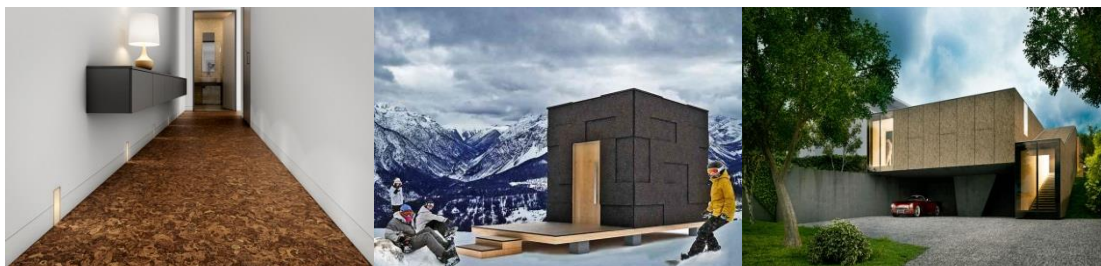


Figura 2.5 - Exemplos de infraestruturas construídas com componentes em cortiça

Dadas as características únicas dos compósitos de cortiça e a excelente relação de peso versus performance técnica que evidenciam, os materiais de isolamento para escudos térmicos, comercializados sob a marca TPS (Thermal Protection Systems), desempenham um importante papel no êxito do lançamento e funcionamento de todos os veículos espaciais, tripulados ou não tripulados. Assiste-se neste momento a um “renascimento” da cortiça, a uma nova percepção das suas potencialidades e uma incorporação progressiva deste recurso natural numa grande variedade de produtos de design, com um grande sucesso na indústria do calçado, constatável pela quantidade de consagrados estilistas que utilizam cortiça nas suas colecções de sapatos. Do mais simples e utilitário objecto ao mais sofisticado acessório de moda e decoração, a cortiça é facilmente encontrada em jóias, mobiliário, artigos de decoração e vestuário (Figura 2.6).



Figura 2.6 - Exemplos de artigos diversos e soluções aeroespaciais com cortiça

As combinações da cortiça com novos materiais, acrescentando conceitos inovadores de design, tornam-na uma opção diferenciadora. A produção de compósitos de cortiça para aplicação em painéis de madeira, por exemplo, são soluções que evidenciam óptimo desempenho ao nível do isolamento térmico e acústico. Estas soluções podem tanto estar presentes numa habitação (pavimentos, telhados, paredes, portas ou janelas) como em meios de transporte (autocarros, aviões, comboios, camiões ou barcos). O crescente interesse na matéria-prima cortiça e as potencialidades que advêm da sua junção com outros materiais, formando novos compósitos, têm-se materializado no desenvolvimento de novos negócios e no aparecimento de novas aplicações. Assim, num mundo cada vez mais preocupado com o Ambiente e com os efeitos nocivos da indústria, a cortiça surge como o substituto sustentável para os materiais sintéticos, em diversas aplicações como sejam Desporto, Lazer, Construção, Energia e Aeronáutica, entre muitas outras (Amorim, 2017c).

2.1.9. CONTEXTO SOCIOECONÓMICO

As florestas de sobreiros também denominados montados são muito importantes em termos ambientais, sociais e económicos e principalmente determinantes nos países do Mediterrâneo. Estas florestas têm uma ecologia única e frágil que constitui um habitat para espécies raras ou em vias de extinção. São consideradas como um dos 35 ecossistemas mundiais mais importantes para a conservação da biodiversidade, equiparados a zonas protegidas tais como a Savana Africana ou a Amazónia.

Os montados protegem contra a erosão e a conseqüente desertificação, são uma barreira anti-incêndios, devido à fraca combustão da cortiça, e assumem um papel relevante na regulação do

ciclo hidrológico. Os montados são também fundamentais no que respeita ao ar que respiramos, porque fixam dióxido de carbono em vez de este ser libertado para a atmosfera. As florestas de sobreiros retêm acerca de 14 milhões de toneladas de CO₂, o que se traduz numa redução bastante significativa dos gases com efeito de estufa, a principal origem das alterações climáticas. Outra das suas características é o facto de os sobreiros aumentarem a capacidade de retenção destes gases durante o processo de regeneração natural, que sucede ao descortiçamento - um sobreiro descortiado fixa, em média, cinco vezes mais CO₂. Pelo facto de nenhuma árvore ser abatida durante o processo de extração da cortiça, os montados são exemplos do equilíbrio entre a conservação do meio ambiente e o desenvolvimento sustentável.

A cultura do sobreiro é considerada o trabalho agrícola mais bem pago do mundo e gera milhares de postos de trabalho podendo num futuro próximo constituir uma base económica sustentável. A WWF (World Wild Fund for Nature) emitiu um estudo em que mostra que mais de cem mil pessoas no sul da Europa e no norte de África dependem destas florestas. Em Portugal, onde existe a maior área de montado do mundo, dependem dessa economia cerca de 700 empresas; cerca de dez mil postos de trabalho fabril; 6500 postos de trabalho na extração florestal e milhares de postos de trabalho relacionados com a actividade, desde restauração, turismo, etc.

A cortiça transformada (cerca de 70% em rolhas) destina-se maioritariamente à exportação (90%), representando 2,2% do total das exportações portuguesas.

O sobreiro devido ao seu papel tão importante foi consagrado no final de 2011, por unanimidade da Assembleia da República, a Árvore Nacional de Portugal e está protegido por lei desde o século XIII (Amorim, 2017d).

2.1.10. RECICLAGEM

Actualmente, já é possível identificar e escolher os produtos que apoiam uma gestão florestal responsável e sustentável. Alguns países como Portugal têm levado a cabo projectos para a reciclagem de rolhas de cortiça, que é o produto mais comum feito com este material. A intenção destes projectos é consciencializar as populações locais para aproveitar e conservar este recurso.

A reciclagem das rolhas é realizada através de uma triagem para verificar a sua qualidade e também retirar alguns contaminantes. De seguida as rolhas são trituradas de forma a integrar processos que utilizem cortiça granulada. Quando se dá o caso dos granulados estarem muitos marcados devido à presença de contaminantes têm de passar por um processo de tratamento e desinfecção. Apesar de não ser possível o aproveitamento de rolhas de cortiça para vinhos existem muitas outras aplicações alternativas possíveis, desde quadros de afixação, marcadores, bases para copos, pavimentos, revestimentos, componentes para a indústria automóvel, material de isolamento, entre muitos outros (Green Cork, 2017b).

Em Portugal é de salientar os projectos “Green Cork” que passam pela reciclagem das rolhas de cortiça para inúmeros fins como pode ser observado na Figura 2.7, e também o programa “Floresta Comum”, que visa a plantação de árvores da floresta autóctone portuguesa, entre elas o sobreiro.

Entre Saúde, música, arte, brinquedos, energia, ambiente são diversas as áreas onde a cortiça também pode ser encontrada e explorada.



Figura 2.7 - Objetos reciclados feitos de cortiça

2.2. MATERIAIS POLIMÉRICOS

O termo Polímero é utilizado para designar compostos químicos resultantes de reacções químicas de polimerização. O termo *Polymero* vem do grego *poly* para muitos e *mero* para partes e refere-se a uma molécula cuja estrutura é constituída por múltiplas unidades repetidas, a partir das quais se origina uma macromolécula. Os polímeros podem ser divididos em duas classes.

- Os **polímeros naturais** são aqueles presentes nos organismos animais e vegetais e que já são usados há milhares de anos pelo ser humano. Exemplos de polímeros naturais são a celulose, o âmbar, a lã, a seda e a borracha natural;
- Os **polímeros sintéticos** são polímeros criados pelo homem e começaram a ser produzidos em laboratório com o objectivo de imitar os polímeros naturais.

Os polímeros sintéticos podem por sua vez ser divididos em três classes distintas, os termoplásticos, os elastómeros e os termoendurecíveis (Figura 2.8).

- Os **termoplásticos** são plásticos que podem ser conformados com o aquecimento e ao arrefecer mantêm a forma da conformação. Este tipo de materiais pode ser aquecido e arrefecido diversas vezes sem perda significativa das propriedades;
- Os **termoendurecíveis** são plásticos que são conformados numa determinada formas e de seguida são curados. Uma das desvantagens deste tipo de materiais em relação aos termoplásticos é o facto de depois de conformados não poderem voltar a forma original;
- Os **elastómeros ou borrachas** são plásticos cujas dimensões podem variar bastante quando submetidos a tensões mecânicas e que quando aliviados das tensões voltam praticamente às dimensões iniciais (Pinto, 2012).

Neste trabalho será dado ênfase aos termoplásticos uma vez que serão estes os utilizados no âmbito das misturas.

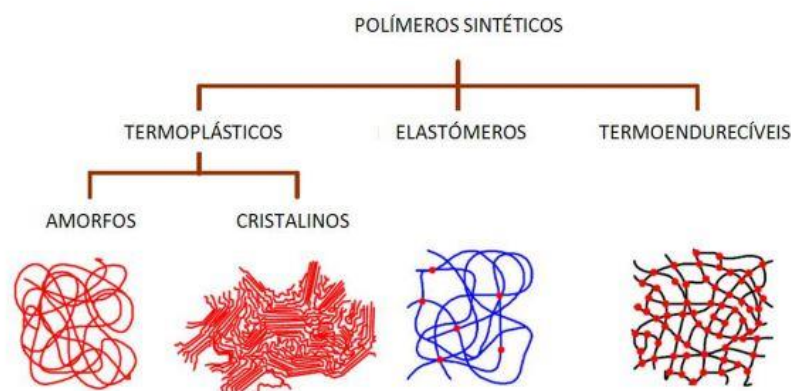


Figura 2.8 - Classificação dos polímeros sintéticos de acordo com a sua estrutura molecular (Pinto, 2012)

2.2.1. POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

Os termoplásticos podem ser classificados com base em diversos critérios: grau de cristalinidade, método de polimerização e custo. É frequente classificar os termoplásticos em materiais de baixo custo e elevado consumo (termoplásticos comerciais) e os de elevado custo e baixo consumo (plásticos de engenharia). Por sua vez, é frequente agrupar os termoplásticos comerciais em três grandes grupos: poliolefinas, plásticos estirénicos e plásticos de cloreto de vinilo. Grande parte dos termoplásticos consumidos no mundo pertence ao grupo das poliolefinas, nomeadamente o polietileno e o polipropileno (Para, 2014). Neste trabalho iremos estudar alguns desses materiais ao nível estrutural:

Polipropileno (PP)

O polipropileno é um termoplástico semi-cristalino, de baixo custo e fácil de processar. Apesar de ser um material de uso comum também é bastante utilizado em aplicações de engenharia. O PP tem uma excelente resistência química a solventes químicos, é fácil de colorar, tem uma boa resistência ao impacto, tem baixa absorção de humidade e não é tóxico. Além disso, o PP é bastante utilizado na Indústria para combinação com partículas inorgânicas ou fibras de forma a melhorar as suas propriedades mecânicas e reduzir custos. É utilizado em diversas aplicações, como mobiliário de jardim, peças para a indústria automóvel, embalagens alimentares e diversos utensílios domésticos, como representado na Figura 2.9. Além disso o Polipropileno pode ser dividido em três grupos principais:

- O **PP homopolímero** é o material de base de todos os tipos de PP e é um dos tipos de PP mais utilizados. Tem uma elevada rigidez e a resistência à temperatura mais elevada de entre os plásticos de uso comum, permitindo aplicações em contínuo com temperaturas acima dos 100 °C. Apresenta uma contração elevada, como todos os plásticos semi-cristalinos, o que diminui a sua estabilidade dimensional, mas a sua principal limitação é a baixa resistência ao impacto a temperaturas negativas;
- O **PP copolímero** é utilizado para aplicações em que se exige uma elevada rigidez, e em que a resistência ao impacto a baixa temperatura seja um requisito essencial. Ao

contrário do que acontece com os materiais amorfos, nos materiais semi-cristalinos, nomeadamente nos polipropilenos, a temperatura mínima de utilização pode ser um requisito importante, uma vez que estes materiais podem tornar-se frágeis a temperaturas baixas;

- O **PP copolímero *random*** é obtido através da co-polimerização com etileno dificultando a cristalização do material, conseguindo-se deste modo aumentar não só a resistência ao impacto, mas também a transparência e o brilho dos produtos. É um material muito utilizado em diversos tipos de embalagem (Poliversal, 2017).



Figura 2.9 - Exemplos de objetos feitos de polipropileno

Polietileno (PE)

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Em condições normais, os polímeros etilénicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contacto com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua massa volúmica e pelo tipo de processo usado na sua fabricação. Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização existem alguns tipos de polietileno que podem ser produzidos, dois dos quais bastante comuns, são:

- **Polietileno de alta densidade (HDPE)**

O HDPE é altamente cristalino podendo alcançar valores de cristalinidade de cerca de 90%. O HDPE é mais resistente do que o Polietileno comum, exhibe baixa reatividade química, não é solúvel, é resistente a ácidos, bases, álcool e óleos vegetais. Além disso é resistente ao calor e ao impacto. É um material bastante utilizado para embalagens de alimentos e embalagens de produtos de limpeza (Figura 2.10). É também usado para fazer acessórios para canos, bandejas e dobradiças. Tem como desvantagens a pouca resistência à radiação ultravioleta e não ser biodegradável (Coutinho *et al.*,2003).



Figura 2.10 - Exemplos de produtos feitos em Polietileno de alta densidade

2.3. COMPÓSITOS DE POLÍMERO E CORTIÇA

Os compósitos são produtos de fabricação, compostos por dois ou mais materiais diferentes (Figura 2.11). A mistura de dois materiais diferentes pode resultar em materiais mais resistentes, leves e versáteis. Os diferentes componentes da mistura retêm a sua identidade no compósito e mantêm a sua estrutura e propriedades (RSC, 2017).

As fases dos compósitos são chamadas de matriz, que pode ser cerâmica, polimérica e metálica, e por um reforço que consiste geralmente em fibras ou partículas que servem como carga ou seja fornecem resistência ao material. As matrizes poliméricas têm como função suportar as fibras ou partículas, absorver as deformações e conferir resistência quando à compressão aumentando a tenacidade, o que os torna versáteis numa vasta gama de aplicações (Horta, 2016).

Hoje em dia os materiais compósitos são utilizados para muitos fins industriais, serviços militares, infra-estruturas e aplicações aeroespaciais. A durabilidade de qualquer material é determinada pela sua capacidade de resistência a efeitos adversos nomeadamente radiação ultravioleta, temperatura máxima, exposição a produtos químicos agressivos e ciclos de fadiga. A maioria dos materiais compósitos tem boa durabilidade, são resistentes à água, termicamente estáveis e resistentes à corrosão (Horta, 2016).

Nos últimos anos têm havido um crescente desenvolvimento de materiais compósitos utilizando fibras vegetais com plásticos. Este tipo de materiais tem vindo a ser cada vez mais explorado pela comunidade académica e científica devido à sua versatilidade e durabilidade. Os materiais mais utilizados, como matriz na produção de compósitos termoplásticos, são o polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade e polipropileno. A interação matriz-fibra pode ser melhorada com a adição de agentes de acoplamento (Horta, 2016).

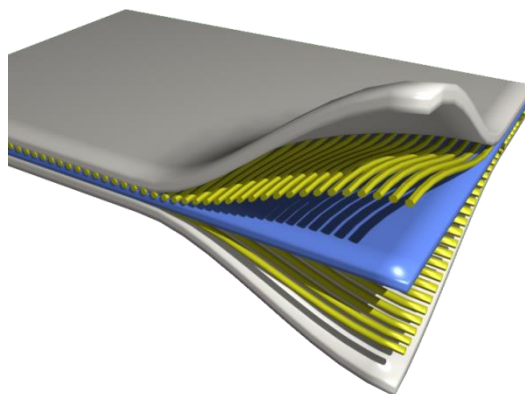


Figura 2.11 - Estrutura macroscópica de um tipo de material compósito (Wikipédia, 2017)

2.3.1. COMPÓSITOS DE POLÍMEROS CORTIÇA EXISTENTES

Cortiça para contraplacados e agregados em “sandwich”

As estruturas “sandwich” apresentam como principal vantagem a elevada relação resistência/peso. A sua estrutura é composta por uma ou mais camadas internas, com baixa massa volúmica e espessura considerável, denominado núcleo. Por sua vez, o mesmo é envolvido por uma ou mais camadas finas exteriores de material de elevada resistência, denominadas faces como podemos visualizar na Figura 2.12. Alguns consideram que os materiais de núcleo actuais, de agregados em camadas, têm baixa liberdade estrutural e podem comprometer danos a nível ambiental. Os resultados existentes comprovam que a cortiça pode competir com outros materiais de núcleo, por exemplo, materiais à base de madeira ou outros materiais de núcleo de plástico, em aplicações diversas, incluindo aeronáuticas e aeroespaciais (Gil, 2015; Meneses, 2014).



Figura 2.12 - Agregado em cortiça



Cortiça para materiais com características de amortecimento

Os aglomerados de cortiça e os compósitos de borracha de cortiça disponíveis no mercado podem revelar-se a solução para um material que alia características de baixa massa volúmica e isolamento térmico e acústico, com capacidade de amortecimento (Figura 2.13) (Silva *et al*, 2005; Gil, 2015).

Figura 2.13 - Compósito em cortiça com características de amortecimento (PneumaticPlus, 2017)

Materiais absorventes baseados em cortiça

A cortiça utiliza um mecanismo de absorção que é caracterizado pela sucção capilar do óleo pelas suas células. O ângulo de contacto do óleo com a estrutura celular propicia uma maior absorção por parte deste material. O óleo absorvido fica à superfície da célula, sem a penetrar. Em casos de derrames em solução aquosa ou em ambiente marítimo, a cortiça, mesmo que saturada flutua, isto devido ao ar que se encontra no seu interior que permanece inalterável. Um dos percussores dessa ideia é a empresa Corksorb que utiliza uma cortiça pré-seleccionada e tratada termicamente (sem aditivos) que permite obter um bom desempenho na absorção de hidrocarbonetos, óleos e compostos orgânicos (Gil, 2015).



Figura 2.14 –
Corksorb (CorkSorb, 2017)



Figura 2.15 - Cork
polimer composites (CPC)

Compósitos de plástico e cortiça (CPC)

Com a tendência crescente na utilização de materiais de origem vegetal como material de adição em compósitos plásticos surgiram os chamados compostos de polímeros de cortiça (CPC) (Figura 2.15). Este tipo de material oferece aos projectistas e designers de interiores novas oportunidades de aplicação sendo possível a fabricação de quase qualquer geometria através da ligação entre as partículas de cortiça e plástico. Os CPC são totalmente recicláveis e, assim, ajudam a conservar os recursos naturais de cortiça. Dependendo da aplicação, as qualidades materiais específicas podem ser determinadas pela proporção de polímeros - variando de rígida a altamente flexível. Não é necessário um agente amaciador no processo. O alto nível de permeabilidade ao vapor de água e as excelentes propriedades de absorção de ruído e vibração tornam este material ideal para uma variedade de artigos desportivos e produtos ortopédicos. As qualidades de isolamento térmico também são particularmente interessantes para a indústria da construção (Gil, 2015).

Filamento de Cortiça e PLA para impressão 3D

Já existe no mercado um filamento de cortiça e PLA produzido pela ColorFabb (Figura 2.16). O CorkFill, como é designado, é composto por uma combinação de partículas de cortiça com PLA numa parceria entre uma empresa alemã e uma empresa holandesa especializada em filamentos WoodFill e BambooFill. O CorkFill imprime a temperaturas entre 210 ° e 230 ° C a velocidades entre 40 e 60 mm / s e está disponível em bobinas de 1,75 e 2,85 mm de 650 g (Color Fabb, 2017).



Figura 2.16 - Impressão 3D
cortiça (Color Fabb, 2017)

2.3.2. ESTUDOS DE COMPÓSITOS DE CORTIÇA COM POLÍMERO

No presente já existem diversos estudos que sustentam a utilização de compósitos de cortiça para aplicação em diversas áreas do mercado. Desde há uns anos para cá os compósitos de fibras naturais e matrizes termoplásticas têm sido cada vez mais utilizados, principalmente os WPC (Wood Polymer Composites), que utilizam a madeira como fibra natural. Os WPC são um subconjunto de uma categoria maior de materiais denominados compostos plásticos de fibras naturais (NFPCs), que não têm necessariamente de ter como cargas de fibras constituintes à base de celulose. Podem utilizar fibras de polpa, cascas de amendoim, bambu, palha, entre outros (Horta, 2016). Daí para a frente houve um crescimento do interesse em estudar diversos outros materiais de origem natural em junção com matrizes sintéticas, um dos quais a cortiça. O estudo da aplicação de cortiça como carga em compósitos de origem sintética tem sido levado a cabo por diversos investigadores de universidades Portuguesas em parceria com empresas da área, nomeadamente o grupo Amorim. Assim, existem diversos artigos lançados em anos recentes com o propósito de estudar esta junção de materiais:

- *Efeito provocado por tratamentos de superfície a compósitos de cortiça* (Abdallah *et al.*, 2009).
 - Este artigo explora a possibilidade de usar a cortiça como reforço em matriz de Polipropileno. Estuda a influência da adição de cortiça e formas de melhorar a compatibilidade com o polímero. É demonstrado que a melhor interação entre a cortiça e o polímero é realizada com a modificação química da mistura com silano.

- *Compósitos de cortiça com matrizes poliméricas* (Fernandes *et al.*, 2010, 2011, 2014b)
 - No artigo lançado em 2010, Fernandes estuda a adição de 50 % (m/m) de cortiça (com diferentes origens) a matrizes termoplásticas de Polietileno e de Polipropileno. Neste trabalho também se faz referência à adição de agentes acoplantes de forma a melhorar a afinidade entre as fases, chegando-se à conclusão que a adição de 2 % (m/m) de agente de acoplamento à mistura melhora significativamente as propriedades mecânicas do material. Em termos morfológicos houve uma boa dispersão da cortiça e boa adesão entre as fases. As propriedades térmicas mostram um efeito nucleante por parte da cortiça no compósito (Fernandes *et al.*, 2010);
 - Em 2011 é lançado outro artigo no qual é estudada a mesma mistura considerada no artigo anterior. Neste caso houve um estudo mais aprofundado das propriedades dos compósitos, além de uma comparação com outros produtos compósitos existentes no mercado, nomeadamente o MDF e o HDF. Foi mostrado que os CPC têm uma melhor estabilidade dimensional, mais baixa absorção de água e melhores propriedades acústicas do que o MDF e o HDF. Por outro lado, mostrou ter menor resistência mecânica. Também se concluiu que os CPC se mostram bons candidatos para a aplicação em pavimentos e construção (Fernandes *et al.*, 2011);
 - No caso do artigo lançado em 2014 é dado ênfase à mistura de cortiça com matriz de HDPE. Para melhorar a adesão entre as fases é adicionado um agente

iniciador, assim como Suberina e Lenhina (compostos químicos da cortiça) de forma isolada, e posteriormente comparada com os compósitos com adição de PE-g-MA. Os compósitos com adição de PE-g-MA apresentaram melhores propriedades mecânicas e menor molhabilidade. A Suberina funcionou como plasticizante com benefícios antioxidantes e a lenhina funcionou como agente de acoplamento promovendo maior resistência à tração. O aumento acentuado de Lenhina não melhorou as propriedades mecânicas mas aumentou a estabilidade térmica (Fernandes *et al.*, 2014b);

- *Comportamento reológico e cinética na cristalização não isotérmica de compósitos de cortiça e plástico pelo processo de injeção* (Silva *et al.*, 2015, 2016);
 - No artigo lançado em 2015 é efetuado um estudo dos CPC compostos por três tipos diferentes de granulometrias. Os CPC são processados através da injeção e estudados posteriormente em termos reológicos. É analisado o efeito das granulometrias, da temperatura e do agente de acoplamento. A incorporação da cortiça aumentou a viscosidade em comparação com o polímero puro. Por outro lado o agente de acoplamento resultou numa diminuição da viscosidade. No geral a cortiça foi considerada como um material apto para o processamento por injeção (Silva *et al.*, 2015).
 - Em 2016 Silva lançou um artigo que considerava o comportamento de cristalização dos CPC com adição de 15 % (m/m) de cortiça utilizando diferentes raios de arrefecimento. O efeito do agente de acoplamento (PP-g-MA) também foi analisado. Os resultados mostraram que a cortiça atua como agente nucleante durante a cristalização enquanto o agente de acoplamento diminui a taxa de cristalização (Silva *et al.*, 2016).

Apesar de podermos considerar estes os estudos mais importantes considerando os compósitos de cortiça e plástico, existem diversos outros estudos que apesar de não se referirem propriamente a este tipo de compósitos em específico, envolvem o estudo de fibras naturais, e assim sendo, também devem ser levados em conta em desenvolvimentos futuros nesta área em particular, tal como os apresentados por Krehula (Krehula *et al.*, 2015) e Klyosov (Klyosov, 2007) acerca das propriedades dos compósitos com adição de fibras de madeira.

2.4. AGENTES DE ACOPLAMENTO

Os agentes de acoplamento e aditivos têm como principal função garantir a adesão e afinidade entre os termoplásticos e as fibras vegetais através de alterações químicas, reagindo com a superfície das fibras e com a matriz polimérica. A principal desvantagem do uso de fibras naturais em junção com polielefinas são a sua hidrofília, devido à alta concentração de grupos hidroxílicos de superfície, o que leva a uma fraca adesão entre as fases nos materiais compósitos (Horta, 2016).

Normalmente os agentes de acoplamento são adicionados em pequenas quantidades nas misturas, normalmente entre 1-5 w%, e para que exista uma boa adesão é necessário que exista

um grau adequado de humidade na superfície do material. Os agentes de acoplamento mais utilizados contêm dois domínios funcionais: um poliolefina, tipicamente polietileno de alta densidade ou polipropileno, e anidrido maleico, que é capaz de interagir fortemente com a fibra à temperatura de extrusão, ao nível covalente, via hidrogénio, ou iónico. Em termos de armazenamento é aconselhado manter o material num ambiente com níveis de humidade baixos, uma vez que o agente pode reagir com a humidade presente no ar e formar ácidos, os quais podem comprometer a reacção química do material aquando da mistura realizada (Fernandes, 2013). Uma representação esquemática da reacção entre a superfície do material lignocelulósico e o agente de acoplamento é proporcionada na Figura 2.17.

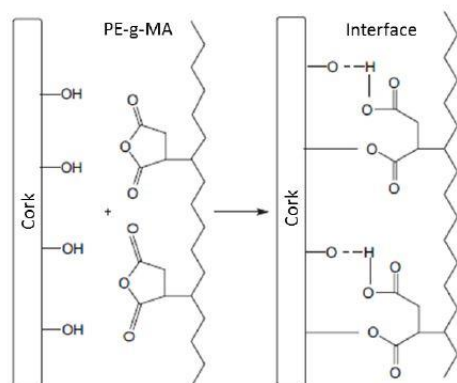


Figura 2.17 - Representação da reacção entre a superfície da cortiça e o PE-g-MA (Fernandes, 2013)

2.5. IMPRESSÃO 3D

Hoje em dia devido aos grandes avanços na Tecnologia existe a possibilidade de criação de objetos reais 3D a partir de modelos virtuais criados em computador. Os modelos criados podem ter quase qualquer forma e geometria e são obtidos através de equipamentos próprios para este tipo de aplicações denominados por Impressoras 3D. A criação do objecto 3D é obtida utilizando processos aditivos sendo o processo aditivo um processo no qual o objeto é obtido através da criação de camadas sucessivas de material até que todo o objeto esteja construído como esquematizado na Figura 2.18 (Pandey, 2015).

Devido às capacidades revolucionárias deste tipo de tecnologia tem havido o interesse de diversas empresas em apostar neste tipo de processos. Um exemplo disso aconteceu recentemente quando empresas como a Microsoft e a Google mostraram interesse na adaptação do seu hardware para executar a digitalização 3D, sendo um grande exemplo o Kinect da Microsoft (Landoni, 2015; Langley and Peckham, 2016). Este é um sinal claro de que futuros dispositivos portáteis como smartphones vão ter integrados scanners 3D. A digitalização de objetos reais em modelos 3D pode vir a tornar-se tão fácil como tirar uma fotografia. Os preços dos scanners 3D variam dependendo das aplicações e podem ir de equipamentos muito caros utilizados para fins industriais profissionais a dispositivos mais baratos com algumas limitações mas que estão disponíveis para que qualquer pessoa possa ter em casa.



Figura 2.18 - Etapas do processo de impressão 3D

2.5.1. FDM (FUSION DEPOSITION MODELING)

O FDM é uma tecnologia de fabricação aditiva usada para modelagem, prototipagem e aplicações de produção industrial. Na Figura 2.19 podemos observar um esquema do processo utilizado por diversas máquinas que utilizam este tipo de tecnologia. As máquinas FDM criam sólida camada a camada através de um software específico, normalmente fornecido com as impressoras, que “fatiam” os modelos criados ao nível tridimensional. O material de fabrico é usado sob a forma de filamentos cilíndricos, com espessura normalmente entre 1,5 e 2 milímetros. Os materiais plásticos são armazenados em bobines e alimentados mecanicamente para a cabeça de extrusão. As cabeças de extrusão funcionam como funis na medida em que diminuem a espessura dos filamentos para valores abaixo de 1 mm. Os filamentos são aquecidos no ejetor. Podem ser usadas mais do que uma cabeça de extrusão para aumentar a velocidade de fabrico do sólido e/ou para trabalhar com filamentos de diferentes cores, permitindo a impressão de sólidos coloridos. As cabeças movimentam-se sob dois eixos e depositam a matéria-prima sobre a base de suporte. A máquina desenha cada uma das camadas, que na verdade consistem em impressões bidimensionais de material. Após o fabrico de cada camada a base onde assenta o sólido desce exactamente na mesma medida da espessura da camada sendo deste modo possível adicionar mais uma camada. O processo repete-se até que todo o sólido seja fabricado (Horta, 2016).

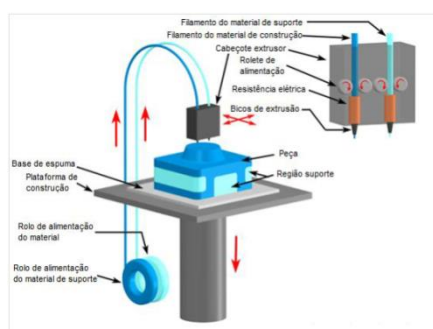


Figura 2.19 - Esquema do processo FDM (CustomePart, 2017)

Processos de impressão 3D em grande escala (FDM em grande escala)

Os processos de fabrico em grande escala ou de grandes dimensões têm vindo a aparecer nos últimos anos, através da necessidade de produção de protótipos e produtos de grandes dimensões. Os equipamentos que utilizam este processo permitem o desenvolvimento de peças de uma só vez, facilitando o processo de produção e permitindo reduzir tempos de produção e montagem dos equipamentos (Horta 2016).

2.5.2. EQUIPAMENTOS

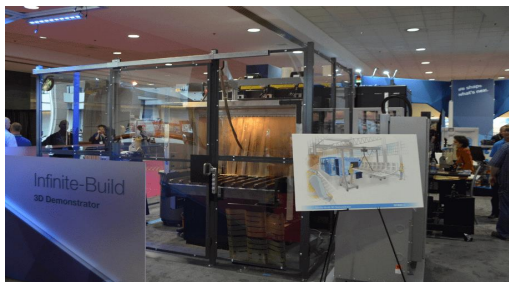


Figura 2.20 - Stratasys Infinite Build Demonstrator (Locker, 2017)

Equipamento: Stratasys Infinite Build Demonstrator

Companhia: Stratasys

Processo: FDM

Tamanho de impressão: Infinito (Teóricamente)

Descrição: O Stratasys Infinite-Build utiliza uma abordagem completamente diferente para a construção de peças imprimindo lateralmente, ao contrário das impressoras tradicionais. Teoricamente, as peças podem ser impressas com um comprimento infinito. O Infinite Build Demonstrator utiliza materiais plásticos em forma de grânulos (Locker, 2017).

Equipamento: WASP Big Delta 12m

Companhia: WASP

Processo: FDM

Tamanho de impressão: 6m (diâmetro) x 12m (eixo z)

Descrição: Consiste numa impressora 3D economicamente sustentável que pode construir casas em locais de necessidade, usando solo e quantidades mínimas de energia. As impressoras WASP são especialmente desenvolvidas para imprimir materiais de argila. Esta impressora está actualmente a ser utilizada em Ravenna, na Itália, construindo abrigos para grandes temporais (Locker, 2017).



Figura 2.21 - WASP Big Delta 12m (Locker, 2017)



Figura 2.22 - Big Area Addictive Manufacturing (BAAM) (Locker, 2017)

Equipamento: Big Area Addictive Manufacturing (BAAM)

Companhia: Cincinnati Inc

Processo: FDM

Tamanho de impressão: 6 x 2.3 x 1.8m

Descrição: Especialmente desenvolvido para a impressão de quadros de carros, é uma das maiores impressoras 3D do mundo. É capaz de imprimir em 3D a estrutura completa de um carro. O tamanho e a velocidade do equipamento permitem que as peças, de grandes dimensões, sejam produzidas rapidamente. Utilizam termoplásticos como material de processamento. O sistema tem uma arquitectura aberta para materiais, o que significa que os custos de material podem ser mantidos mais baixos (Locker, 2017).

Equipamento: BigRep One v3

Companhia: BigRep

Processo: Fused Filament Fabrication (FFF)

Tamanho de impressão: 980 x 1050 x 1100 mm

Descrição: A BigRep One v3 consiste numa impressora 3D de baixo custo e de mais fácil acesso ao utilizador comum, sendo a maior plataforma neste segmento. O sistema BigRep processa materiais plásticos. A plataforma é capaz de produzir peças de mobília à escala real, despertando o interesse de designers e arquitetos (Locker, 2017).



Figura 2.23 - BigRep One v3
(Locker, 2017)



Figura 2.24 -
Fouche Cheetah 3.1
(Locker, 2017)

Equipamento: Fouche Cheetah 3.1

Companhia: Fouche 3D Printing

Processo: FDM

Tamanho de impressão: 1x1m

Descrição: É uma impressora 3D de grande porte e baixo custo comercialmente disponível. A Cheetah 3.1 é constituída por um bocal padrão de 3 mm, o que significa que ela pode produzir objectos de grandes dimensões rapidamente usando grânulos de ABS e PLA. A máquina também pode suportar bocais de diferentes tamanhos para maior velocidade e precisão (Locker, 2017).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

O Processamento de materiais foi feito através de diversas etapas que permitiram preparar o material da forma mais adequada. As propriedades finais dos compósitos vão depender em grande parte das condições de processamento. As especificações finais do material podem ser talhadas para uma determinada aplicação, variando o processo de conformação, a quantidade e tamanho do grão de cortiça, tratamentos químicos e superficiais e tipo de agente de acoplamento.

Os processos que envolvem a preparação do material vão desde a secagem da cortiça à passagem por uma uniformização do grão, processos de conformação mecânica por extrusão e injeção até chegar propriamente ao fabrico aditivo através de impressão 3D.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. POLÍMEROS E AGENTES DE ACOPLAMENTO

Os polímeros utilizados como matriz foram um polietileno de alta densidade (HDPE KS10100) com um MFI de $4\text{ g}/\text{min}^{-1}$ ($190\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2,16 kg) e um peso específico de $0,955\text{ g}/\text{cm}^3$, fornecido pela DOW, e um polipropileno PP (PP070 G2M) com um MFI de $12\text{ g}/\text{min}^{-1}$ (230° ; 2,16 kg) e um peso específico de $0,905\text{ g}/\text{cm}^3$, fornecido pela REPSOL. O agente de acoplamento consistiu num HDPE modificado com anidrido maleico (Fusabond E265) com um MFI de $12\text{ g}/\text{min}^{-1}$ e um ponto de fusão de $131\text{ }^{\circ}\text{C}$ fornecido pela DUPONT, e um PP modificado com anidrido maleico (Exxelor PO 1020), com um MFI de $110\text{ g}/\text{min}^{-1}$ e um ponto de fusão de $156\text{ }^{\circ}\text{C}$ fornecido pela ExxonMobil. Os termoplásticos foram adquiridos a empresas comerciais que operam no mercado português, tendo todos eles sido fornecidos com as respetivas fichas técnicas, que se apresentam no Anexo I.

No Quadro 3.1 encontra-se um resumo dos polímeros e agentes de acoplamento utilizados.

Quadro 3.1 - Tipos de Materiais Poliméricos e agentes de acoplamento utilizados



Materiais Poliméricos	Grade	Fabricante
<i>HDPE</i>	K210100	DOW
<i>PP</i>	PP070 G2M	REPSOL
<i>PE-g-MA</i>	Fusabond E265	DuPont
<i>PP-g-MA</i>	Exxelor PO 1020	ExxonMobil

3.1.2. CORTIÇA

O subproduto mais importante do processamento de cortiça é o pó de cortiça. Devido ao seu poder calorífico é utilizado como matéria-prima em processos industriais sendo o seu valor monetário insignificante. Existem vários tipos de pós de cortiça: pó de moagem, pó de granulação ou pré-moagem em pó; pó de limpeza, sem impurezas; e o pó de acabamento das operações de corte e lixamento. Neste caso foram utilizados diferentes tipos de pó de cortiça.

Um deles foi fornecido pela Amorim Cork Composites e consiste numa granulometria de cortiça pura com um tamanho médio de partícula de 0,5-1 mm. O outro pó veio de processos de fabricação de revestimentos de piso, resultado do processo de pavimentação industrial e apresenta contaminação com verniz, cortiça, fibra de madeira, PVC, PU entre outros.

Quadro 3.2 - Tipos de Cortiça utilizados

Material natural	Fabricante	Composição	Imagens
<i>Cortiça Pura</i>	<i>Amorim</i>	<i>Cortiça</i>	
<i>Cortiça com resíduos</i>	<i>Amorim</i>	<i>Verniz; cortiça; fibras de madeira; PVC; PU</i>	

3.2. PREPARAÇÃO DE MATERIAL PARA ENSAIO

3.2.1. GRANULOMETRIA

Em termos de granulometria utilizou-se o tamanho de grânulo de cortiça que foi fornecida pela Amorim. No caso do resíduo de cortiça procedeu-se a um processo granulométrico para definir quais os tamanhos de grão possíveis de obter, para posteriormente, proceder às misturas para obtenção dos materiais compósitos. A granulometria da cortiça foi realizada no laboratório de geotecnia e vias de comunicação da ESTG-IPLeiria onde existiam as condições necessárias para o desenvolvimento dos testes. Foram utilizados peneiros com tamanhos de passagem diferentes para assegurar a separação dos grânulos por tamanho, neste caso entre 0.5-1mm, 1-2mm, 2-3.5mm. No presente trabalho, tanto na cortiça pura como na cortiça com resíduos, foram utilizadas as granulometrias entre 0.5-1mm.



Figura 3.1 - Granulometrias de cortiça com resíduos

3.2.2. SECAGEM

A secagem da cortiça permite que esta tenha uma melhor estabilidade dimensional e com isto o processamento é melhorado, pois nem toda a cortiça contém a mesma humidade e diferentes humidades afetam o produto final a desenvolver.

Para a secagem cortiça fornecida foi utilizada a estufa existente no laboratório de tecnologias mecânicas do CDRsp-IPLeia.



Figura 3.2 - Processo de secagem da cortiça

3.2.3. MISTURA DOS MATERIAIS

A mistura da cortiça com os diferentes polímeros foi realizada de forma manual tendo em conta as percentagens estipuladas.

Combinações a testar numa 1ª fase:

Quadro 3.3 - Misturas a testar numa primeira fase

	Designação	Cortiça pura(%)	Cortiça com resíduos(%)	Polímero(%)	Agente de acoplamento(%)
HDPE	CPC1	15	0	80	5
	CPC2	30	0	65	5
	CPC3	0	15	80	5
	CPC4	0	30	65	5
	CPC5	0	50	45	5

Combinações a testar numa 2ª fase:

Quadro 3.4 - Misturas a testar numa segunda fase

	Designação	Cortiça pura(%)	Polímero(%)	Agente de acoplamento(%)
PP	CPC1	15	83	2
	CPC2	30	68	2
	CPC3	15	80	5
	CPC4	30	65	5
	CPC5	15	78	8
	CPC6	30	62	8
HDPE	CPC7	15	83	2
	CPC8	30	68	2
	CPC9	15	80	5
	CPC10	30	65	5
	CPC11	15	78	8
	CPC12	30	62	8

3.2.4. PROCESSO DE EXTRUSÃO

A extrusão do material foi realizada através de um equipamento da Werner & Pfleiderer-ZSK25x38D existente no laboratório de tecnologias mecânicas do CDRsp-IPL (Figura 3.3). A extrusora é constituída por um fuso de diâmetro 3mm, um motor com uma potência de 10 kW e uma rotação máxima do fuso de 300 rpm. A máquina é constituída também por um tanque com rolos e água para o arrefecimento do material e por granulador que permite cortar o material em forma de grânulos como podemos observar na Figura 3.4. O material foi extrudido utilizando uma gama de temperaturas por zona (Quadro 3.5) e de seguida cortado em forma de grânulos armazenados posteriormente em sacos de plástico selados e adicionalmente condicionados à temperatura ambiente para investigação adicional.



Figura 3.3 - Equipamento de Extrusão utilizado no processamento dos materiais



Figura 3.4 - Grânulos de CPC

Quadro 3.5 - Temperaturas utilizadas por zona no processo de extrusão

Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6	Zona 7	Zona 8	Zona 9
150	150	175	180	180	180	180	180	180

3.2.5. PROCESSO DE INJEÇÃO

Máquina de Injeção

Para a injeção dos corpos de prova recorreu-se a uma máquina de micro injeção (Boy 22) do laboratório de tecnologias mecânicas do CDRsp-IPL (Figura 3.5). A máquina de injeção Boy 22A é uma máquina projetada para o processamento automático de materiais termoplásticos, elastómeros, silicones, entre outros, com uma força de fecho abaixo dos 1000 kN.



Figura 3.5 - Máquina de injeção Boy 22A

Quadro 3.6 - Características da unidade de fecho da máquina de injeção (Horta, 2016)

Unidade de fecho	
Força de Fecho[kN]	220
Distância Entre Colunas[mm]	254
Máximo de abertura entre Pratos[mm]	400
Máximo curso de abertura[mm]	200
Altura mínima do molde[mm]	200
Máximo de peso do molde[kg]	150
Força de abertura do molde[kN]	40
Força de fecho do molde[kN]	17.6
Curso de extração[mm]	80
Força de extratores - empurrar / puxar[kN]	18.1-12
Pressão Hidráulica[bar]	160
Capacidade Tanque de óleo[litros]	115
Potência de Trabalho[kW]	5,5

Quadro 3.7 - Características da unidade de injeção (Horta, 2016)

Unidade de injeção	
Diâmetro do Fuso[mm]	18
rácio - Comp / Diâm fuso	20
Volume Máximo de Injeção[cm ³]	20.4
Peso Máximo numa injeção[g]	18.6
Força de Injeção[kN]	65.8
Caudal de Injeção[g/s]	38.4
Máxima Pressão de Injeção[bar]	2587
Curso Máximo do fuso[mm]	80
Força de Contacto no Bico[kN]	48
Curso de Retração do Fuso[mm]	180
Torque do fuso[Nm]	1802
Rotação do Fuso[U/min]	500-4002
Força de retração do fuso[kN]	45.7
Potência de Aquecimento[W]	3250
Capacidade da tremonha[litre]	13

Molde

O molde utilizado consistiu numa estrutura normalizada da Bru & Rubio, de dimensões 196X156 de duas Chapas, composto por, chapa de aperto injeção, chapa da cavidade, chapa da bucha, calços, chapas de extração e placa de aperto extração. O molde, especialmente construído para a injeção de provetes, segue a norma EN ISO 527-4, que define as dimensões para provetes de material termoplástico para ensaios de tração (Horta, 2016).

Condições de processamento dos materiais

No Quadro 3.8 estão apresentados os parâmetros de processamento utilizados na máquina de injeção. Uma vez que a cortiça começa a ter um comportamento de degradação a temperaturas superiores a 200 °C (Sena et al, 2014) manteve-se uma temperatura de extrusão abaixo deste valor e acima do valor de injeção standard para os polímeros termoplásticos em estudo.

No processo de injeção também é possível verificar algumas diferenças entre as dimensões da cavidade do molde e as dimensões do corpo de prova. A contração dos termoplásticos surge durante as fases de injeção, pressurização e arrefecimento, graças à expansão e à contração térmica do material.

Quadro 3.8 - Parâmetros de processamento do processo de injeção

Parâmetros de processamento	CPC com PP(15% (m/m) cortiça)	CPC com PP(30 % (m/m) cortiça)	CPC com HDPE(15 % (m/m) cortiça)	CPC com HDPE(30 % (m/m) cortiça)
<i>Temperatura do fundido [°C]</i>	150; 170; 180; 180; 180	150; 170; 180; 180; 180	150;170;180;180;185	150;170;195;195;198
<i>Temperatura do molde [°C]</i>	20	20	20	20
<i>Tempo de arrefecimento [s]</i>	20	20	25	40
<i>Velocidade de Injeção [mm/s]</i>	304,7	304,7	304,7	380,8
<i>Pressão de injeção [bar]</i>	206,8	206,8	206,8	206,8

3.3. MÉTODOS

3.3.1. DETERMINAÇÃO DA MASSA VOLÚMICA PELO MÉTODO DO PICNÓMETRO

A massa volúmica dos pós de cortiça e dos grânulos de CPC, obtidos após a extrusão, foi calculada com base no princípio de Arquimedes, a partir do qual um objecto, parcialmente ou totalmente submerso num líquido, é submetido a uma força, na direcção vertical, de baixo para cima e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado. Dado que a cortiça tem uma massa volúmica inferior à da água, foi difícil medir a massa volúmica utilizando um picnómetro. Portanto, para realizar o teste, a cortiça foi forçada a submergir no líquido usando uma cápsula representada na Figura 3.6, especialmente desenhada para este processo. O teste foi realizado com cortiça pura com duas granulometrias diferentes (0,5-1mm e 2-3mm) e resíduos de cortiça (0,5-1mm). Nove amostras foram testadas para cada tipo de cortiça e cinco amostras foram testados para cada tipo de grânulo CPC.

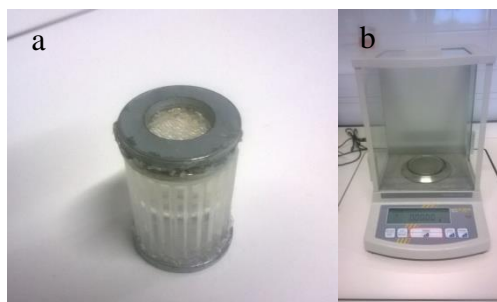


Figura 3.6 - (a) Cápsula utilizada na medição de massa volúmic (b) Balança

Método de medição

Exemplo de cálculo da massa volúmic pelo volume:

1º Passo – pesagem do vidro de relógio

$$m_{\text{vidro de relógio}} = 3.8784 \text{ g}$$

2º Passo – pesagem do vidro de relógio com a cortiça

$$m_{\text{cortiça+vidro de relógio}} = 4.1140 \text{ g}$$

3º Passo – pesagem do vidro de relógio e cortiça com a massa da proveta. A massa da proveta é realizada em conjunto com a cápsula e um volume constante de água (40 mL).

$$m_{\text{cortiça+vidro de relógio}} + m_{\text{proveta}} = 126.3237 \text{ g}$$

4º Passo – pesagem da proveta com a cortiça dentro da cápsula utilizando o mesmo volume de Água(40 mL)

$$m_{\text{proveta+cortiça}} = 122.0319 \text{ g}$$

6º Passo – Cálculo da massa de cortiça

$$m_{\text{cortiça}} = m_{\text{vidro relógio+cortiça}} - m_{\text{vidro de relógio}} = 4.1140 - 3.8784 = 0.2356 \text{ g}$$

7º Passo – Cálculo da massa para o mesmo volume

$$m_{\text{seca}} = (m_{\text{cortiça+vidro de relógio}} + m_{\text{proveta}}) - m_{\text{vidro de relógio}} = 122.4453 \text{ g}$$

8º Passo – Cálculo da massa volúmica

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_{cortiça}}{m_{seca} - m_{proveteta+cortiça}} = \frac{0.2356}{122.4453 - 122.0319} = 0.5699$$

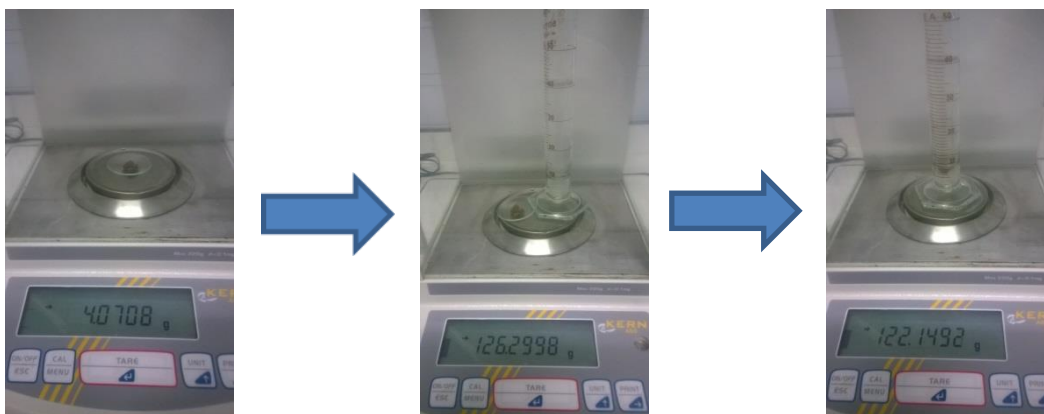


Figura 3.7 - Método de medição da massa volúmica

3.3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica foi realizada para avaliar a distribuição de partículas de cortiça nos provetes de CPC. As amostras de CPC foram observadas utilizando um microscópio óptico MICROS MCX100 ligado a uma câmara digital (Figura 3.8). As amostras foram preparadas com uma fatia de material de CPC retirada com um bisturi da seção longitudinal da amostra de tração.



Figura 3.8 - Microscópio óptico MICROS MCX100

3.3.3. ÂNGULO DE CONTACTO

A medida do ângulo de contato de uma substância ou material reflecte a capacidade de molhabilidade de um material por parte do líquido de prova e refere-se ao ângulo formado pela forma arredondada de uma gota desse líquido quando entra em contacto com o sólido, constituído exactamente por esse material. Na Figura 3.9 podemos observar os diferentes comportamentos do líquido quando entra em contacto com a superfície de um determinado

material. O valor do ângulo de contacto depende principalmente da relação que existe entre as forças de afinidade existentes entre o líquido e o sólido em causa. Quando essas forças são elevadas, o ângulo de contato é inferior a 90 graus.

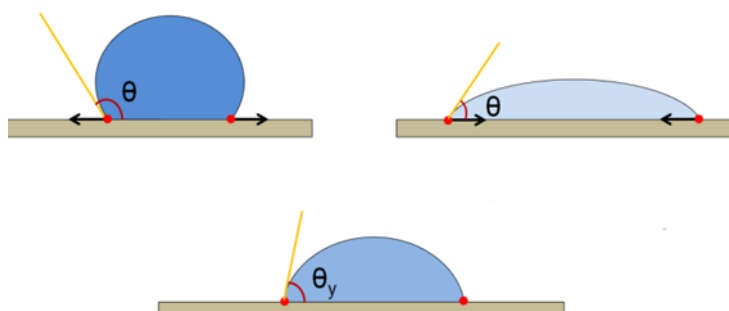


Figura 3.9 - Comportamento de diferentes líquidos em contacto com um mesmo sólido

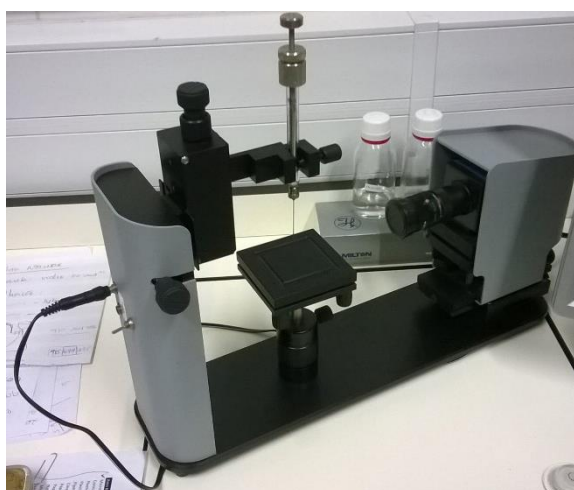


Figura 3.10 - Tensiómetro Óptico Attension modelo Theta

O aparato experimental destes ensaios está apoiado num Tensiómetro Óptico Attension modelo ThetaLite100 (Biolin Scientific) como mostra a Figura 3.10, com a exatidão de 0,1%, sendo composto por uma base regulável (com três graus de liberdade), uma fonte de iluminação, um sistema de geração de gotas e um sistema de aquisição de imagens, que inclui uma câmara de CCD (charge-coupled device) monocromática acoplada a um microscópio. As gotas são geradas na extremidade de uma agulha que é fixa a um suporte regulável (com dois graus de liberdade) o que permite que se ajuste a distância e a posição da agulha (e, conseqüentemente, da gota) em relação à superfície em estudo. O caudal de líquido que alimenta a agulha é bombeado por uma pequena seringa. Recorreu-se à metodologia “*sessile drop*”. Todo o sistema é controlado pelo software *One Attension* (Figura 3.11) para assegurar a formação de gotas uniformes. O líquido de prova utilizado foi a água. Todos os ensaios foram realizados em triplicado.

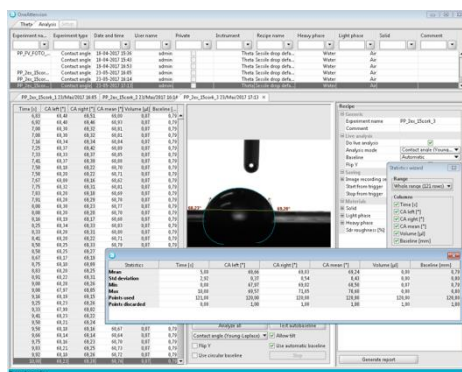


Figura 3.11 - Software One Attention para a medição do ângulo de contato

3.3.4. ENSAIO DE TRAÇÃO

Máquina de tração

A caracterização mecânica do material foi realizada com recurso a uma máquina de ensaio universal *Instron 4505*. O ensaio de tração permite obter informações necessárias para a caracterização mecânica dos materiais, nomeadamente: o módulo de elasticidade ou módulo de Young, a tensão de cedência, a deformação na cedência, a tensão de rutura, a deformação na rutura, a tensão máxima e a deformação final. A máquina é constituída por um sistema de garras que se move na direcção vertical (eixo Z) e que aplica uma carga gradual a um corpo de prova. O deslocamento é realizado por um travessão móvel em relação a um travessão fixo.

As cargas aplicadas e os correspondentes alongamentos dos corpos de prova são medidos utilizando transdutores eléctricos, nomeadamente células de carga e extensómetros. A partir das medidas de cargas e dos respetivos alongamentos, obtém-se a curva tensão-deformação que mostra uma relação para diferentes tipos de polímeros.

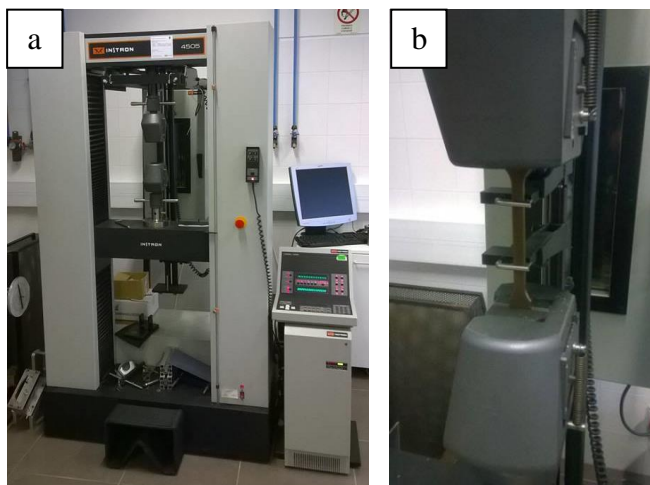


Figura 3.12 - (a) Máquina de tração e (b) ensaio de tração

Parâmetros de processamento

As dimensões dos provetes e as condições de realização do ensaio de tração estão em conformidade com a norma *ISO 527: Plastics – Determination of tensile properties*. No Quadro 3.9 estão dispostos os principais parâmetros da máquina recomendados para o ensaio de tração. O ensaio foi conduzido utilizando uma célula de carga com capacidade máxima de 100 kN e uma velocidade de 2 mm/s recomendadas na norma *ISO 527-1*. As dimensões dos corpos de prova tinham 4 mm de espessura, 150 mm de comprimento e 20 mm de largura, tal como representado na Figura 3.13 e referenciado na norma *ISO 527-2*. Foram testados 5 provetes para cada condição e todos eles foram submetidos a uma carga até quebrarem. O módulo de elasticidade foi obtido através da razão entre a tensão exercida e a deformação sofrida pelo material. O módulo de elasticidade foi calculado para todas as amostras tendo em conta as primeiras 80 medições e excluindo as primeiras 5 uma vez que na fase inicial do processo as garras podem não estar bem ajustadas à amostra resultando num desvio das medições iniciais.

Quadro 3.9 - Parâmetros da máquina de ensaios à tração (Horta, 2016)

Parâmetros gerais da máquina	
Abertura Testes de tração	1524mm
Abertura de teste de compressão	1524mm
Distância entre as colunas / fusos	571,5mm
Curso de testes	1524mm
Tamanho mesa (LxP)	571,5X203,2mm
Velocidade para executar testes	0,001 a 1000 mm/min
Velocidade Máxima	1000 mm/min
<i>Dimensões totais aproximadas:</i>	
Consola de controlo eletrónico (LxPxA)	698,5X685,8X889mm
Quadro de carga (LxPxA)	1066,8X635X2413mm
Peso aproximado	907,18Kg
Requisitos elétricos (V, Hz, PH)	120, 60, 1

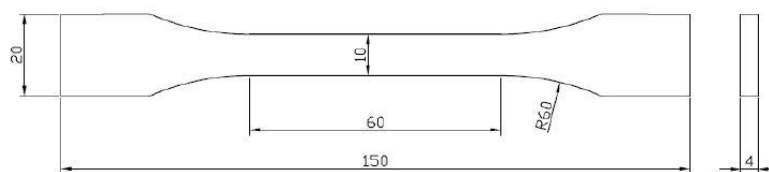


Figura 3.13 - Medidas dos corpos de prova para os ensaios de tração

3.3.5. ANÁLISE TÉRMICA

Utilizou-se um equipamento STA 6000 (Perkin Elmer), representado na Figura 3.14, para análise térmica dos materiais. Colocaram-se amostras de 6 mg em placas de alumina e foram utilizadas como referência placas vazias. Todas as amostras foram primeiro aquecidas a uma temperatura de 30 a 160 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min e mantidas isotermicamente durante 1 min para mitigar qualquer histórico térmico anterior. Posteriormente, as amostras foram arrefecidas a 30 °C, a 10 °C / min, e depois reauecidas a 160 °C na mesma proporção. Após cada ensaio, analisou-se a região do ponto de fusão do

termógrafo para determinar a entalpia de fusão (ΔH_m) e a temperatura de fusão (T_m); A região de cristalização foi analisada para determinar a temperatura de cristalização (T_c) de todas as amostras. Para avaliar a degradação térmica dos materiais, as amostras foram expostas a uma rampa de temperatura de 30 °C a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min. O caudal de azoto foi de 20 mL / min durante todas as corridas. O grau de cristalinidade foi calculado com base em HDPE e PP 100% cristalinos com entalpias de $\Delta H_m^0 = 293 \text{ Jg}^{-1}$ e $\Delta H_m^0 = 209 \text{ Jg}^{-1}$ respetivamente, de acordo com equação:

$$X_c(\%) = (\Delta H_m / (\Delta H_m^0 \times (1 - w))) \times 100$$

onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_m^0 a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino e w a fração massa da cortiça no compósito.



Figura 3.14 - Equipamento STA 6000 (Perkin Elmer)

3.3.6. FTIR – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A análise FTIR permite estudar o espectro vibratório de uma molécula, considerado uma propriedade física única e característica da molécula. Como tal, o espectro infravermelho pode ser usado como uma impressão final para identificação por comparação do espectro de um material desconhecido com os espectros de referência previamente registados. Esta é a base da pesquisa espectral. Também, na ausência de uma base de dados de referência adequada, é possível efetuar uma interpretação, ainda que básica, do espectro, levando à caracterização e possivelmente até a identificação de uma amostra desconhecida.

A espectroscopia FTIR foi utilizada para identificar a cortiça e o polímero no espectro do compósito. Os espectros foram obtidos recorrendo a um espectrômetro ATR Fourier transform infrared spectrometer (Alpha FT-IR spectrometer, Bruker, Belgium) (Figura 3.15). Os ensaios foram realizados numa faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e estudadas em triplicado.



Figura 3.15 – Equipamento Alpha FT-IR spectrometer (Bruker, Belgium)

3.3.7. MICRO-CT - MICROTOMOGRAFIA COMPUTORIZADA

A microtomografia computadorizada, tal como a tomografia e a tomografia computadorizada de raios-x, usa raios-x para, através da projeção de secções transversais num objeto físico, adquirir e recriar um modelo virtual 3D sem danificar o objeto original. O prefixo micro(μ) é usado para indicar que os tamanhos de pixels das secções transversais estão na faixa micrométrica.

A Micro-CT possui aplicações que vão desde a área médica até ao setor Industrial. Em geral, existem dois tipos de configurações de scanner. Numa das configurações a fonte e o detector de raios-X são estacionários durante a varredura enquanto a amostra gira. A segunda configuração é baseada num pórtico, onde a amostra está estacionária enquanto o feixe de raios-X e o detector rodam. Este tipo de scanners são tipicamente usados para pequenos animais (scanners in vivo), amostras biomédicas, alimentos, microfósseis e outros estudos para os quais são desejados detalhes mínimos.

Para o presente trabalho e com o objetivo de estudar a estrutura interior dos compósitos de cortiça foi utilizado um SkyScan(1174v2) da Bruker (Figura 3.16) usado com os seguintes parâmetros: Voltagem:50 kV; Corrente: 800 μ A; Tamanho dos pixels: 11.23 μ m; Tempo de exposição: 3500 ms; Rotação: 0.700 graus; sem filtro.



Figura 3.16 - Equipamento Micro- CT SkyScan(1174v2) (Bruker, Belgium)

3.3.8. SEM – MICROSCOPIA ELETRÓNICA POR VARRIMENTO

Um microscópio eletrônico de varredura (SEM) é um tipo de microscópio eletrônico que produz imagens de uma amostra ao incidir um feixe de elétrons na sua superfície. Os elétrons interagem com os átomos na amostra produzindo vários sinais que contêm informações sobre a topografia e composição da superfície da amostra. O feixe de elétrons é captado através de um padrão de varredura e a posição do feixe é combinada com o sinal detectado para produzir uma imagem. O método de SEM mais comum consiste na detecção de elétrons secundários emitidos por átomos excitados pelo feixe de elétrons incidido. O número de elétrons secundários que podem ser detectados depende, entre outras coisas, da topografia das amostras. Ao recolher os elétrons secundários que são emitidos, usando um detector especial, é criada uma imagem que exhibe a topografia da superfície.

De forma a analisar mais detalhadamente a microestrutura dos CPC utilizou-se um equipamento SEM modelo VEGA3 (Tescan, Chech Republic) equipado com EDX, fornecido pela Universidade de Coimbra.

3.3.9. IMPRESSÃO 3D

Tendo em conta a técnica de fabrico aditivo e com a finalidade de obtenção de peças de grandes dimensões foi utilizado um sistema adaptado com um Robot da Empresa Robotplan e uma extrusora da marca Dohle-Extruder distribuída pela empresa JMPTOOL (Figura 3.17).

O braço Robot da Robotplan é o modelo HP20F que tem uma capacidade de carga de 20Kg, que lhe permite ter uma vasta gama de aplicações sendo dos mais versáteis da marca, tendo um alcance de 1717mm na vertical e horizontal, permitindo ainda o suporte de 11Kg na extensão do braço, para simplificar a ferramenta a utilizar caso seja complexa e adaptando-se facilmente a ambientes agressivos devido ao seu corpo com revestimento anticorrosivo. Nos Quadros 3.10 e 3.11 temos acesso às especificações mais importantes do robo e da extrusora.

Quadro 3.10 - Especificações braço robótico Robotplan (Horta, 2016)

Especificações Robotplan	
<i>Carga Máxima [kg]</i>	20
<i>repetibilidade [mm]</i>	+/-0.06
<i>alcance Horizontal [mm]</i>	1717
<i>Alcance Vertical [mm]</i>	3063
<i>Proteção (IP rating)</i>	
<i>Standard</i>	Body:IP54;Wrist IP67
<i>XP version</i>	Body:IP65;Wrist IP67
<i>Peso [kg]</i>	268
<i>Requisitos de Energia</i>	3-phase;230 VAC at 50/60 Hz
<i>Potência [kVA]</i>	
<i>Standard</i>	2
<i>XP Version</i>	2.5

De forma a ser possível a extrusão de peças com estes equipamentos, o braço robot está acoplado a uma base de 600mm fixa ao chão para uma maior amplitude do braço. A extrusora é acionada através de um comando e o ajuste de temperaturas é feito por um controlador em separado.

Quadro 3.11 - Especificações Extrusora Exon 6 (Horta, 2016)

Especificações Extrusora Exon 6	
<i>Caudal de Material</i>	Kg/h 6
<i>Materiais</i>	PE, PP, PVC
<i>Dimensões [mm]</i>	660X126X365
<i>Peso [Kg/h]</i>	12,5
<i>diâmetro Granulado [mm]</i>	5
<i>Temperatura Máxima no Fuso [°C]</i>	300
<i>Temperatura Máxima no Ventilador [°C]</i>	300
<i>Voltagem [V]</i>	230
<i>Frequência [Hz]</i>	50/60
<i>Potência Motor [W]</i>	1600
<i>Potência massa[W]</i>	1200
<i>Potência Ventilador [W]</i>	2300
<i>Potência Total [W]</i>	5100



Figura 3.17 - Braço Robotplan com Extrusora Exon 6 acoplada

CAPÍTULO 4 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO USO DE RESÍDUOS DE CORTIÇA

Neste sub-capítulo é realizada uma comparação entre compósitos, constituídos por fibras naturais à base de cortiça e de resíduos com cortiça, fruto do processamento da fibra natural com plásticos a nível industrial. Os materiais são analisados mecânica e termicamente, de forma a estudar a interação entre a fibra natural e a matriz polimérica. Além disso, os compósitos também são analisados em termos morfológicos e sujeitos a testes de molhabilidade.

4.1.1. CARACTERIZAÇÃO DA CORTIÇA

Todos os tipos de cortiça estudados seguem uma distribuição normal, baseada nos resultados do teste de Shapiro-Wilk. Considerando a análise de variância (ANOVA), não houve evidências da influência da granulometria na massa volúmica, uma vez que as amostras seguiram uma distribuição normal ($P > 0,05$). Por outro lado, os resíduos de cortiça e a cortiça pura apresentam uma diferença significativa entre eles nos resultados de massa volúmica ($P < 0,05$), provavelmente devido à presença de detritos plásticos nos resíduos da cortiça.

Os resultados de massa volúmica para os grânulos de CPC, representados na Figura 4.1, mostraram uma distribuição normal ($P > 0,05$), confirmando que a variância dos testes não foi estatisticamente significativa, mostrando um desvio padrão bastante elevado em comparação com os resultados de massa volúmica obtidos por Fernandes *et al.* (2014a). Estes resultados podem ser explicados devido ao processo de extrusão, que produziu CPC com distribuição heterogénea do material, ou devido à mistura realizada antes do processo de conformação. Outra causa possível pode ter a ver com erros de medição da massa volúmica. Os resultados do Quadro 4.1, apesar dos erros associados, sugerem uma diminuição da massa volúmica com o aumento da concentração de cortiça, de 15 % (m/m) para 30 % (m/m), em ambos os CPC com cortiça pura e cortiça com resíduos. No caso da cortiça com resíduos, de 30 % (m/m) para 50 % (m/m), a massa volúmica volta a aumentar.

Quadro 4.1 - Composição e resultados da massa volúmica do HDPE, cortiça e CPC

Material	Cortiça pura(%)	Cortiça com resíduos(%)	Agente de acoplamento(%)	Massa volúmica(g/cm^3)
Cortiça pura (2-3 mm)	100	0	0	0.279 ± 0.096
Cortiça pura (0.5-1 mm)	100	0	0	0.226 ± 0.026
Resíduos de cortiça (0.5-1 mm)	0	100	0	0.450 ± 0.113
HDPE	0	0	0	0.955(*)
CPC1	15	0	5	0.73 ± 0.230
CPC2	30	0	5	0.66 ± 0.130
CPC3	0	15	5	0.70 ± 0.120
CPC4	0	30	5	0.61 ± 0.050
CPC5	0	50	5	0.83 ± 0.150

(*)Massa volúmica do HDPE de acordo com o referenciado na ficha técnica do material



Figura 4.1 - Sacos de amostras dos CPC e polímero puro

4.1.2. MORFOLOGIA POR MICROSCOPIA OPTICA

Observou-se que os CPC com cortiça pura apresentaram uma melhor distribuição da cortiça na matriz polimérica do que aqueles com resíduos de cortiça, como pode ser observado na Figura 4.2. Também é possível observar uma concentração mais elevada de cortiça pura na matriz polimérica, em comparação com a cortiça com resíduos, numa mesma resolução microscópica. Uma possível explicação para este comportamento pode estar relacionada com a massa volúmica, uma vez que os valores de massa volúmica da cortiça pura são aproximadamente metade dos valores de massa volúmica dos resíduos de cortiça, resultando numa quantidade volumétrica mais elevada de cortiça pura na mistura. Os CPC constituídos por resíduos de cortiça sugerem também a presença de outros detritos, nomeadamente a madeira, mas as imagens de microscopia óptica dos pós não foram suficientes para identificar a composição e a distribuição dos detritos na mistura. Seria interessante ver a sua distribuição porque, conforme o já anteriormente relatado por Fernandes *et al.* (2014a), nos compósitos à base de madeira e polímero (WPC), a madeira tem tendência a formar agregados, devido às elevadas ligações intramoleculares entre as fibras. Como, possivelmente, temos adição de partículas de madeira no pó com resíduos de cortiça, este poderia ser um fator diferenciador na distribuição das partículas, em comparação com a cortiça, onde este comportamento não tem tendência a acontecer, se forem usadas as devidas condições de processamento (Fernandes *et al.*, 2014a).

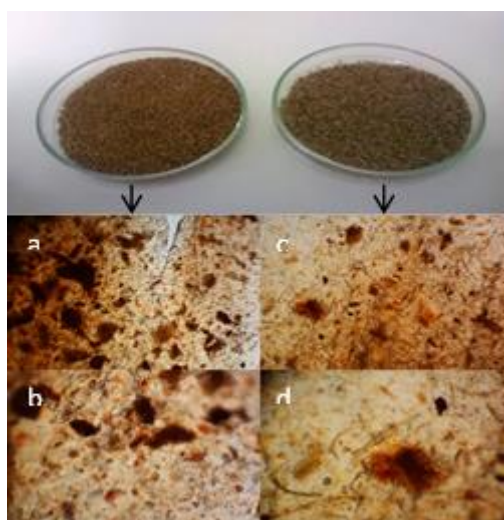


Figura 4.2 - Microscopia óptica com representação dos CPC (a) com cortiça pura e 40x de magnificação (b) com cortiça pura e 100x de magnificação (c) com cortiça com residuo e 40x de magnificação (d) com cortiça com residuo e 100x de magnificação

4.1.3. CARACTERÍSTICAS ESTÉTICAS

Nas imagens apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4 temos uma representação dos corpos de prova de todos os compósitos em estudo. Podemos concluir que o pó de cortiça atua como um pigmento, conferindo uma cor acastanhada ao corpo de prova. Nos corpos de prova referentes aos compósitos de cortiça pura, representados na Figura 4.3, podemos observar uma distribuição homogénea, referente ao **CPC1**. No caso do **CPC2** podemos visualizar uma distribuição mais heterogénea das fases, devido, em parte, às condições de processamento. Em relação aos compósitos com resíduos de cortiça, representados na Figura 4.4, podemos observar um aumento da heterogeneidade com o aumento da percentagem de cortiça com resíduos (do **CPC3** para o **CPC5**). Ao contrário dos compósitos com cortiça pura, não é possível visualizar em concentrações de cortiça mais baixas a presença da cortiça sob a forma de pequenos pontos castanho claros, devido, em parte, à baixa concentração de cortiça e presença de outros materiais nos resíduos.

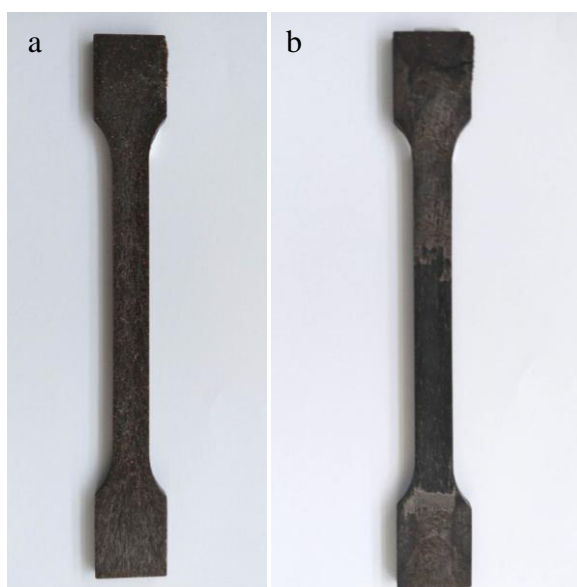


Figura 4.3 - Provetes de injeção (a) CPC1 (b) CPC2



Figura 4.5 - Provetes de injeção (a) CPC3 (b) CPC4 (c) CPC5

4.1.4. ÂNGULO DE CONTACTO

A finalidade dos ensaios de ângulo de contacto foi estudar o grau de humedecimento quando um sólido e um líquido interagem. Baixos ângulos de contacto (inferiores a 90°) correspondem a uma alta molhabilidade, enquanto elevados ângulos de contacto (maiores que 90°) correspondem a baixa molhabilidade. Da Figura 4.5 observa-se que todas as amostras apresentam uma molhabilidade média inferior a 90° , o que é menor do que o relatado na literatura, que indica que o HDPE tem um ângulo de contacto superior a 90° (Pan, 2010). Este comportamento pode dever-se ao surgimento de porosidades na superfície dos provetes após o processo de injeção.

Os CPC com adição de cortiça pura (**CPC1 e CPC2**) mostraram uma clara diferença entre eles. Com o aumento da percentagem de cortiça, o ângulo de contacto começa a diminuir e o fluido começa a espalhar-se pela superfície da amostra. Os CPC com resíduos de cortiça (**CPC3, CPC4 e CPC5**) apresentam ângulos de contacto mais elevados do que os de cortiça pura, o que indica que são materiais mais hidrofóbicos. Assim, o fluido irá minimizar o seu contacto com a superfície e formar uma gotícula líquida compacta (Yuan and Lee, 2013). Os CPC com a adição de resíduos de cortiça apresentam valores muito próximos de ângulo de contacto entre eles, dificultando a sua análise. Seria de esperar que, devido à possível presença da madeira no resíduo, o compósito se tornasse mais hidrofílico, uma vez que a madeira é mais hidrofílica do que a cortiça (Fernandes *et al.*, 2010). Durante os testes, e com uma observação atenta da superfície do CPC, foi possível ver que havia uma clara diferença entre certas zonas dos provetes, que poderia estar relacionada com o processamento das amostras, neste caso o processamento por injeção. As condições de processamento também podem ter sido uma causa possível para os desvios elevados nos resultados do ângulo de contacto.

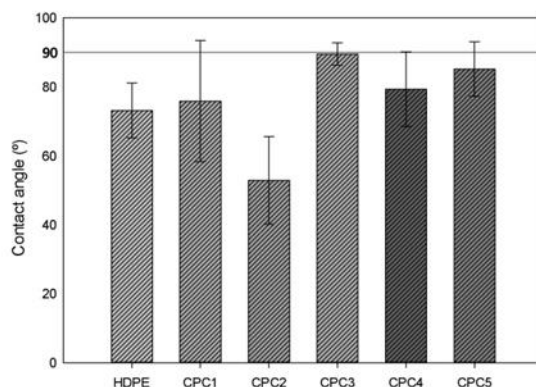


Figura 4.6 - Ângulo de contacto do HDPE e CPC com matriz polimérica de HDPE

4.1.5. ANÁLISE TÉRMICA

O Quadro 4.2 resume a temperatura de cristalização (T_c), a temperatura de fusão (T_m) e a variação da entalpia de fusão (ΔH_m) do polímero puro e dos compósitos, determinadas a partir de curvas DSC. As curvas de cristalização do DSC da matriz polimérica de HDPE e CPC são mostradas na Fig. 4.6 a). A temperatura do pico de cristalização do HDPE é de 112°C . Com a incorporação da cortiça pura e dos resíduos de cortiça, as temperaturas de cristalização

apresentam valores bastante aproximados do polímero puro. Quanto aos valores de T_m dos CPC, com a adição de cortiça, observou-se um pequeno aumento das temperaturas. Por outro lado, os resultados de ΔH_m fornecem informações importantes sobre a cristalinidade e mostram uma diminuição dos valores com o aumento da concentração de cortiça, indicando uma diminuição da estabilidade térmica (Doh *et al.*, 2005). Em conclusão, os CPC que contêm suberina e lenhina revelaram menor cristalinidade, o que também pode ser explicado pela mistura heterogénea dos materiais (Fernandes *et al.*, 2011).

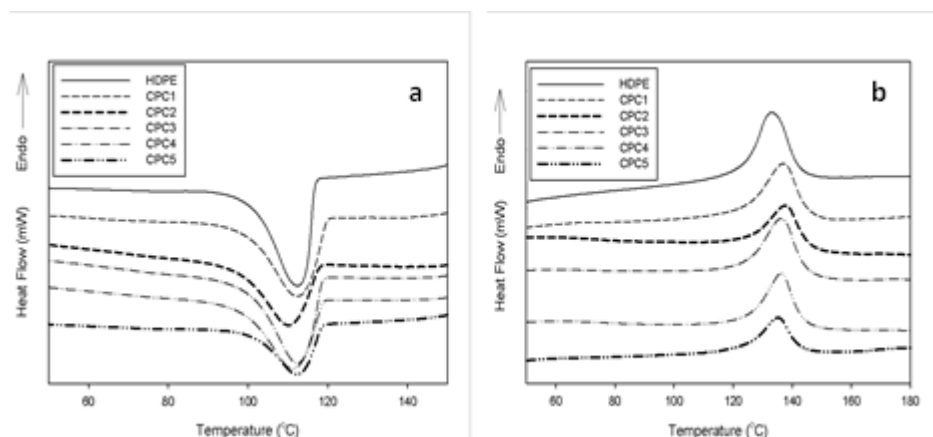


Figura 4.7 - Curvas DSC da amostras (a) primeiro ciclo de arrefecimento (b) segundo ciclo de aquecimento

As curvas TGA e DTG (primeira derivada da TGA) de HDPE, cortiça pura, resíduos de cortiça e CPC sob atmosfera de azoto são apresentadas na Fig. 4.7 a) e b). Os dados relevantes de todos os materiais estão resumidos no Quadro 4.2. A degradação química dos resíduos de cortiça e cortiça pura é de 270 °C e 250 °C, respetivamente. Este resultado sugere que os materiais à base de cortiça podem ser processados com polímeros de temperaturas de fusão inferiores a este valor, tais como o HDPE. Adicionalmente, os resultados da Fig. 4.7 a) mostram que quando o pó de cortiça e os resíduos de cortiça são misturados com HDPE a estabilidade térmica do polímero diminui.

Analisando-se as curvas DTG e o Quadro 4.2 observa-se que nos resíduos de cortiça e de cortiça pura foram detectados três picos máximos. Para a cortiça pura o terceiro pico é aquele com maior intensidade a 420 °C (perda de peso: 41%); para os resíduos de cortiça corresponde ao primeiro pico a 288 °C (perda de peso: 29%). Estes resultados corroboraram com os relatados por outros autores (Fernandes *et al.*, 2011, 2014a). Em relação à cortiça pura, o primeiro e o segundo pico devem corresponder à degradação das fracções dos dois componentes principais da cortiça, a lenhina e a suberina. O terceiro pode ser atribuído à suberina, o componente mais resistente à temperatura na cortiça (Fernandes *et al.*, 2011, 2014a). Os resíduos de cortiça, que são compostos por cortiça, madeira e outros resíduos de polímeros, apresentam como esperado um comportamento ligeiramente diferente devido à presença de diferentes espécies na sua composição. A degradação começa mais cedo, o que pode estar relacionado com os constituintes da madeira, tais como hemicelulose, lenhina e celulose. Estudos têm demonstrado que a degradação dos constituintes da madeira ocorre entre 250 e 350 °C (Krehula *et al.*, 2015).

Comparando as amostras de CPC, os compósitos de cortiça pura (CPC1 e CPC2) demonstram um único pico de temperatura de decomposição (T_{max1}) a ≈ 480 °C com perda de peso de 98% (CPC1) e 93% (CPC2). Os compósitos de resíduos de cortiça (CPC3 e CPC4) revelaram dois picos de degradação: o primeiro corresponde aos resíduos de cortiça e o segundo ao HDPE. Aumentando a concentração de resíduos de cortiça para 50 % (m/m) (CPC5), a curva DTG demonstra um terceiro pico, provavelmente devido aos componentes da madeira (Krehula *et al.*, 2015).

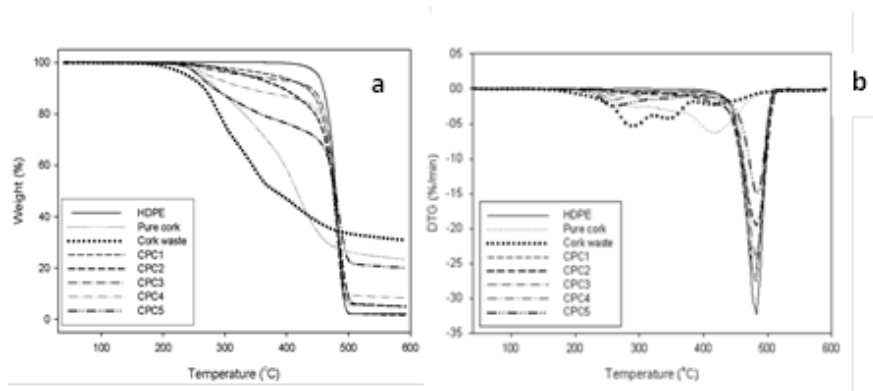


Figura 4.8 - (a) Análise Termogravimétrica das amostras (b) Curva da derivada termogravimétrica das amostras

Quadro 4.2 - Propriedades térmicas das amostras testadas

		HDPE	Cortiça pura	Resíduo de cortiça	CPC1	CPC2	CPC3	CPC4	CPC5
D S C	T_c (°C)	112,23±0,82	-	-	111,49±0,75	109,99±0,61	112,43±0,79	111,65±0,96	111,66±0,60
	T_m (°C)	133,28±0,54	-	-	137,17±0,40	137,67±0,51	135,93±0,34	137,23±0,81	136,13±0,95
	ΔH_m (j/g)	147,25±7,79	-	-	137,50±7,47	107,32±4,06	136,78±0,95	108,79±1,94	74,86±5,07
T G A	T_{on1} (°C)	462,32±0,44	267,36±5,95	251,86±2,23	456,46±0,70	450,81±2,93	243,67±1,91	243,24±1,54	238,29±0,49
	Mass loss 1 (%)	99,77±0,24	16,98±1,21	28,75±5,11	97,53±0,24	93,63±1,23	6,31±0,45	11,66±0,57	14,21±0,37
	Mass loss 2 (%)	-	14,20±0,41	19,13±9,77	-	-	89,16±0,12	78,04±0,50	5,82±1,20
	Mass loss 3 (%)	-	41,14±2,16	17,51±0,66	-	-	-	-	60,65±2,74
D T G	T_{max1} (°C)	483,76±0,70	278,02±2,03	288,49±5,20	480,68±1,78	484,84±0,22	253,91±1,61	257,89±2,23	254,97±1,71
	T_{max2} (°C)	-	353,31±1,21	352,30±4,18	-	-	482,16±2,31	483,55±1,01	347,79±0,71
	T_{max3} (°C)	-	420,11±0,88	420,28±2,80	-	-	-	-	484,18±0,55

4.1.6. ENSAIOS MECÂNICOS

O Quadro 4.3 resume os resultados mais importantes obtidos nos testes de tração.

A resistência à tração e a deformação máxima foram significativamente reduzidas em todos os CPC em comparação com o polímero puro. A diminuição da resistência à tração pode dever-se à incompatibilidade entre as partículas de cortiça e a matriz polimérica. A aderência entre o pó de cortiça e a matriz polimérica limita a carga aplicada, resultando numa diminuição da resistência à tração.

Os provetes de CPC, em geral, mostraram sinais evidentes de uma correlação entre os dados de deformação e tensão. Com o aumento da percentagem de cortiça houve um aumento da deformação e uma diminuição da resistência, tanto para os compósitos de cortiça pura como para os de cortiça com resíduos. Os CPC com resíduos de cortiça evidenciaram a influência da massa volúmica sobre os resultados, uma vez que a cortiça com resíduos é cerca de duas vezes mais pesada que a cortiça pura, resultando numa maior quantidade volumétrica de polímero na mistura, em comparação com a de cortiça pura. Este fator levou a que os compósitos com resíduos de cortiça apresentassem uma maior resistência à tração e módulo de elasticidade do que os homónimos com cortiça pura.

Os CPC com cortiça pura (**CPC1** e **CPC2**) mostraram uma diminuição do módulo de elasticidade com o aumento da adição de cortiça, de 15 % (m/m) para 30 % (m/m). Nos CPC de cortiça com resíduos (**CPC3**, **CPC4** e **CPC5**) foi observado um comportamento diferente. Com o aumento de 15 % (m/m) para 30 % (m/m) de resíduos de cortiça houve um aumento no módulo de elasticidade, tendo diminuído de seguida com o aumento de 30 % (m/m) para 50 % (m/m).

Quadro 4.3 - Propriedades à tração do HDPE e dos compósitos de cortiça e HDPE

Material	Deformação (%)	Tensão(MPa)	Módulo de Elasticidade(MPa)
HDPE	-	24.30 ± 0.09	944.60 ± 72.65
CPC1	31.70 ± 2.30	16.79 ± 0.13	625.60 ± 43.60
CPC2	21.20 ± 1.40	17.26 ± 0.10	569.40 ± 70.86
CPC3	52.70 ± 4.30	18.62 ± 0.25	665.42 ± 34.08
CPC4	10.70 ± 1.30	19.36 ± 0.18	951.60 ± 50.61
CPC5	3.70 ± 0.70	21.00 ± 0.98	851.58 ± 120.25

4.1.7. SAÚDE E SEGURANÇA

Durante a realização dos ensaios foi possível constatar a libertação de gases resultantes da mistura do resíduo de cortiça com o HDPE. Foram realizadas análises FTIR de forma a analisar os resíduos e na sua composição foi comprovada a existência de PVC. Pelo que se julga estes gases poderão ser provenientes da existência de PVC na mistura.

O PVC é maioritariamente constituído por cloro, cerca de 57%. Quando é sujeito a altas temperaturas o PVC liberta HCl. Mesmo a temperaturas inferiores a 70°C, se não estabilizado, existe libertação de cloro e o polímero começa a degradar. Daí os materiais utilizados para construção, tal como os WPC, não são favoráveis do ponto de vista ambiental. Outro aspeto da indução de temperatura nestes materiais está relacionado com os fumos tóxicos e corrosivos do HCl libertados durante o seu processamento. O PVC começa a degradar a partir dos 148°C. Com a indução de temperatura nestes materiais começa a haver uma libertação de fumos tóxicos e corrosivos promovidos pelo HCl comprometendo gravemente os equipamentos de processamento sendo necessário uma cobertura anti-corrosiva. A degradação térmica resulta numa mudança de cor e odores fortes por parte do material extrudido (Klyosov,2007).

O PVC é um dos termoplásticos mais comuns em termos de consumo a nível mundial. Em anos recentes a deposição PVC tem sido alvo de diversos estudos e discussão pública devido ao

rápido crescimento na sua utilização. A forma mais recorrente de descarte deste material consiste na sua descarga em aterros. O crescimento da utilização do PVC e dificuldade em gerir este material estão associados a potenciais riscos ambientais, relacionados com a libertação de cloro (Shojai and Bakhshandeh, 2010).

A reciclagem do PVC tem sido alvo de diversos estudos em anos recentes, sendo sugerida a sua utilização para uma variedade de produtos desde garrafas, tubos e outros componentes com boa qualidade estética e propriedades. Existem diversas formas de reciclagem do PVC incluindo técnicas de geração de energia, reciclagem mecânica e reciclagem química. Devido à presença de grandes percentagens de cloro no PVC algumas destas técnicas não são viáveis. A geração de energia é feita através da incineração do PVC e normalmente é realizada quando o material tem um nível elevado de impurezas na sua constituição. A reciclagem mecânica é uma técnica muito utilizada pelas indústrias de plásticos e consiste na separação, moagem e reprocessamento do material em equipamentos de reconversão, sem alteração das propriedades químicas do material. Devido, muitas vezes, à dificuldade de reciclar materiais sem saber os seu historial e sem ter material virgem, por estar contaminado ou misturado com outros materiais, surgiu a reciclagem química que muitas vezes é aliada à reciclagem mecânica. Este tipo de reciclagem consiste em quebrar os elos químicos dos resíduos através de calor, agentes químicos ou catalisadores. Várias técnicas foram desenvolvidas com base em processos de despolimerização e repolimerização mas infelizmente grande parte deles mostraram-se mais caros do que a solução mecânica (Shojai and Bakhshandeh, 2010).

Normalmente na reciclagem de plásticos é importante aplicar uma técnica de segregação dos resíduos. Vários investigadores, desde há décadas, têm vindo a desenvolver formas baratas e confiáveis de separação na qual o PVC seria separado dos outros resíduos através de métodos de separação. Estes métodos podem ser divididos em três grupos: macro separação, micro separação e separação molecular. Macro separação consiste na separação dos plásticos como produto final utilizando um sensor óptico. A micro separação consiste na separação de material em forma de granulado utilizando critérios de tamanho e massa volúmica. A separação molecular consiste na dissolução dos plásticos utilizando solventes (Shojai and Bakhshandeh, 2010).

Com base nas técnicas ao nosso alcance foi realizado um estudo do material em termos de separação, para averiguar se a sua utilização podia ser sustentável.

Método de separação física

Depois de realizar os testes com o resíduo chegou-se a conclusão que não seria vantajoso processar directamente o material devido as concentrações de PVC existentes na mistura. Assim, procedeu-se a uma tentativa de separação física dos materiais existentes na mistura por acção da força gravítica em diferentes líquidos tal como pode ser observado na Figura 4.8.

Para a experiência foram realizados 10 ensaios. Cada ensaio foi feito com uma determinada percentagem em volume de água em etanol. De todos os ensaios realizados, o que apresentou melhores resultados foi o de 95% de água para 5% em etanol. Utilizando esta concentração foi possível constatar uma deposição completa do polímero no fundo do tubo de ensaio e uma

flutuação total da cortiça. Por outro lado, visualizou-se um comportamento de separação entre os resíduos de madeira. Uma percentagem de madeira flutuou juntamente com a cortiça mas houve outra parte que se depositou juntamente com o polímero. Com isto podemos concluir que, apesar de ser possível realizar a separação dos materiais o rendimento torna-se demasiado baixo para a quantidade de material utilizada. O grande problema associado a esta técnica está relacionado com as características geométricas e estruturais dos materiais. Mesmo utilizando esta técnica para separação de materiais poliméricos, a hidrofobicidade e tensão superficial, segundo Shojai e Bakhshandeh (2010), fariam com que a flutuação seletiva dos materiais se torna-se quase impossível.

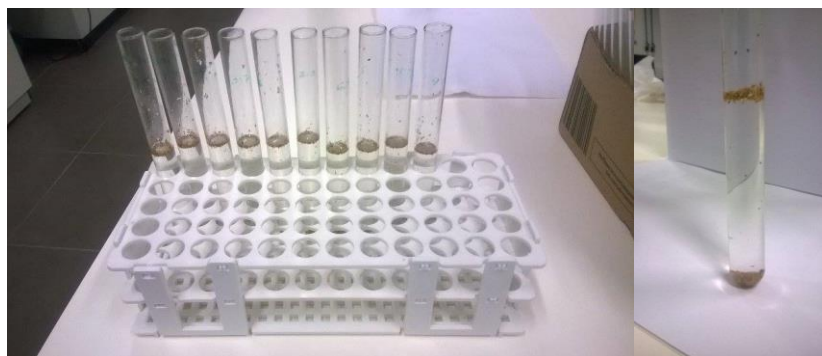


Figura 4.9 - Método de separação física dos resíduos de cortiça

Ainda falando de separação física, outro método que poderia ser interessante testar consiste na separação através de um hidrociclone. O hidrociclone é uma técnica cujo princípio se baseia na separação de materiais através de um campo de forças centrífugas. Tal como o método utilizado anteriormente a separação seria feita por diferenças de massa volúmica.

Método de separação por dissolução

Os processos de separação baseados na solubilidade envolvem a dissolução de polímeros. O polímero pode ser recuperado por evaporação rápida do solvente ou pela adição de um não solvente apropriado que precipita o polímero. Uma das primeiras empresas a utilizar esta tecnologia foi a Vinyloop. A Vinyloop utiliza esta tecnologia para dissolver granulado de PVC através de solventes orgânicos. As etapas consistem em, num ciclo contínuo debaixo de pressão, dissolver resíduos de PVC seletivamente e assim separar os compósitos de PVC de outros tipos de resíduos presentes no composto, tal como plasticizadores, cargas, estabilizadores ou pigmentos. Depois da dissolução do composto procede-se à precipitação do PVC. Os desenvolvedores desta ideia afirmam que a qualidade do material reprocessado é igual à do virgem (Shojai and Bakhshandeh, 2010).

Os processos de dissolução selectiva descritos neste trabalho consistem na dissolução de um polímero, presente numa mistura de materiais orgânicos naturais (cortiça e madeira), usando um solvente que dissolve esse polímero à temperatura ambiente mas não dissolve os outros componentes. Os solventes usados neste trabalho foram seleccionados com base no Quadro 4.4 que indica a solubilidade do polímero estudado.

Quadro 4.4 - Características de solubilidade do PVC

Polímero	Solúvel em:	Insolúvel em:
<u>PVC</u>	Tetrahidrofurano, metil etil cetona, ciclohexanona, dimetil formamida	Hidrocarbonetos alifáticos, óleos minerais, álcoois, ésteres, metanol, acetona, heptano

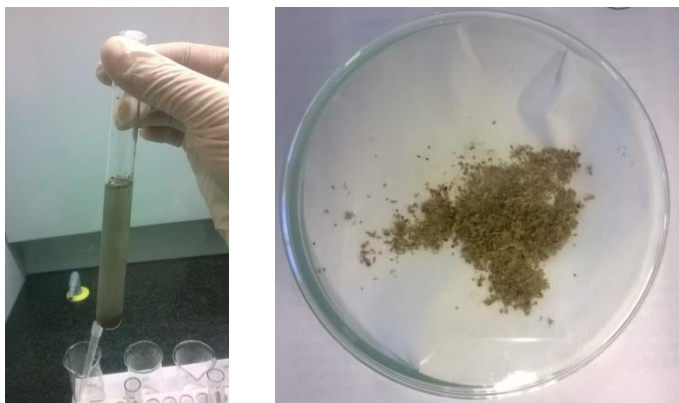


Figura 4.10 - Experiência de Solubilidade do PVC em Tetrahidrofurano

Pelo processo realizado foi obtida uma separação por dissolução com sucesso mas este tipo de processamento tem diversas desvantagens incluindo:

- Processamento caro;
- Dificuldades de deposição completa do material;
- Realização limitada do processo em grande escala;
- Manuseamento intensivo do solvente;
- Problemas de inflamabilidade;
- Geração de resíduos tóxicos;
- Limitações na pureza do resíduo obtido.

Face às desvantagens apresentadas optou-se por não utilizar o resíduo na realização dos ensaios. Além disso o ensaio de provetes, com separação do PVC, está fora do âmbito deste trabalho uma vez que o objectivo era utilizar o resíduo de cortiça sem pré-processamento. Julga-se no entanto que se poderá a utilizar este resíduo de forma industrial, com equipamento adequado ao processamento dos mesmos.

4.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE POLÍMERO E DO AGENTE DE ACOPLAMENTO

Neste sub-capítulo é dado ênfase ao estudo da adesão entre a cortiça e o polímero (HDPE e PP), recorrendo à utilização de agentes de acoplamento maleados com as matrizes termoplásticas respetivas. É também feita uma comparação entre os compósitos com diferentes matrizes poliméricas. De forma a investigar a adesão entre as fases, os CPC são sujeitos a diferentes testes, incluindo SEM e Micro-CT. Depois são realizados ensaios à tração, de forma a analisar o comportamento mecânico dos compósitos. Finalmente, é realizado um estudo de impressão 3D do material.

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CPC

Os compósitos de cortiça (CPC), tendo em conta o Quadro 4.5, sugerem uma diminuição da massa volúmica, com o aumento da percentagem de cortiça de 15 % (m/m) para 30 % (m/m). Com o aumento da concentração de cortiça reduziu-se a quantidade de polímero no compósito, diminuindo assim a sua massa volúmica. Podemos comprovar esta afirmação se compararmos a massa volúmica dos polímeros puros (PP e HDPE) com os CPC. A cortiça ($0.226 \pm 0.026 \text{ g/cm}^3$) tem uma massa volúmica específica bastante inferior ao polímero ($0.905/0.955 \text{ g/cm}^3$), o que significa que, com o aumento da sua concentração, o compósito tende a ter uma massa volúmica inferior. Assim, com o aumento da quantidade de cortiça na mistura, é possível obter materiais compósitos bastante leves. Também é importante salientar que os resultados de massa volúmica podem ter sido influenciados, em parte, pelo agente de acoplamento que, segundo Fernandes *et al.* (2014a), pode provocar uma pequena diminuição da massa volúmica do compósito.

O desvio padrão obtido nos diversos materiais em estudo foi significativamente elevado, resultando num desvio, em relação à média, de cerca de 20%. Estes resultados de desvio padrão podem ser explicados pelos efeitos do método de processamento, pelo método de medição e também pela percentagem “efetiva” de cortiça presente em cada uma das composições em estudo. O facto dos grânulos de CPC terem poros ao longo da superfície, resultantes do método de processamento, é suficiente para o aprisionamento de bolhas de ar que influenciam grandemente os resultados de massa volúmica obtidos.

Quadro 4.5 - Composição e resultados da massa volúmica do HDPE, PP e CPC

Material	Matriz Polimérica	Cortiça (%)	Agente de acoplamento (%)	Massa volúmica (g/cm^3)
PP	PP	0	0	0.905(*)
HDPE	HDPE	0	0	0.955(*)
CPC1	PP	15	2	0.66 ± 0.132
CPC2	PP	30	2	0.53 ± 0.067
CPC3	PP	15	5	0.65 ± 0.121
CPC4	PP	30	5	0.59 ± 0.086
CPC5	PP	15	8	0.65 ± 0.06
CPC6	PP	30	8	0.61 ± 0.117
CPC7	HDPE	15	2	0.59 ± 0.112
CPC8	HDPE	30	2	0.60 ± 0.096

CPC9	HDPE	15	5	0.73 ± 0.230
CPC10	HDPE	30	5	0.66 ± 0.130
CPC11	HDPE	15	8	0.66 ± 0.146
CPC12	HDPE	30	8	0.57 ± 0.171

(*)Massa volúmica retirada da ficha técnica do material



Figura 4.11 - Amostras dos CPC extrudidos com matriz polimérica de HDPE e PP e respetivos polímeros em estado puro

4.2.2. CARACTERÍSTICAS ESTÉTICAS

Olhando para as características estéticas dos compósitos injetados, representados na Figura 4.11 c) e d), podemos notar uma distribuição mais homogénea da cortiça nos CPC com matriz polimérica de polipropileno. Os CPC com PP apresentam uma superfície lisa de cor castanha, na qual é possível observar claramente a presença da cortiça sob a forma de pequenos grãos de cor castanho claro, distribuídos regularmente por toda a superfície do compósito. No caso dos CPC com HDPE, representados na Figura 4.11 a) e b), podemos observar diferenças bastante perceptíveis. Apresentam uma cor castanha bastante mais escura e, ao que parece, sinais de material polimérico em estiramento, resultando numa superfície bastante mais rugosa. Esta diferença estética entre os materiais pode ser explicada com base no processamento dos mesmos. Durante o processo de injeção os materiais foram sujeitos a temperatura e pressão específicas. As amostras de PP mostraram-se mais fáceis de processar em comparação com as de HDPE, nas quais houve uma maior dificuldade na optimização de parâmetros. Uma possível explicação para este comportamento reside no MFI mais elevado do PP, comparado com o do HDPE. Também é importante frisar que em ambos os CPC, com matriz polimérica de PP e HDPE, o aumento da concentração de cortiça provocou um aumento da contração no molde. No geral, tendo em conta as características estéticas e as preocupações ambientais presentes nos nossos dias, podemos considerar a cortiça como um dos materiais candidatos a ser usado no desenvolvimento de materiais sustentáveis, tal como já tinha sido anteriormente referido por Fernandes *et al.* (2014a).

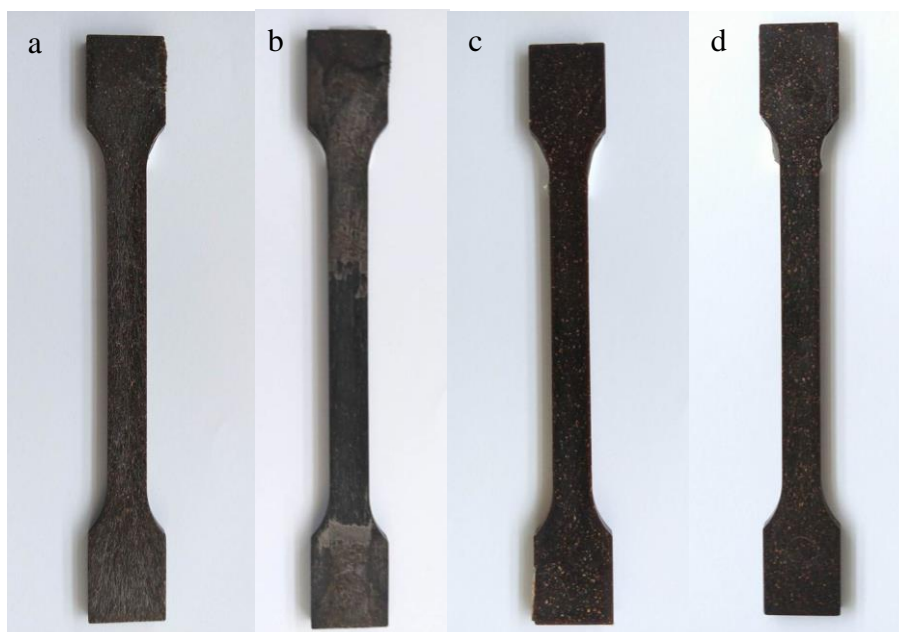


Figura 4.12 - Provetes de injeção (a) CPC9 (b) CPC10 (c) CPC3 (d) CPC4

4.2.3. ÂNGULO DE CONTACTO

Os provetes injetados foram submetidos a um teste de ângulo de contacto, na qual foi colocada uma gota de líquido na superfície do compósito injetado, para determinar a sua humidade relativa. Foram realizadas duas análises distintas: inicialmente, procedeu-se a um estudo de comparação do ângulo de contacto para os provetes com matriz polimérica de PP; e, de seguida, o mesmo teste foi realizado para os de matriz de HDPE.

CPC com matriz polimérica de PP

Podemos constatar pela Figura 4.12 que as medições do ângulo de contacto se encontram todas elas abaixo dos 90° , o que significa que a superfície do material apresenta características hidrofílicas. Também podemos observar que, comparando os CPC com o PP puro, apenas os **CPC2**, **CPC4** e **CPC5** apresentam valores de ângulo de contacto significativamente diferentes, mesmo com o erro associado à sua medição. De todos os materiais em estudo, o único que se aproximou da região hidrofóbica, foi o **CPC4**.

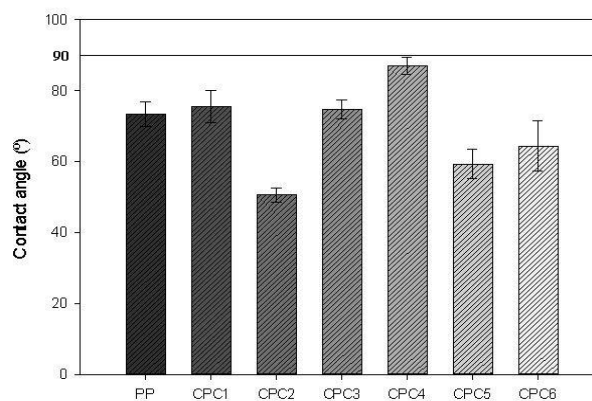


Figura 4.13 - Ângulo de contato do PP e CPC com matriz polimérica de PP

CPC com matriz polimérica de HDPE

Na seguinte Figura 4.13, que representa o HDPE e respetivos CPC com matriz polimérica de HDPE, podemos visualizar valores de ângulo de contacto bastante próximos. Apenas o **CPC7** e **CPC10** apresentaram valores mais baixos. Neste caso, ao contrário dos CPC com matriz polimérica de PP, não houve uma aproximação da região hidrofóbica.

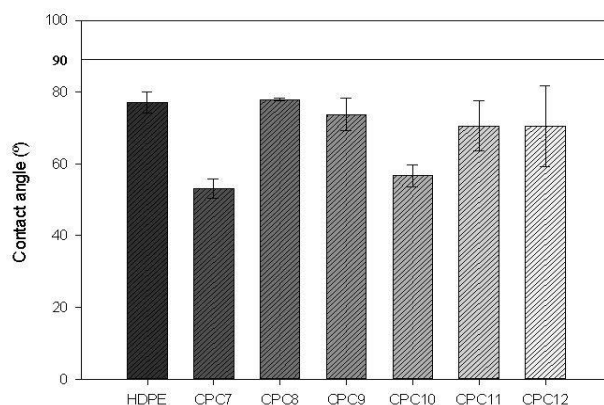


Figura 4. 14 - Ângulo de Contato do HDPE e CPC com matriz polimérica de HDPE

Em ambas as Figuras 4.12 e 4.13 os materiais em estudo apresentam características hidrofílicas, o que não é comum uma vez que, tanto a matriz polimérica como o reforço são materiais hidrofóbicos (Pan, 2010). A cortiça é impermeável a líquidos e gases, derivado da suas paredes de células bastante fechadas serem, maioritariamente, constituídas por suberina. Contudo, pode apresentar alguns problemas de permeabilidade à água, uma vez que absorve alguma humidade à temperatura ambiente. Já foi reportado anteriormente que o ângulo de contacto da cortiça é de cerca de 84°, mas reduz com o tempo devido à sua permeabilidade (Fernandes *et al.*, 2014). De acordo com a literatura, uma vez que a humidade penetre na cortiça, esta tende a avolumar e, assim que o período de saturação ocorra, pode comprometer as propriedades mecânicas do material compósito. Assim, a adição de partículas de cortiça ao polímero resulta numa maior absorção de água por parte dos compósitos. Segundo Fernandes (2013), é possível que os grupos polares hidroxílicos e carboxílicos, presentes na superfície da cortiça, sejam responsáveis pela absorção de água. Ainda, segundo ele, a absorção de água por parte dos materiais lignocelulósicos é, em parte, devido à presença de pequenos poros e ligações de hidrogéneo presentes em bio componentes, espaços entre as interfaces ou micro fissuras provocadas durante o processo de extrusão.

Analisando os provetes, podemos notar que o polímero criou uma camada superficial, incapsulando os grãos de cortiça no interior. Desta forma, o polímero tem maior presença na medição do ângulo do contacto, uma vez que reveste toda a superfície exterior do provete. O facto dos polímeros, em estado puro, estarem na região hidrofílica influencia a molhabilidade dos restantes compósitos. Este comportamento de hidrofiliçidade pode advir das condições de processamento dos materiais, neste caso do processo de injeção.

Em relação à adição de agente de acoplamento não podemos comprovar que o mesmo afecte a superfície do material. Seria de esperar que a adição do agente de acoplamento alterasse o

comportamento de molhabilidade do compósito, baseando-nos em estudos anteriormente realizados por Fernandes et al. (2014a). Era esperado que os grupos de $[-(\text{CO})_2\text{O}-]$ do anidrido malaico interagissem com os grupos hidroxílicos, presentes na cortiça, de forma a aumentar a adesão e diminuir a quantidade de grupos polares na superfície do compósito, diminuindo assim a molhabilidade (Fernandes *et al.*, 2014b).

Tal como não podemos comprovar a influência do agente de acoplamento, também não podemos comprovar a influência da percentagem de cortiça nas medições do ângulo de contacto das amostras. Esta conclusão incide com maior intensidade nos CPC com HDPE, uma vez que apresentaram uma mistura menos homogénea da matriz e do reforço.

4.2.4. ANÁLISE TÉRMICA

As temperaturas características dos compósitos (fusão, cristalização, transições polimórficas, reações, transição vítrea) e a sua estabilidade térmica foram investigadas através de DSC/TGA. Todos os resultados relevantes acerca dos materiais em estudo estão sumarizados nos Quadros 4.6 e 4.7.

CPC com matriz polimérica de PP

O PP puro apresenta uma temperatura de cristalização (T_c) de 109,09 °C. Comparando o PP puro com os CPC de PP a T_c mudou para temperaturas ligeiramente mais elevadas. O aumento da T_c pode ser devido ao efeito nucleante da cortiça presente nos compósitos.

O Quadro 4.6 também mostra a temperatura de fusão (T_m) do PP, que se situa nos 157,40 °C. A temperatura de fusão dos compósitos não foi significativamente afetada pela adição de cortiça, ou seja, a adição de cortiça à matriz de PP não tem uma grande influência na espessura das lamelas cristalinas do polímero (Fernandes *et al.*, 2010).

Os valores de ΔH_m providenciam informações importantes acerca da cristalinidade e apresentam variações significativas nos compósitos. Estes resultados levam-nos a concluir que, o aumento da concentração de cortiça, de 15 % (m/m) para 30% (m/m), diminui a cristalinidade do polímero na maior parte das composições, exceto nos compósitos com concentrações de 8 % (m/m) de PP-g-MA. A diminuição da cristalinidade pode estar relacionada com o aumento das zonas amorfas associado ao aumento de concentração cortiça no compósito.

Em relação ao agente de acoplamento podemos sugerir que, a sua adição contribui para a diminuição da cristalização. Este comportamento não está de acordo com os resultados obtidos por Fernandes *et al.* (2014a) e Silva *et al.* (2016) que sugerem que o aumento da concentração de PP-g-MA na mistura está ligada a uma maior cristalização. O aumento da cristalinidade pode estar dependente do grau de compatibilidade entre a matriz polimérica e a cortiça assim como de uma mistura heterogénea das fases, a qual pode comprometer severamente os resultados obtidos.

As análises TGA mostram que o início de degradação térmica dos CPC ocorre entre os 436°C e os 439°C com perdas de massa situadas entre 92% e os 96%. O DTG dá-nos conhecimento das temperaturas de decomposição (T_{max}) dos materiais em estudo. Os CPC, em geral, mostraram temperaturas de degradação mais elevadas do que o PP puro, ou seja, a matriz

polimérica tem tendência a decompor mais rapidamente do que os componentes da cortiça. A cortiça confere uma barreira térmica à matriz termoplástica a temperaturas elevadas devido à presença de lenhina, a qual fornece uma maior resistência térmica. Assim, a adição de cortiça à matriz de PP aumenta a estabilidade térmica do polímero.

Quadro 4.6 - Propriedades térmicas das amostras testadas de PP e CPC com PP

		PP	CPC1	CPC2	CPC3	CPC4	CPC5	CPC6
D S C	T_c (°C)	109,09±0,13	111,18±0,89	110,46±0,40	110,78±0,33	111,26±0,45	110,58±0,43	112,61±0,36
	T_m (°C)	157,40±0,26	158,91±1,08	159,87±0,36	160,33±0,514	160,19±0,42	160,69±0,96	159,95±0,19
	ΔH_m (j/g)	65,07±3,45	44,98±2,71	31,45±3,78	39,99±7,65	30,09±12,33	29,53±3,83	25,36±2,75
	X_c (%)	31,1	25,3	21,5	22,5	20,6	16,6	17,3
T G A	T_{on} (°C)	432,51±1,66	439,11±0,61	436,20±0,37	439,11±0,37	438,36±0,7	438,94±1,14	437,66±0,14
	Mass loss (%)	98,91±0,43	96,93±0,14	93,03±1,43	95,25±0,85	93,09±0,25	95,18±0,35	92,43±0,31
D T G	T_{max} (°C)	454,89±0,46	465,69±1,94	469,66±0,59	467,95±1,78	470,96±0,74	467,71±0,4	470,54±0,94

CPC com matriz polimérica de HDPE

Em relação ao HDPE podemos observar, recorrendo ao Quadro 4.7, que tem uma temperatura de cristalização (T_c) de 112,23 °C. Comparando o HDPE puro com os CPC de HDPE podemos observar que a T_c varia consoante o compósito em estudo. Os compósitos referentes ao **CPC7** e **CPC10** têm uma ligeira subida da T_c e do grau de cristalinidade (X_c), ou seja, a presença da cortiça nestes compósitos promove a cristalização. Este comportamento é atribuído ao efeito nucleante da cortiça (Fernandes *et al.*, 2014b). Os resultados obtidos também nos levam a concluir que os CPC têm uma maior cristalinidade (X_c) do que o polímero puro.

O Quadro 4.7 mostra a temperatura de fusão (T_m) do HDPE, que se situa nos 133,28 °C. Podemos observar que a temperatura de fusão dos compósitos não foi afetada em relação ao polímero puro com a adição de 15 % (m/m) de cortiça (**CPC7**, **CPC9** e **CPC11**). Por outro lado, o aumento da concentração de cortiça de 15 % (m/m) para 30 % (m/m) aumentou a T_m (**CPC8**, **CPC10** e **CPC12**).

A adição de 15 % (m/m) de cortiça ao HDPE resultou num aumento da cristalinidade. Uma possível explicação para esta observação pode estar relacionada com a formação de novas zonas cristalinas em torno das partículas de cortiça, através de uma cristalização esferulítica da superfície (Fernandes *et al.*, 2014a). Por outro lado, o aumento da concentração de cortiça, de 15 % (m/m) para 30 % (m/m), diminuiu o grau de cristalinidade em todas as composições, o que pode estar relacionado com o aumento das zonas amorfas promovidas pelo aumento da concentração de cortiça.

Em relação ao agente de acoplamento, nos compósitos com adição de 15% (m/m) de cortiça (**CPC 7**, **CPC9** e **CPC11**), o aumento da concentração na mistura de 2% (m/m) para 5 % (m/m) de PE-g-MA não contribuiu para uma aumento da cristalização. De 5 % (m/m) para 8 % (m/m) de PE-g-MA houve um aumento da cristalização. Para uma adição de 30 % (m/m) de cortiça

(CPC 8, CPC10 e CPC12), o comportamento de cristalização também não foi linear, aumentando de 2% (m/m) para 5 % (m/m) de PE-g-MA e diminuído de 5 % (m/m) para 8 % (m/m) de PE-g-MA. No geral, comparando os CPC com o polímero puro, podemos comprovar que os resultados obtidos estão de acordo com estudos anteriormente realizados, que sugerem que a cristalização dos agentes de acoplamento baseados em anidrido maleico é mais rápida do que no polímero puro, devido à possibilidade de ramificação das cadeias poliméricas do anidrido maleico e melhor distribuição na matriz polimérica (Fernandes *et al.*, 2014a).

As análises TGA sugerem que o início de degradação térmica dos CPC com HDPE é distinta para cada compósito em estudo. Na maior parte das composições a degradação inicia-se mais cedo do que no polímero puro, exceto no caso do **CPC11**. Também se torna importante salientar que, e apenas no caso do **CPC8**, a adição de 30 % (m/m) de cortiça promoveu um aumento da temperatura de início de degradação.

O DTG permite-nos conhecer as temperaturas de decomposição (T_{max}) dos materiais em estudo. Os CPC com HDPE, em geral, mostraram temperaturas de degradação entre os 481°C e os 487 °C. O aumento da concentração de cortiça na mistura diminuiu a perda de massa em todas as composições.

Quadro 4.7 - Propriedades térmicas das amostras testadas de HDPE e CPC com HDPE

		HDPE	CPC7	CPC8	CPC9	CPC10	CPC11	CPC12
D S C	T_c (°C)	112,23±0,82	114,14±1	109,767±0,50	111,49±0,75	109,99±0,61	113,9±0,26	110,18±0,54
	T_m (°C)	133,28±0,54	133,37±1,12	138,07±0,3	137,17±0,40	137,67±0,51	133,54±0,75	137,78±0,47
	ΔHm (j/g)	147,25±7,79	137,37±2,61	103,78±7,03	137,50±7,47	107,32±4,06	141,03±4,71	105,80±6,44
	X_c (%)	50,3	55,2	50,6	55,2	52,3	56,6	51,6
T G A	T_{on} (°C)	462,32±0,44	439,11±1,01	456,73±1,02	456,46±0,70	450,81±2,93	464,32±0,81	458,51±1,92
	Mass loss (%)	99,77±0,24	95,83±0,94	89,40±0,44	97,53±0,24	93,63±1,23	94,91±0,44	88,92±0,73
D T G	T_{max} (°C)	483,76±0,70	481,39±0,73	485,39±1,21	480,68±1,78	484,84±0,22	482,21±0,50	487,53±1,33


4.2.5. FTIR – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A análise FTIR foi realizada para estudar o espectro de emissão do material. Cada um dos picos referenciados nos espectros de cada material estão relacionados com ligações químicas. Cada ligação química possui frequências de vibração específicas, que por sua vez estão relacionadas com os níveis de energia dos materiais. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibratório. Uma determinada absorção de energia por parte do material pode aumentar proporcionalmente com a presença crescente de um determinado grupo funcional na molécula. Os grupos funcionais mais influentes estão representados no Quadro 4.8.

Os gráficos de espectroscopia por infravermelhos são compostos por duas regiões distintas. A primeira região, que corresponde a números de onda até 1500 cm^{-1} (para a esquerda do espectro), é considerada uma zona de diagnóstico, uma vez que qualquer sinal representado

nesta zona do espectro está ligado à presença de um determinado grupo funcional. De 1500 cm^{-1} em diante (para a direita do espectro) temos a região que funciona como uma impressão digital da molécula e, apesar de ser de análise mais complexa, é considerada única para cada molécula.

Quadro 4.8 - Grupos Funcionais mais importantes da espectroscopia por infravermelhos

Type of bond	Wavenumber (cm^{-1})	Intensity
C≡N	2260-2220	medium
C≡C	2260-2100	medium to weak
C=C	1680-1600	medium
C=N	1650-1550	medium
	-1600 and -1500-1430	strong to weak
C=O	1780-1650	strong
C-O	1250-1050	strong
C-N	1230-1020	medium
O-H (alcohol)	3650-3200	strong, broad
O-H (carboxylic acid)	3300-2500	strong, very broad
N-H	3500-3300	medium, broad
C-H	3300-2700	medium

Numa primeira análise convém especificar que não é particularmente importante analisar em detalhe as absorções **CH** perto dos 3000 cm^{-1} , uma vez que quase todos os compósitos têm este tipo de absorções. Olhando para o espectro podemos validar esta afirmação uma vez que todos os materiais em estudo apresentam os mesmos picos nesta zona. Apesar da cortiça ser maioritariamente constituída por suberina, existem na sua composição diversos outros compostos tais como a lenhina e polissacarídeos. Pelo facto da cortiça ser composta por diversos compostos torna-se difícil a sua análise espectral. No espectro da cortiça é possível visualizar uma curva entre os 3200 e 3600 cm^{-1} , que é atribuída à deformação axial do grupo funcional **O-H**, característicos dos hidrocarbonetos e ligações da lenhina (Şen, 2012). O espectro da cortiça tem picos característicos deste tipo de materiais, com picos mais intensos em 2918 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1735 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} , característicos das ligações químicas **C-H** e **O-C=O**. Os picos referentes a 2918 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} estão relacionados com a suberina, celulose, hemicelulose, compósitos de baixo peso molecular e polissacarídeos. Também apresenta uma banda mediana aos 1508 cm^{-1} , característica das ligações químicas da lenhina (Fernandes, 2013). O espectro de cortiça e a sua análise podem ser visualizados na Figura 4.14 e Quadro 4.9 respectivamente.

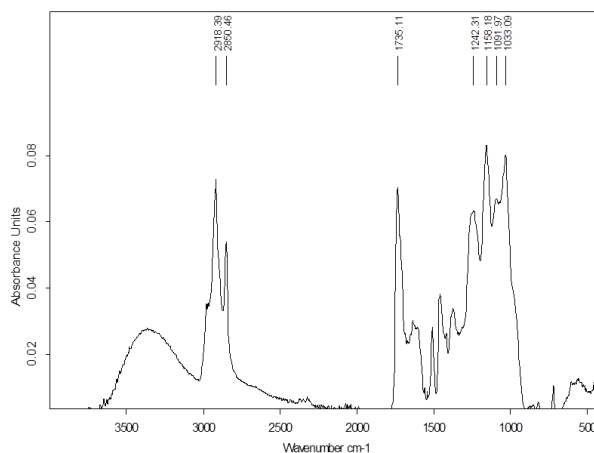


Figura 4.15 – Espectro FTIR da cortiça

Quadro 4.9 - Análise espectros FTIR da cortiça (Şen, 2012)

Frequency range (cm ⁻¹)	Functional Group	Origin	Heating effect on absorbance intensity
3420-3429	O-H stretch	Polysaccharides	Decrease
2923-2925	Asymmetric C-H vibration	Suberin	Increase
2852-2854	Symmetric C-H vibration	Suberin	Increase
1733-1737	C=O stretch	Suberin	Increase
1625	C-O stretch	Calcium oxalate	Unchanging
1510-1514	Aromatic skeletal vibrations	Guaiacyl lignin	Increase
1461-1463	Asymmetric C-H deformations	Guaiacyl lignin	Increase
1423-1429	H-C-H scissoring	Cellulose	Decrease
1363-1375	C-H stretch	Syringyl lignin	Increase
1317-1319	H-C-H rocking vibration	Syringyl lignin	Increase
1259-1267	C=O stretch	Suberin	Increase
1159-1172	Asymmetric C-O-C vibration	Suberin	Increase
1110-1116	C-C and C-O stretching	Polysaccharides	Decrease
1037-1066	C-O valence vibration	Polysaccharides	Decrease

CPC COM MATRIZ POLIMÉRICA DE PP

No caso do polipropileno as cadeias de moléculas são compostas por átomos de carbono sob a forma de diferentes grupos (Figura 4.15). Cada um deles está representado em espectros de espectroscopia por infravermelhos com a absorção associada aos valores de número de onda (Figura 4.16). No Quadro 4.10 estão representadas as diferentes ligações químicas associadas aos picos do espectro do polipropileno.

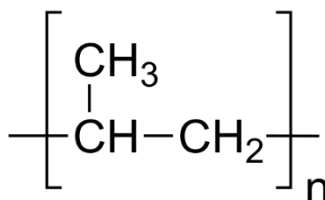


Figura 4.16 - Estrutura química do Polipropileno

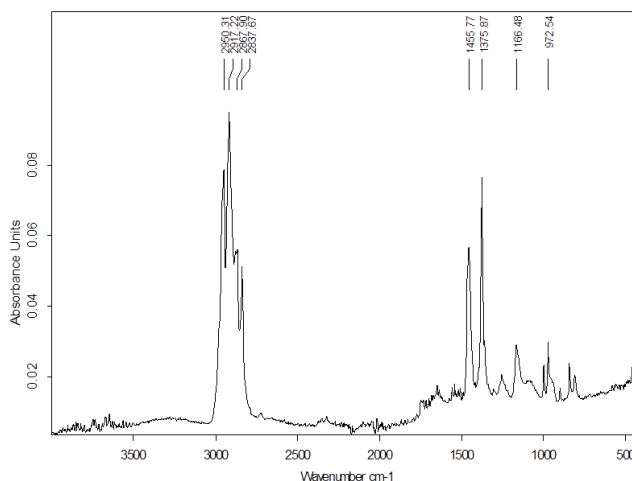


Figura 4.17 - Espectro FTIR polipropileno

Quadro 4.10 - Correspondência entre os picos do espectro de Polipropileno e os grupos funcionais respectivos (Powder Buck Solids, 2017)

Wave number, cm ⁻¹	Absorbing group and type of vibration
2916	va (CH ₂)
2959	va (CH ₃)
2881	vs (CH ₃)
2841	vs (CH ₂)
1460	δa (CH ₃)
1376	δs (CH ₃)
1357,	γw (CH ₂ - CH)
1328	γw (CH ₂ - CH)
1302, 1224, 941	Carbon lattice pulsation
1170, 1153	γw (CH ₃), δ (CH ₂), δ (CH)
975, 899,	γr (CH ₃), vr (CH ₂), vr (CH)
841, 810	γr (CH ₂), vr (CH), vr (CH ₃)
765	γw (CH ₂)

*) vs - stretching vibration symmetrical and va -asymmetrical, δs - deformation vibration symmetrical and δa - asymmetrical, γw - wagging vibration, γr - rocking vibration

Olhando para o espectro de emissão dos CPC podemos notar uma maior influência da presença de polímero no compósito, uma vez que ele apresenta um espectro semelhante ao polímero puro. Este comportamento pode dever-se à mistura heterogênea do material e à baixa percentagem de cortiça. Cada um dos picos do espectro está relacionado com uma determinada ligação, sendo que alguns dos picos presentes são comuns tanto na matriz como no reforço, sendo assim normal encontrar a presença dos mesmos picos, ou seja, do mesmo tipo de ligações químicas nos CPC (Stark, 2004). A presença da cortiça está relacionada com o pico referente a 1736 cm⁻¹, o qual pode ser observado em ambos os compósitos (**CPC3** e **CPC4**). No compósito referente ao **CPC3** é mais difícil a sua localização devido à presença de maior ruído no espectro.

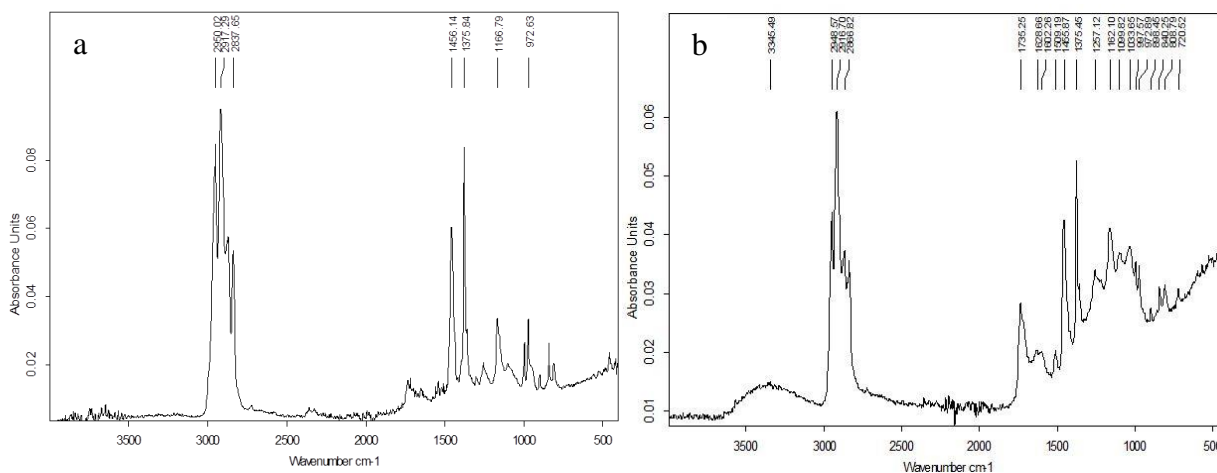


Figura 4.18- Espectro FTIR (a) CPC3 (b) CPC4

CPC COM HDPE

O HDPE é constituído essencialmente por cadeias **CH₂** (Figura 4.18) e pode apresentar configurações distintas, que variam consoante a região do material (amorfa ou cristalina). Olhando para o espectro do HDPE podemos ver dois picos bastante elevados na região entre os 3300 e os 2700 cm⁻¹, correspondente aos grupos funcionais **C-H** (Figura 4.19). Os restantes picos, podemos constatar pelo Quadro 4.11, representam também eles o grupo **CH₂**.

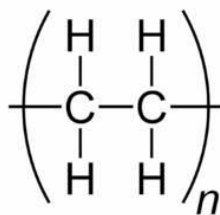


Figura 4.19 - Estrutura química do polietileno de alta densidade (HDPE)

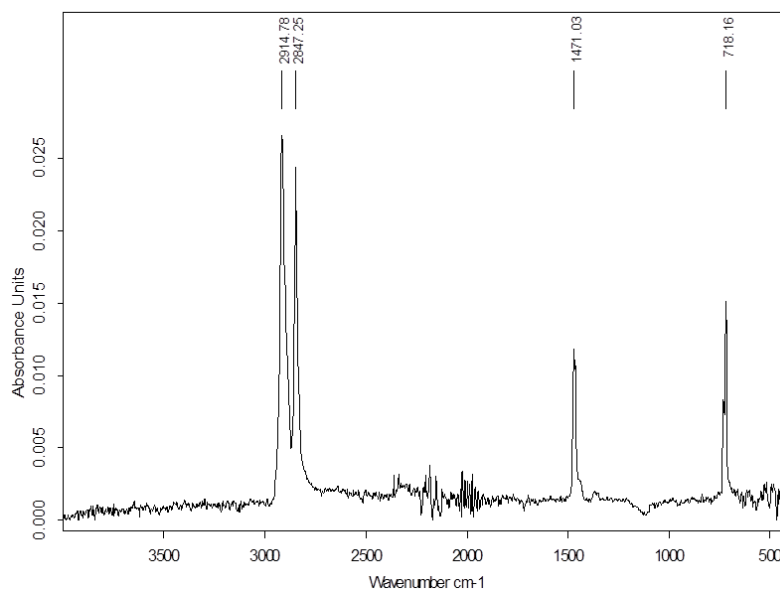


Figura 4.20 - Espectro FTIR Polietileno

Quadro 4. 11 - Correspondência entre os picos do espectro de polipropileno e os grupos funcionais respectivos (Krimm, 1955)

Frequency, cm ⁻¹	Intensity	Polarization	Assignment*
2959	w(sh)	...	$\nu_a(\text{CH}_2)$
2925	vs	σ	$\nu_a(\text{CH}_2)^c$
2874 ^b	vw	...	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2853	s	σ	$\nu_s(\text{CH}_2)^d$
2640	w	σ	
2295	vw	σ	
2130	vw	σ	
2010	vw	π	1303+721=2024
1890	vw	σ	
1805	vw	π	
1710	vw	σ	
1470 ^b	s	σ	} $\delta(\text{CH}_2)$
1460	s	σ	
1456 ^b	vw	...	$\delta_a(\text{CH}_2)$
1375	m	$\pi(?)$	$\delta_s(\text{CH}_2)$
1369	w	π	$\gamma_w(\text{CH}_2)$
1353	w	π	$\gamma_w(\text{CH}_2)$ amorphous regions
1303	w	π	$\gamma_w(\text{CH}_2)$ amorphous regions
1170	vw	π	
1150	vw	π	
1110	vw	π	
1080	vw	σ	$\nu(\text{CC})$ amorphous regions
1065	vw(sh)	σ	$\nu(\text{CC})$
965	vw	...	
888	vw	σ	$\gamma_r(\text{CH}_2)$
731	m	σ	} $\gamma_r(\text{CH}_2)$
721	s	σ	
600	vw	...	
543	w	...	
200	vw	...	

* ν = stretching, δ = bending, γ_w = wagging, γ_r = rocking.
^b Observed in grating spectra of polyethylene.
^c Split in *n*-paraffin spectra, with components at 2924 cm⁻¹ and 2899 cm⁻¹.
^d Split in *n*-paraffin spectra, with components at 2857 cm⁻¹ and 2850 cm⁻¹.

De seguida, temos representados os diferentes espectros referentes aos CPC com matriz de HDPE. Podemos constatar a presença da cortiça no espectro de emissão dos CPC. Esta afirmação pode ser validada olhando para o pico referente ao número de onda de 1736 cm^{-1} , que não se encontra presente no espectro do HDPE puro, mas que se encontra representado no espectro da cortiça, como observado na Figura 4.20. Este pico pode dever-se a um estiramento de vibração dos ésteres dos grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), que podem resultar da reação de esterificação entre os grupos OH da cortiça e os grupos funcionais do polietileno. Estas ligações éster podem oferecer uma melhor molhabilidade e dispersão, que por sua vez resultam numa melhoria das propriedades mecânicas e térmicas dos bio-compósitos (Fernandes, 2013).

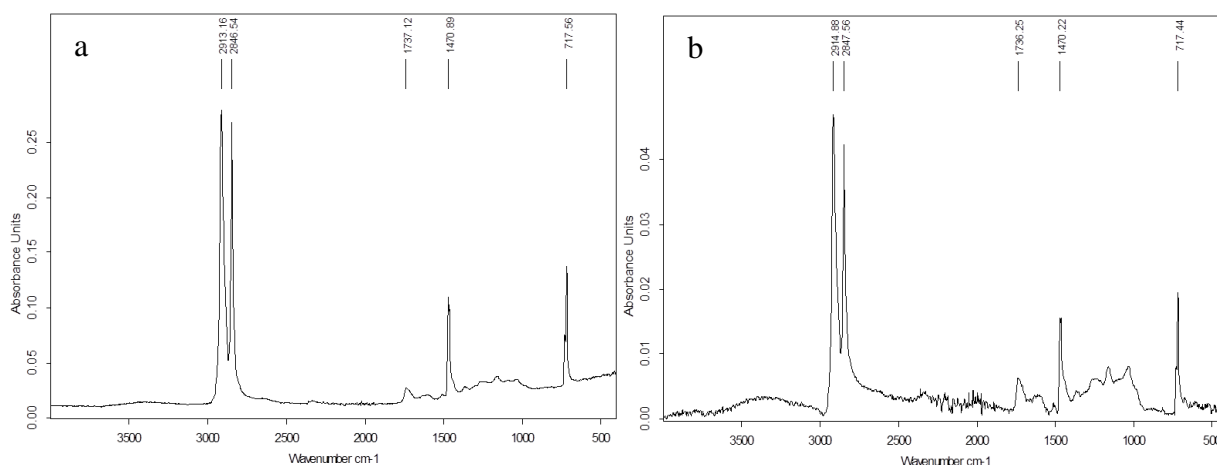


Figura 4.21 - Espectros FTIR (a) CPC9 (b) CPC10

4.2.6. MICRO-CT - MICROTOMOGRAFIA COMPUTORIZADA

A técnica de tomografia computadorizada, também designada como Micro-CT, foi usada para estudar a estrutura interna dos compósitos de cortiça. O Micro-CT permite reconstruir uma série de imagens planas em configurações espaciais e, desta forma, visualizar internamente a estrutura dos materiais em estudo. Foram analisados os materiais CPC, com matriz polimérica de PP e HDPE, de maior resistência mecânica. De seguida, encontram-se descritos os diferentes materiais e respetivas análises efetuadas:

CPC COM MATRIZ DE POLIPROPILENO

Com base na observação dos compósitos com matriz polimérica de PP extrudidos, representados na Figura 4.22 a) e b), podemos visualizar porosidades no centro do compósito e uma zona de material mais comprimido junto às paredes externas. Este comportamento do material pode dever-se à libertação de gases gerados durante o processo. Uma das soluções para este problema seria a montagem de um sistema de ventilação apropriada com vácuo ou um sistema de desvolatilização, de forma a eliminar os gases e produtos residuais gerados durante o processo de extrusão (Fernandes, 2013).

A limitação imposta pela resolução utilizada aquando do ensaio não permite distinguir as partículas da cortiça no seio da matriz polimérica, ou seja, não é possível através das imagens retirar conclusões acerca da adesão entre as duas fases. Podemos, contudo, ver uma clara

diferença nas imagens relativas a 15 % (m/m) e 30 % (m/m) de cortiça, tendo as amostras de 30 % (m/m) maior presença de porosidades e uma parede exterior mais fina.

Pela observação das Figuras 4.22 c) e d) das imagens tomográficas das amostras injetadas podemos visualizar uma maior compressão do material do que nos filamentos extrudidos. Contudo, também é possível visualizar pequenas aberturas ou brechas ao longo da amostra, apesar destes espaços serem reduzidos significativamente face à extrusão. De 15 % (m/m) para os 30 % (m/m) de cortiça não é possível retirar muitas conclusões, apesar de ser possível visualizar uma configuração diferente das brechas, tendo nas amostras de 30 % (m/m) um formato mais alongado e nas de 15 % (m/m) uma forma mais arredondada. São vários os fatores que podem ter levado a este tipo de comportamento reológico por parte do material, tais como: a estrutura, peso e distribuição moleculares. Outros parâmetros bastante importantes a ter em conta são os de processamento, que incluem a temperatura e pressão. Também é de frisar que a adição de cortiça ao polímero resulta num aumento da viscosidade. Um aumento de 5 % (m/m) de cortiça à matriz polimérica do PP pode provocar uma redução de cerca de 50% do MFI, revelando as tensões que ocorreram durante o processo de extrusão (Fernandes, 2013). Esta conclusão está de acordo com diversos outros estudos que envolvem a adição de reforços de origem natural a materiais de origem polimérica. O agente de acoplamento também pode ter um papel bastante importante em termos reológicos. O anidrido maleico pode atuar como promotor de fluidez do material, uma vez que melhora substancialmente a interface entre a cortiça e o polímero. Este comportamento pode ser atribuído ao efeito lubrificante/plastizante do agente de acoplamento. Além disso, o facto do agente de acoplamento ter uma estrutura similar ao da matriz do compósito resulta em maiores vantagens em termos de compatibilidade.



Figura 4.22 - Amostras de CPC com PP processados por extrusão e injeção

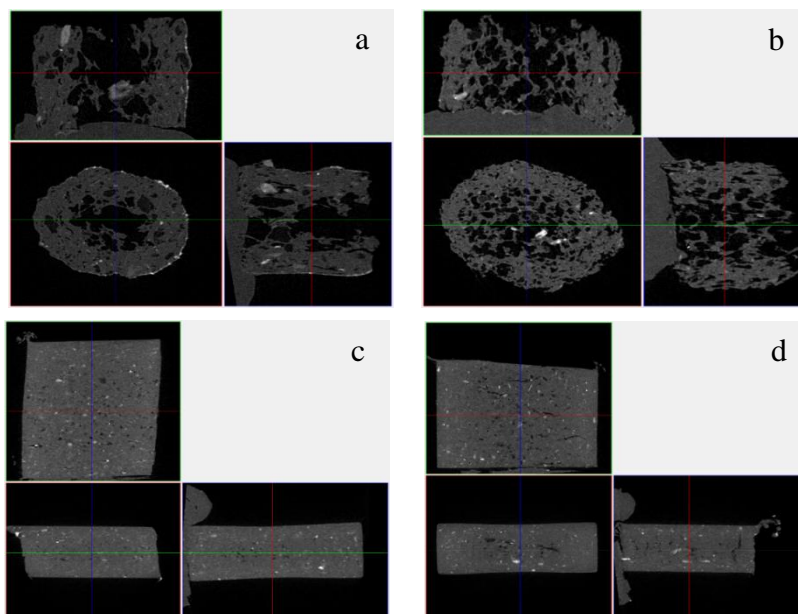


Figura 4.23 - Micro-CT das amostras de CPC com matriz polimérica de PP: (a) extrusão CPC com 15 % (m/m) de cortiça; (b) extrusão CPC com 30 % (m/m) de cortiça; (c) injeção CPC com 15 % (m/m) de cortiça; (d) injeção CPC com 30 % (m/m) de cortiça

CPC COM MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIETILENO

Os CPC com matriz polimérica de HDPE, representados na Figura 4.24, tal com os anteriores com matriz polimérica de PP, mostram imagens bastante idênticas, tanto nos filamentos injetados como nos extrudidos, o que nos leva a crer que este tipo de comportamento pode ter a ver com a interação que se dá entre o polímero e a cortiça durante o processo. Durante o processo de extrusão as baixas temperaturas e pressões utilizadas não permitem ao HDPE fluir tão bem como a temperaturas e pressões mais elevadas no processo de injeção. Além disso, o processo de extrusão pode originar uma absorção de humidade e encolhimento dos grãos de cortiça. Estas ações podem resultar em vazios na interface entre a fibra e o polímero, assim como rachaduras no HDPE (Stark, 2007).



Figura 4.24 - Amostras de CPC com HDPE processados por extrusão e injeção

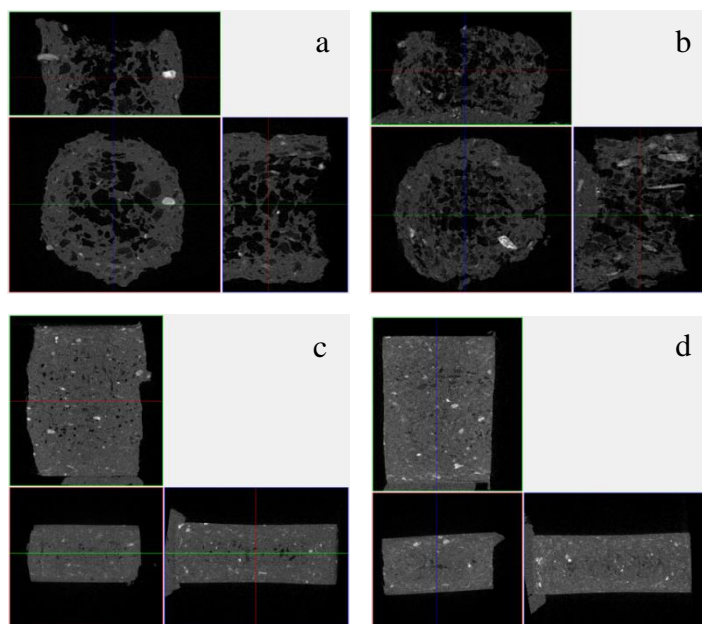


Figura 4.25 - Micro-CT das amostras de CPC com matriz polimérica de HDPE: (a) extrusão CPC com 15 % (m/m) de cortiça; (b) extrusão CPC com 30 % (m/m) de cortiça; (c) injeção CPC com 15 % (m/m) de cortiça; (d) injeção CPC com 30 % (m/m) de cortiça

4.2.7. SEM – MICROSCOPIA ELETRÓNICA POR VARRIMENTO

Através da observação das imagens obtidas pelo SEM, na Figura 4.25, podemos logo, numa primeira análise, observar uma clara diferença entre as imagens das amostras obtidas por extrusão e por injeção.

No caso da amostra processada por extrusão, representada na Figura 4.25 a) e b), podemos distinguir claramente a presença da cortiça, representada através de pequenos alvéolos distribuídos regularmente e compactamente no seio da matriz polimérica, que se encontra ao redor da zona discrita. A uma resolução de imagem de menor magnitude conseguimos verificar visualmente a elevada concentração de cortiça presente. Apesar de apenas ter uma adição de 15 % (m/m) de cortiça a respetiva quantidade em volume é significativamente maior, uma vez que o polímero tem uma massa específica quase 5 vezes superior à da cortiça.

A amostra processada por injeção, observada na Figura 4.25 c) e d), apresenta, por outro lado, uma distribuição muito mais homogénea da cortiça na matriz polimérica, sendo difícil distinguir as diferentes fases, mostrando uma boa interação entre as partículas de cortiça e a matriz polimérica, uma vez que não é possível observar espaços vazios.

Também se torna importante referir que a distribuição da cortiça, principalmente nas amostras extrudadas, não é homogénea, em parte devido ao seu processamento, o que resulta numa variação em termos de composição de grânulo para grânulo em estudo. No caso das amostras injetadas, este problema é bastante menor, uma vez que o método de processamento permite compactar melhor o material. Ainda assim, podem ocorrer variações da composição, de zona para zona, influenciando a sua análise por SEM.

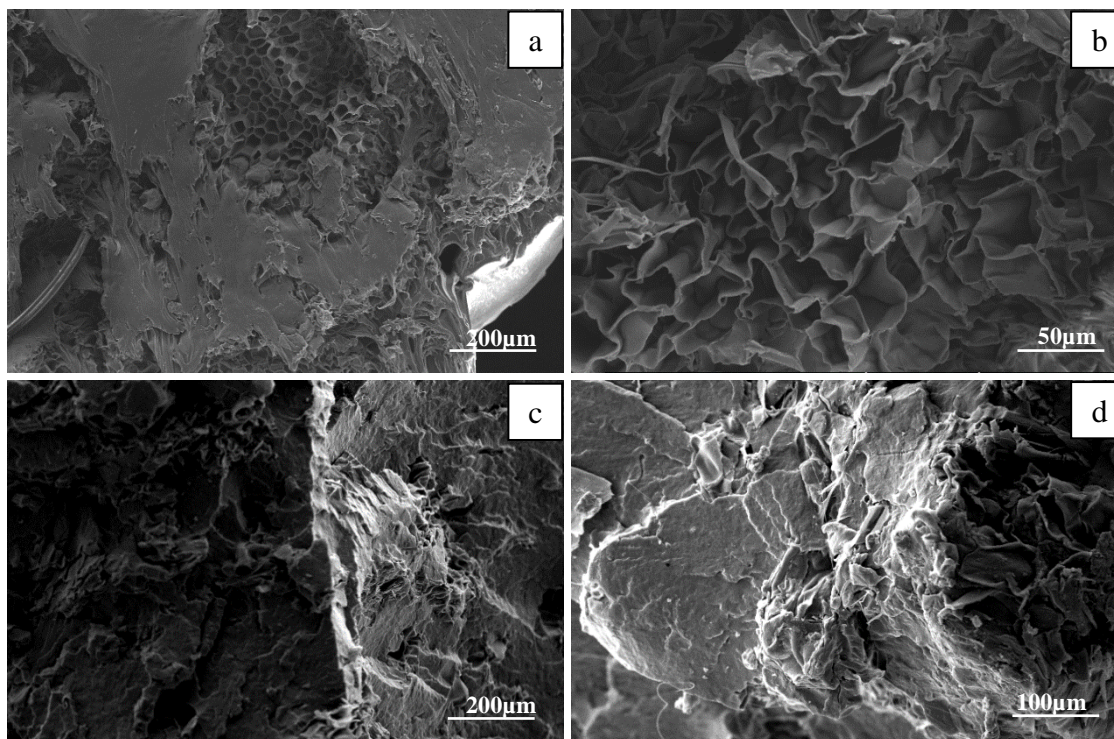


Figura 4.26 - Análise SEM do CPC1: (a) e (b) processo de extrusão; (c) e (d) processo de injeção

De seguida, olhando para a Figura 4.26, com o aumento do agente de acoplamento de 2 % (m/m) para 5% (m/m) podemos notar algumas diferenças.

No caso da amostra extrudada, observada na Figura 4.26 a) e b), tal como para as amostras anteriormente estudadas, podemos visualizar perfeitamente a estrutura da cortiça e da matriz polimérica como dois materiais separados, fruto da distribuição heterogénea das fases.

Em relação à amostra processada por injeção, representada na Figura 4.26 c) e d), existem diferenças bastante perceptíveis em comparação com a amostra injetada com 2 % (m/m) de PP-g-MA estudada anteriormente, evidenciando uma boa distribuição, mas não tão evidente, da cortiça na matriz polimérica.

Além da boa distribuição da cortiça podemos também observar a sua elasticidade e adesão à própria estrutura do polímero. O agente de acoplamento à base de anidrido maleico é um fator importante a considerar, uma vez que interage com os grupos polares da cortiça (maioritariamente grupos (OH) da lenhina e da hemicelulose) para formar ligações covalentes ou ligações de hidrogénio, resultando numa melhor afinidade química e aumentando a adesão entre as fases, além de alterar a aparência estética do próprio compósito, reduzindo a quantidade de espaços vazios e homogeneizando a interface entre a matriz e o reforço.

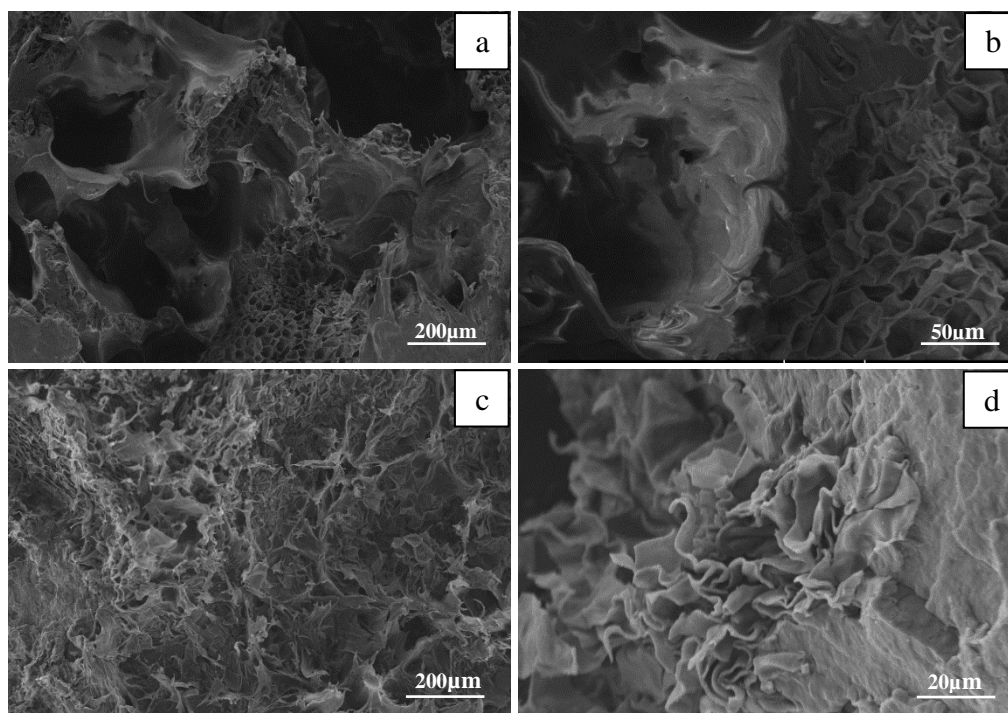


Figura 4.27 - Análise SEM do CPC3: (a) e (b) processo de extrusão; (c) e (d) processo de injeção

No caso do CPC com 8 % (m/m) de PP-g-MA, observados na Figura 4.27, podemos constatar algumas diferenças face aos anteriores compósitos em estudo.

Numa primeira análise, pudémos desde logo visualizar uma aumento da adesão entre os materiais na amostra de extrusão, principalmente se olharmos para a resolução de maior magnitude representada na Figura 4.27 b). O polímero parece interagir melhor com a estrutura da cortiça, apresentando uma superfície mais homogénea.

No caso da amostra processada por injeção, observada na Figura 4.27 c) e d), é possível diferenciar com alguma facilidade a estrutura da cortiça do polímero, mesmo em resoluções com menor magnitude, evidenciando uma perda de adesão em relação ao compósitos estudados anteriormente, com adição de 2 % (m/m) e 5 % (m/m) de PP-g-MA. Isto pode ser corroborado olhando para os ensaios mecânicos, onde a amostra com concentração de 8 % (m/m) de agente de acoplamento teve resultados de resistência mecânica menores do que a amostra com 5 % (m/m). Uma taxa de adição excessiva de agente de acoplamento pode comprometer a interface entre o bio material e o polímero, uma vez que aproxima demasiado o polímero da superfície hidrofílica da cortiça, diminuindo as propriedades mecânicas do compósito (Fernandes, 2013).

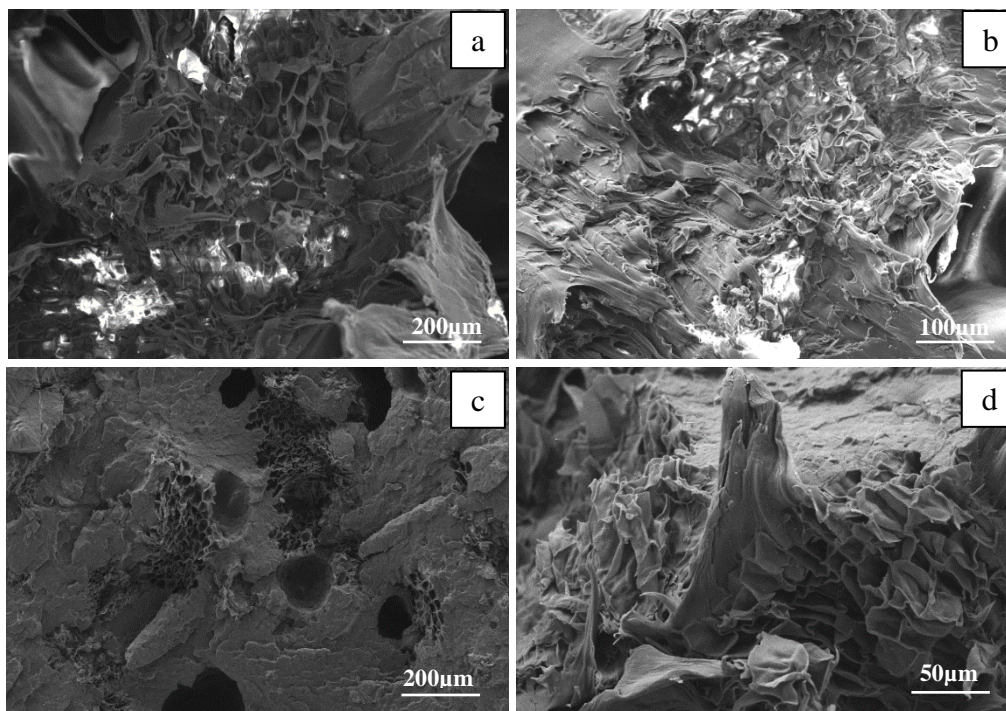


Figura 4. 28 - Análise SEM do CPC3: (a) e (b) processo de extrusão;
(c) e (d) processo de injeção

Nos SEM de CPC com matriz polimérica de HDPE, representados na Figura 4.28, é possível tanto na extrusão como na injeção visualizar facilmente a presença da cortiça.

Na amostra por extrusão, observada na Figura 4.28 a) e b), pode notar-se a existência de uma superfície com bastantes espaços vazios, o que pode comprometer seriamente a resistência do material.

Em relação à amostra injetada, representada na Figura 4.28 c) e d), podemos claramente distinguir a cortiça do polímero, constatando a fraca adesão entre o reforço e a matriz.

Apesar de em ambos os CPC (PP e HDPE) ser possível observar um estiramento do polímero em redor das células da cortiça, reduzindo os espaços vazios entre as diferentes fases, os CPC com matriz polimérica de PP parecem ter uma melhor distribuição da cortiça e melhor adesão à matriz polimérica.

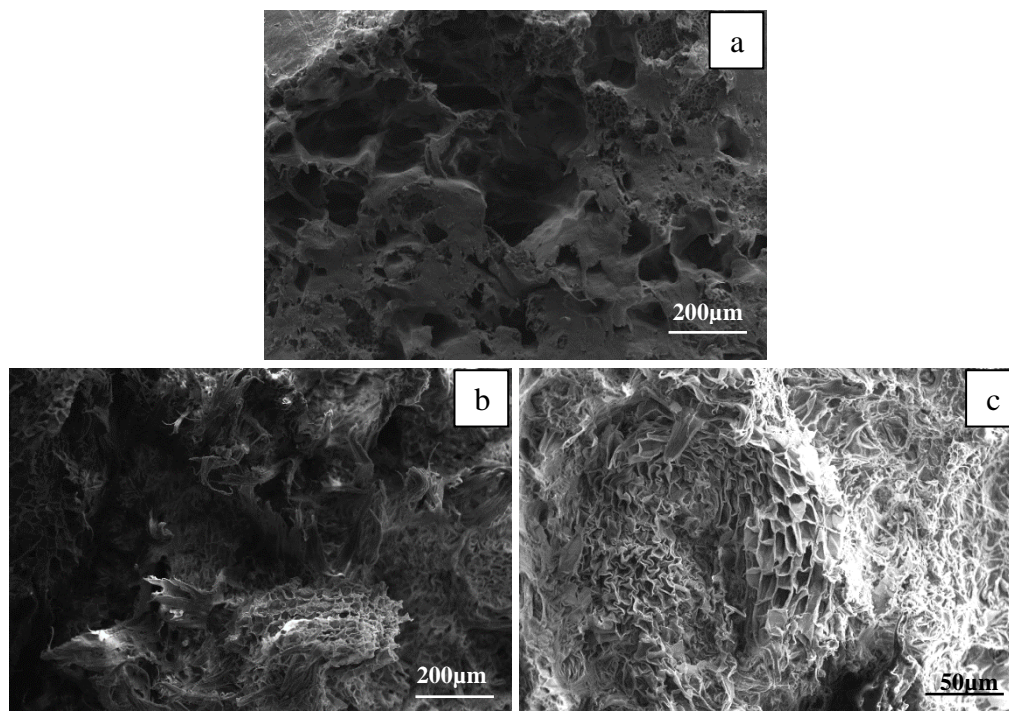


Figura 4.29 - Análise SEM do CPC9: (a) processo de extrusão; (b) e (c) processo de injeção

4.2.8. ENSAIOS MECÂNICOS

É de conhecimento comum que a interação entre a fibra e a matriz tem um efeito significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos (Fernandes *et al.* 2014a). De forma a caracterizar o comportamento mecânico dos compósitos de cortiça e polímero em estudo foram realizados ensaios à tração. Considerando a análise das curvas tensão/deformação dos gráficos apresentados e tendo em conta a influência do agente de acoplamento nas propriedades à tração do CPC com HDPE há dois tipos de abordagens distintas:

- O primeiro gráfico da Figura 4.29 a) compara o comportamento que o CPC, com 15 % (m/m) de cortiça, tem com o aumento da quantidade do agente de acoplamento na mistura. Pelo que podemos observar a amostra com 5 % (m/m) de PE-g-MA teve resultados de resistência superiores à amostra de 2 % (m/m) de PE-g-MA. Por outro lado, adição de 8 % (m/m) de PE-g-MA à amostra promoveu um decréscimo de resistência em relação à amostra de 5 % (m/m) de PE-g-MA. Em relação à deformação deu-se um aumento quanto maior a percentagem de PE-g-MA adicionada na mistura.
- O segundo gráfico da Figura 4.29 b) estuda o comportamento da cortiça nas mesmas circunstâncias, para uma concentração de 30 % (m/m) de cortiça na mistura. De entre as amostras em estudo, a amostra com adição de 5 % (m/m) de PE-g-MA é a que apresenta maior resistência mecânica. Em relação à deformação não há alterações significativas entre as amostras de 2 % (m/m) e 5 % (m/m) de PE-g-MA, mas entre os 5 % (m/m) e os 8 % (m/m) é possível visualizar um aumento.

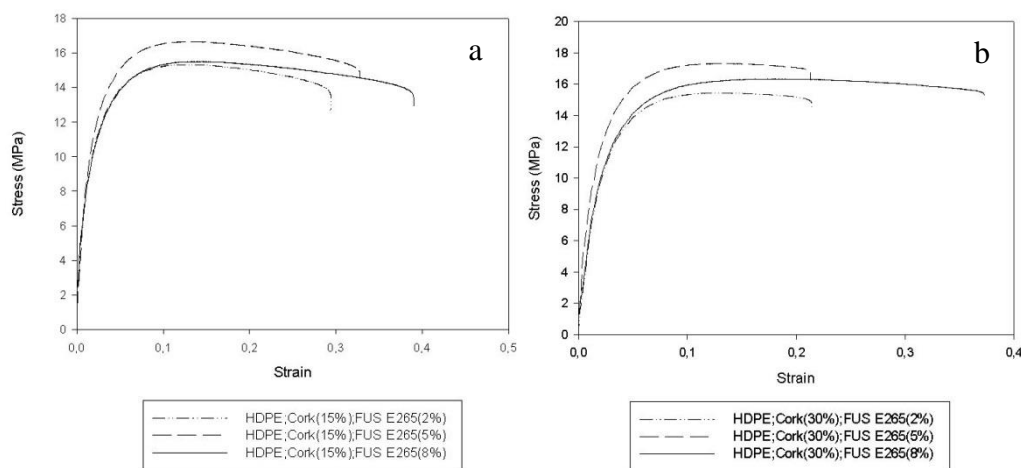


Figura 4.30 - Gráficos tensão/deformação de CPC com HDPE com variação de agente de acoplamento para (a) 15 % (m/m) de cortiça (b) 30 % (m/m) de cortiça

De seguida, tendo em conta as curvas tensão/deformação dos gráficos de CPC com PP representados na Figura 4.30, e tendo em conta a influência do agente de acoplamento, também podemos estabelecer uma relação entre as abordagens efetuadas:

- O primeiro gráfico da Figura 4.30 a) compara o comportamento do CPC com 15 % (m/m) de cortiça com o aumento da quantidade do PP-g-MA na mistura. Pelo que podemos ver, a amostra com maior resistência é a que corresponde à adição de 5 % (m/m) de PP-g-MA. Em relação à deformação, a amostra de 8 % (m/m) de PP-g-MA foi a que apresentou melhores resultados. Este comportamento prova que o aumento da resistência à tração não é proporcional ao aumento do agente de acoplamento, uma vez que o uso de 8 % (m/m) de PP-g-MA não promoveu um aumento da resistência mecânica, comparado com o CPC com 5 % (m/m) de PP-g-MA (Fernandes *et al.*, 2014a).
- O segundo gráfico da Figura 4.30 b) estuda o comportamento da cortiça nas mesmas circunstâncias para uma concentração de 30 % (m/m) de cortiça na mistura. Neste caso em particular, a tensão não variou significativamente com o aumento da concentração de agente de acoplamento na mistura. Em relação à deformação, a amostra de 8 % (m/m) de PP-g-MA apresentou um ligeiro aumento face à amostra com 5 % (m/m) de PP-g-MA. Podemos concluir que, neste caso específico, a utilização de uma percentagem de PP-g-MA de 8 % (m/m) pode ser benéfica para melhorar as características mecânicas do compósito.

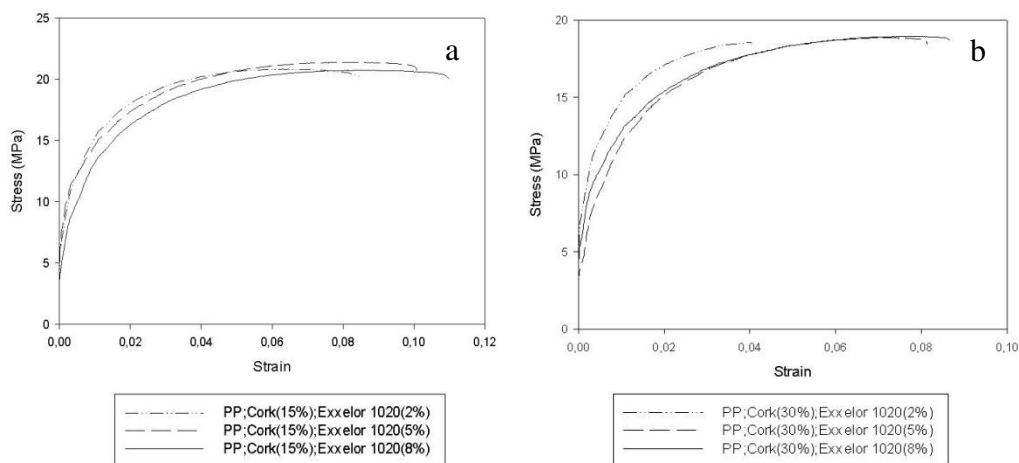


Figura 4.31 - Gráficos tensão/deformação de CPC com PP com variação de agente de acoplamento para (a) 15 % (m/m) de cortiça (b) 30 % (m/m) de cortiça

Por fim, considerou-se importante efectuar uma comparação entre as misturas que apresentaram melhores propriedades mecânicas de todos os CPC em estudo, com matriz polimérica de HDPE e PP:

- O primeiro gráfico da Figura 4.31 a) estuda o comportamento dos CPC com 15 % (m/m) de cortiça, com matriz polimérica de HDPE e PP. Podemos reparar que existe uma diferença significativa entre os CPC. O CPC com PP apresenta uma resistência superior ao CPC de HDPE, mas, por outro lado, a deformação é significativamente menor.
- O segundo gráfico da Figura 4.31 b) estuda o comportamento dos CPC para 30 % (m/m) de cortiça. As conclusões a que podemos chegar da análise do gráfico assemelham-se às conclusões retiradas para os CPC com 15 % (m/m) de cortiça.

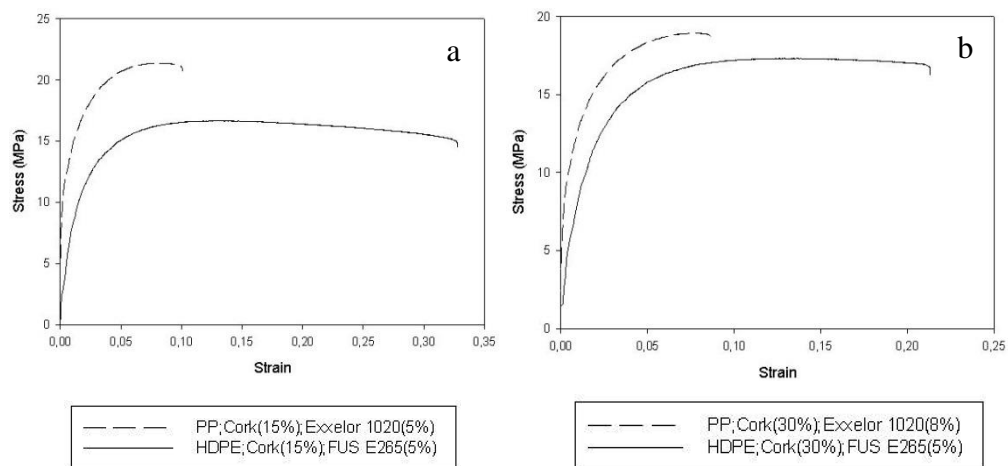


Figura 4.32 - Gráficos tensão/deformação de comparação entre os CPC com HDPE e PP para (a) 15 % (m/m) de cortiça (b) 30 % (m/m) de cortiça

O Quadro 4.12 resume os resultados mais importantes obtidos nos testes de tração:

- A resistência à tração e a deformação máxima foram significativamente reduzidas em todos os CPC em comparação com os polímeros puros de HDPE e de PP. A diminuição da resistência à tração pode ser, parcialmente, devida à incompatibilidade entre as partículas de cortiça e a matriz polimérica. A aderência entre o pó de cortiça e a matriz limita a carga aplicada, resultando numa diminuição da resistência à tração.
- Comparando os CPC com os polímeros puros em termos de módulo de elasticidade é possível observar uma diminuição, no caso dos CPC com HDPE. Os CPC com PP não obtiveram uma variação significativa.
- Os provetes de CPC, em geral, mostraram que havia evidência de uma correlação entre dados de deformação e tensão. No caso dos CPC com matriz polimérica de PP, de forma geral, com o aumento da percentagem de cortiça de 15 % (m/m) para 30 % (m/m) houve uma diminuição da resistência à tração e uma diminuição da deformação. Em relação ao módulo de elasticidade não houve uma variação significativa. Este comportamento está de acordo com o obtido por Fernandes *et al.* (2014a). Os CPC com HDPE mostraram um comportamento distinto. Aparte dos CPC9 e CPC10, onde o aumento da concentração de cortiça não proporcionou uma variação significativa da resistência à tração, nos restantes compósitos a resistência à tração variou consoante a taxa de agente de acoplamento adicionado ao compósito. Em relação ao módulo de elasticidade, tal com nos CPC com PP, não houve uma alteração significativa.
- De forma geral os compósitos de CPC com PP mostraram melhores resultados de resistência á tração do que os CPC com HDPE, mas menor deformação.

Quadro 4.12 - Propriedades à tração do HDPE e dos compósitos de cortiça e HDPE

Materiais	Deformação (%)	Tensão (Mpa)	Módulo de Elasticidade (Mpa)
PP	-	24.66 ± 0.28	1500*
HDPE	-	24.30 ± 0.09	850*
CPC1	9.01 ± 0.64	20.76 ± 0.05	1552.82 ± 297.64
CPC2	4.85 ± 1.27	18.48 ± 0.50	1542.90 ± 153.13
CPC3	10.17 ± 0.98	21.32 ± 0.11	1750.60 ± 315.92
CPC4	8.23 ± 0.23	18.82 ± 0.08	1360.25 ± 230.90
CPC5	11.07 ± 0.79	20.64 ± 0.09	1632.28 ± 190.05
CPC6	8.67 ± 1.11	18.96 ± 0.05	1589.50 ± 130.80
CPC7	29.75 ± 3.71	15.35 ± 0.13	456.14 ± 24.04
CPC8	31.32 ± 2.46	16.8 ± 0.14	528.43 ± 82.02
CPC9	39.06 ± 3.00	15.48 ± 0.29	484.69 ± 55.92
CPC10	22.00 ± 0.73	15.36 ± 0.26	530.74 ± 49.01
CPC11	21.16 ± 1.60	17.28 ± 0.11	520.36 ± 29.44
CPC12	38.52 ± 2.26	16.34 ± 0.23	542.51 ± 37.80

(*)Módulo de elasticidade de acordo com o referênciado na ficha técnica do material

4.2.9. IMPRESSÃO 3D

Para o desenvolvimento dos testes iniciais de impressão 3D foi desenvolvido um modelo CAD de uma peça para teste (Figura 4.32). A peça desenvolvida consistiu numa base com perfil quadrado que, à medida que aumenta a sua altura, vai rodando progressivamente em ângulos de 2 graus. A programação da peça utilizada para o robô está descrita no Anexo II.

Inicialmente e com base nas análises anteriormente realizadas aos CPC foi escolhido um dos materiais compósitos estudados, neste caso o **CPC3**. Inicialmente foi realizado um teste experimental apenas para testar o processamento do material. Uma vez que o bico de extrusão do robô vem com uma ponteira de 10mm de diâmetro foi feito o teste para este diâmetro de saída do filamento.

Para a impressão 3D da peça é importante referir que foi utilizada uma base aquecida, com respetivos controladores de temperaturas. Esta base foi utilizada para que se pudesse definir uma temperatura ideal para a construção da base da peça, numa tentativa de diminuir o empeno por parte do material. Este empeno provém da grande diferença de temperaturas existente entre a base de apoio do material e a temperatura à qual o material se encontra na saída do bico de extrusão.

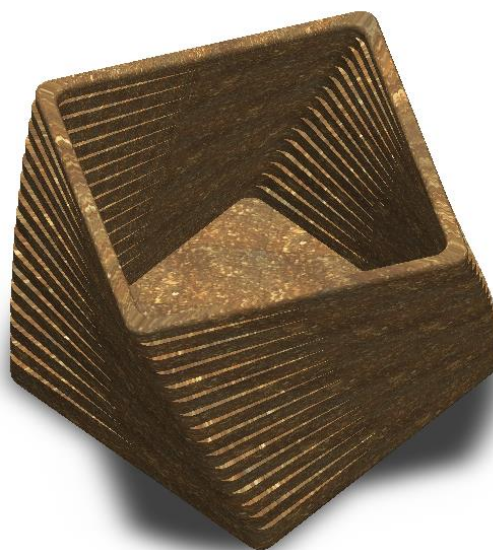


Figura 4.33 - Modelo CAD da peça impressa por impressão 3D

De forma a testar a impressão do CPC foi realizada uma descrição, passo a passo, das etapas de otimização do compósito como pode ser visualizado na Figura 4.33. Em cada uma das etapas são propostos parâmetros de impressão diferentes de forma a construir a peça com maior qualidade, e assim, aproximá-la do modelo CAD proposto.

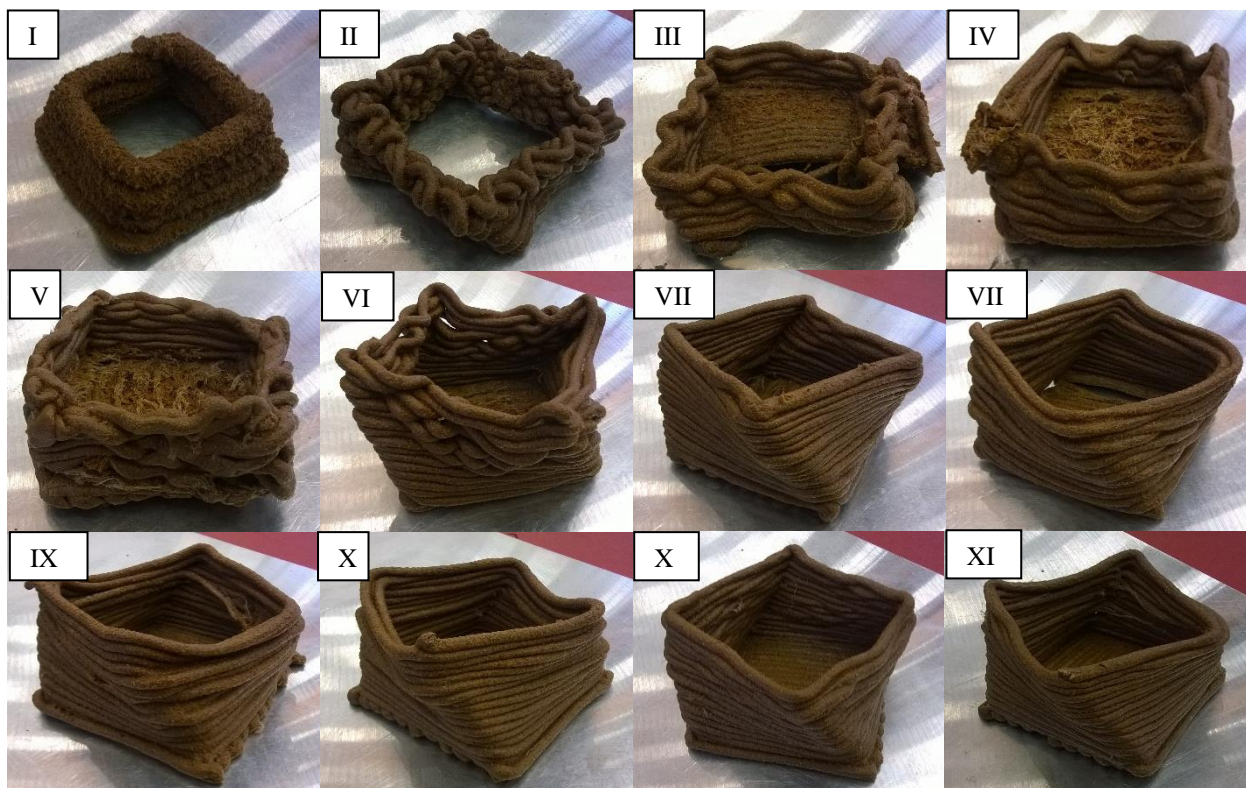


Figura 4.34 - Evolução da construção da peça em CPC

I – Começou-se por utilizar uma temperatura de extrusão de 198C° e a base a 200C°, com uma velocidade de 250 mm/min. Aquando da impressão da peça pode-se observar uma grande rugosidade superficial da peça perdendo o carácter estético que se pretendia. Apesar do material apresentar uma boa sustentação e resistência, o filamento tornava-se demasiado grosso para o pretendido.

II - Uma vez que só se dispunha, para o processamento, de uma ponteira de 10mm decidiu-se maquinar ponteiras com diâmetro inferior de forma a otimizar a extrusão do filamento. Assim sendo, com recurso a uma máquina CNC, foram maquinadas 2 ponteiras, de 5 e 8mm. Decidiu-se utilizar para os primeiros testes a ponteira com diâmetro de 5mm. Ao contrário do teste anterior, neste teste, foi desenhado um modelo CAD e respetiva programação para utilização no robô. Assim sendo passou-se ao teste do material com este diâmetro, com temperaturas e velocidades de processamento idênticas às do primeiro teste realizado. Desde logo foi possível observar que o filamento não assentava na base e era arrastado a medida que o bico de extrusão se movimentava. Este comportamento do material deveu-se sobretudo à temperatura excessiva usada tanto na plataforma de base como no bico de extrusão.

III - De seguida optou-se por baixar tanto a temperatura da base como a temperatura do bico de extrusão. A temperatura do bico de extrusão foi programada para 180C° e a temperatura da

base para 150C°. Desta vez foi possível imprimir parte da base mas mesmo assim notava-se algum empeno. Em relação às camadas foi possível observar a impressão de uma geometria mais regular do que na tentativa anterior mas mesmo assim parte dos mesmos problemas mantiveram-se.

IV - Numa tentativa de melhorar a qualidade da impressão da base reduziu-se a temperatura da plataforma da base. O acabamento da base melhorou bastante e o empeno diminuiu consideravelmente.

V - Uma vez que não se estava a conseguir melhorar a qualidade de impressão das camadas reduziu-se um pouco mais a temperatura, tanto da plataforma da base como do bico de extrusão. Também optou-se por reduzir a temperatura do ar de 100C° para 80C°. Desta vez obteve-se uma impressão da base completa, e as camadas com relativamente melhor qualidade estética.

VI - De seguida aumentou-se a temperatura do bico de extrusão em 5C° e baixou-se a temperatura do ar 20C°. Desta vez foi possível observar que a base se manteve praticamente idêntica ao teste anteriormente realizado, mas em relação às camadas houve uma melhoria significativa, apesar de que, a partir da 5ª camada impressa se começou a notar uma perda de sustentação e o material deixou de assentar bem nas camadas inferiores. Este comportamento também se pode dever ao facto do filamento, ao assentar na camada, comprimir um pouco na adesão à camada inferior.

VII – Baixou-se a espessura da camada a partir da 5ª camada de 5mm para 4mm. Também subiu-se um pouco a temperatura da plataforma da base. Desta vez os resultados revelaram-se bastante melhores sendo que, a maioria das camadas assentou quase perfeitamente. Por outro lado, a base da peça manteve-se com mau acabamento dando a ideia do material estar a ser arrastado pelo bico de extrusão como tinha sido anteriormente referido. Uma das causas apontadas para este comportamento foi a velocidade de extrusão.

VIII – Neste teste a velocidade de extrusão foi aumentada de 300 mm/min para 500 mm/min mantendo-se os restantes parâmetros constantes. Observou-se uma impressão mais homogênea da base e com bastante melhor acabamento, sendo que, não houve o problema de arrastamento do material por parte do bico de extrusão como nos testes anteriores. Em relação às camadas mantiveram-se com características bastante próximas ao teste anterior. Uma particularidade que foi notada na peça, e que acabou por ser de extrema importância para os testes seguintes, foi que a primeira camada da peça não estava a assentar completamente na base, deslocando-se paralelamente a esta em algumas zonas. Este comportamento fazia com que as camadas aplicadas sucessivamente saíssem da posição estabelecida.

IX - Aumentou-se a base da peça em 10mm, tanto em largura como em espessura, de forma ao filamento assentar devidamente. As primeiras camadas saíram com melhor qualidade mas mesmo assim observou-se que, ao sobrepor-se as camadas seguintes, havia alguma discrepância entre o seu posicionamento.

X – A espessura da camada foi diminuída ligeiramente a partir da 8ª camada, de 4mm para 3mm, mantendo-se sempre constante até ao cimo da peça. Os restantes parâmetros foram mantidos. A peça impressa apresentou um acabamento bastante melhor, aproximando-se do expectável. Mesmo assim, as camadas cimeiras pareciam deslocar-se ligeiramente face ao posicionamento estabelecido. Uma das causas para este efeito estaria relacionado com a temperatura de arrefecimento bombeada pelo canal de ar frio. Este canal está posicionado ao lado do bico de extrusão mas ao imprimir só atinge uma parte do filamento extrudido fazendo com que numa das paredes laterais da peça, o perfil das camadas apresentasse melhor qualidade de impressão. Uma possibilidade para a resolução deste problema seria implementar vários canais de ar em torno do bico de extrusão fazendo com que o arrefecimento das camadas fosse homogêneo.

XI – De forma a colmatar a ausência de bombeamento de ar, de forma homogênea, em torno do bico de extrusão, foi utilizado um equipamento de secagem manual. Além disso também se alteraram as velocidades de extrusão para cada camada impressa. A base foi impressa a 500 mm/min passando de seguida para os 450 mm/min nas primeiras 4 camadas, e a partir da 5ª camada passou a uma velocidade de 400 mm/min. A alteração de parâmetros afetou positivamente a qualidade final da peça impressa. Apesar da peça estar bastante próxima do resultado pretendido, as camadas cimeiras pareciam perder alguma da sua sustentabilidade não realizando um trajeto perfeitamente contínuo. A causa para este comportamento poderá residir no facto de que, ao diminuir a velocidade à medida que se aumentavam as camadas, o filamento aumentasse o seu diâmetro fazendo com que as camadas inferiores não tivessem área suficiente para uma completa deposição das camadas sucessivas, perdendo sustentabilidade.

XII- Assim sendo, as velocidades foram alteradas, começando por uma velocidade de 500 mm/min e passando a 400 mm/min nas primeiras 4 camadas. A partir da 5ª camada a velocidade de extrusão passou para os 450 mm/min até ao termino da peça. A temperatura do bico de extrusão também foi alterada de 175 para 165°C. O resultado final aproximou-se bastante do pretendido e comparando com os testes iniciais, houve uma melhoria bastante significativa com as alterações dos parâmetros.

Quadro 4.13 - Parâmetros utilizados na impressora 3D

Peça	Temperatura do bico de extrusão (C°)	Temperatura do Ar (C°)	Temperatura da base aquecida (C°)	Velocidade de extrusão (mm/min)
I	198	198	200	250
II	198	198	200	250
III	180	180	150	300
IV	180	100	100	300
V	170	80	80	300
VI	175	50	50	300
VII	175	50	50	300
VIII	175	50	60	300
IX	175	50	60	500
X	175	50	60	500
XI	175	50	60	500;450;400
XII	165	50	60	500;400;450

De seguida decidiu-se realizar uma comparação entre o CPC impresso e o polímero puro, usando os mesmos parâmetros de impressão inicial dos CPC, como pode ser observado na Figura 4.34. O polímero ao ser impresso apresentou desde logo empeno na base muito devido à temperatura utilizada na base aquecida. A impressão das camadas também não apresentou bons resultados definindo, o filamento, um trajeto irregular no percurso efetuado. Também é importante referir que não houve uma otimização dos parâmetros de impressão do polipropileno uma vez que não era esse o propósito inicial do trabalho. Sendo assim, a comparação entre o composto e o polímero puro é meramente explanativo.

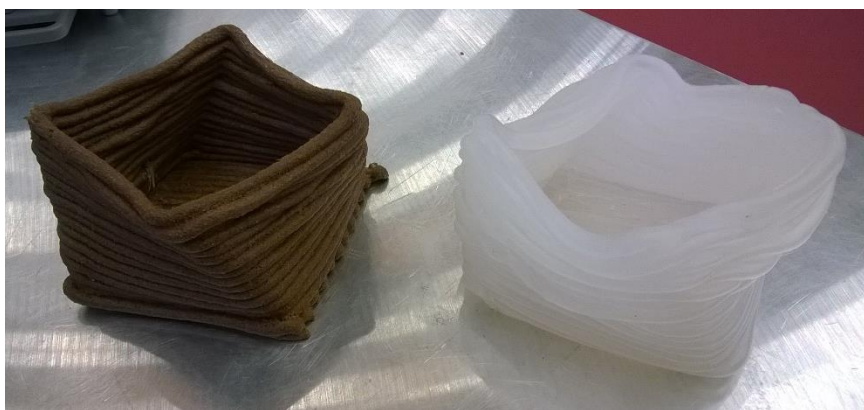


Figura 4.35 - Comparação entre modelo construído em CPC e em Polipropileno

Em relação à peça final obtida existem algumas considerações importantes a fazer:

- Entre todas as peças impressas foi a que obteve uma melhor aproximação do idealizado inicialmente. Como tinha sido previsto foi necessário otimizar os parâmetros utilizados no processamento, mas além disso teve de existir uma mudança a nível estrutural. A base foi aumentada e a distância entre as camadas teve de ser diminuída. Mesmo assim a peça não atingiu completamente o espectável, muito devido às limitações da utilização do equipamento.
- Durante o processamento houve dificuldade de escoamento do material, desde o compartimento de deposição dos grânulos até à resistência de aquecimento da extrusora. O material teve de ser agitado com recurso a um punção de forma a evitar a obstrução do canal de acesso à resistência e assim facilitar o escoamento.
- Teve de ser feita uma impressão inicial um pouco afastada da zona de impressão da peça de forma a homogeneizar a deposição, porque, no compasso de espera entre impressões, o material que se encontra ainda no bico arrefece e é necessário retirar aquele filamento inicial antes de começar a imprimir a peça.
- Foram necessárias alterações na base aquecida com a adição de fita adesiva de forma a facilitar a estabilização do material, para que este não fosse arrastado com a movimentação da extrusora.
- A saída de ar presente na extrusora está direcionada apenas numa direção, não permitindo o arrefecimento do filamento de forma homogénea.

- Limitações na geometria da ponteira, a qual pode ter influenciado algum arrastamento de material. A nova ponteira teve de ser adaptada à montagem anterior podendo ter influenciado de certa forma a deposição estável do filamento.

Todos estes fatores tiveram impacto na impressão do material portanto, seria verdadeiramente vantajoso a readaptação do equipamento de forma a colmatar as eventuais debilidades que este possa apresentar no processamento.

No geral, confrontando os resultados obtidos, podemos afirmar que, mesmo com algumas dificuldades de processamento e otimização de parâmetros, obtivemos uma peça bastante próxima do que era esperado. Tanto a base como as camadas foram impressas com bom acabamento e sem grandes diferenças em relação ao trajeto programado.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Um dos objetivos deste trabalho foi comparar a influência de diferentes pós de cortiça misturados com uma matriz de HDPE. Os resultados obtidos a partir da medição da massa volúmica dos diferentes pós de cortiça mostraram que a massa volúmica dos resíduos de cortiça é superior à cortiça pura, levando a que cortiça pura tenha uma maior quantidade volumétrica no compósito do que os resíduos de cortiça. Ainda no que concerne à massa volúmica dos CPC, houve alguma dispersão nos resultados obtidos pela distribuição heterogênea da cortiça na matriz polimérica. Este comportamento contribuiu para a acentuada variação dos valores dos desvios padrão nos ângulos de contato dos CPC, dificultando a compreensão da real influência da adição de cortiça. No entanto, os resultados mostram que os CPC com resíduos de cortiça apresentaram menor molhabilidade do que os de cortiça pura. As propriedades térmicas mostraram que a adição de resíduos de cortiça e de cortiça pura pode ser processada com polímeros como o HDPE. Em termos de propriedades mecânicas, todos os CPC apresentaram uma menor resistência à tração do que o HDPE puro. Em geral, com o aumento da concentração de cortiça todos os CPC apresentaram um aumento da resistência à tração e uma diminuição da deformação. Os CPC com resíduos de cortiça apresentaram melhores propriedades à tração do que os CPC com cortiça pura em virtude de uma maior quantidade volumétrica de polímero presente na mistura. As dificuldades de processamento dos CPC com resíduos possivelmente devido à presença de PVC na mistura mostrou-se um obstáculo na análise destes compósitos a base de resíduos de cortiça dado ser necessária a utilização de um sistema preparado para extrair os gases que advêm do seu processamento.

Na segunda parte do trabalho foram aprofundados os efeitos da adição de agente de acoplamento e o estudo da alteração da própria matriz termoplástica dos compósitos. Concluiu-se que a adição de agente de acoplamento e o aumento da concentração de cortiça afectam significativamente as propriedades dos compósitos, o que foi comprovado pelos resultados dos ensaios mecânicos e validado pela análise das imagens de SEM.

Através da análise FTIR foi possível observar a influência da presença da cortiça e do polímero nos compósitos de matriz de HDPE e PP. Em relação à molhabilidade, todos os materiais em estudo mostraram características hidrofílicas, o que não é surpreendente em virtude do tipo de processamento utilizado. Os CPC com PP mostraram resultados inversos aos dos CPC com HDPE para concentrações de agente de acoplamento de 2 % (m/m) e 5% (m/m). Para 2% (m/m) de PP-g-MA a molhabilidade diminuiu com o aumento de concentração de cortiça, mas para 5% (m/m) de PP-g-MA aumentou. A análise de Micro-CT mostrou que o tipo de processamento utilizado, quer seja de extrusão ou injeção, tem um impacto relevante ao nível estrutural no compósito. Esta conclusão pode ser comprovada através da análise por SEM onde foi possível, de modo geral, encontrar uma melhor interação entre as fases nos compósitos processados por injeção, em grande parte, devido a uma compactação mais eficaz.

As propriedades térmicas dos materiais compósitos, tanto de matriz de HDPE como de PP, mostraram resultados distintos. Os CPC com PP mostraram uma diminuição da cristalinidade e um aumento da temperatura de degradação em relação ao PP puro. O aumento de

concentração de agente de acoplamento, em geral, diminuiu a cristalinidade. Em relação aos CPC com HDPE observou-se um ligeiro aumento da cristalinidade e um início de degradação química mais precoce do que no HDPE puro. O aumento do incremento de agente de acoplamento não influenciou significativamente a cristalinidade e o aumento da concentração de cortiça diminuiu-a.

Com base nos resultados dos ensaios mecânicos, pôde concluir-se que a resistência à tração e a deformação máxima foram significativamente reduzidas em todos os CPC quando comparadas às obtidas para os polímeros puros de HDPE e de PP. A adição de agente de acoplamento, em ambos os compósitos (HDPE e PP), alterou a deformação, mas não alterou, significativamente, as propriedades à tração. No caso dos CPC com matriz polimérica de PP, de forma geral, com o aumento da concentração de cortiça verificou-se uma diminuição da resistência à tração e uma diminuição da deformação. No caso dos CPC com HDPE o comportamento não foi linear. De forma geral, os compósitos com matriz polimérica de PP apresentaram melhores resultados mecânicos dado a própria matriz polimérica do PP ser mais resistente do que a do HDPE.

A impressão do compósito foi realizada com uma qualidade razoável. Pese embora tivessem sido ultrapassados alguns constrangimentos, relacionados com os parâmetros de processamento e limitações da própria impressora, não foi possível obter uma peça com um acabamento perfeito. Bem assim, ficou demonstrada a possibilidade de impressão deste tipo de materiais o que contribui indubitavelmente para uma nova vaga de produtos de valor acrescentado a partir de materiais compósitos reforçados com fibras naturais. A cortiça, pelas suas características e propriedades deveras extraordinárias, representa um material verdadeiramente promissor com uma versatilidade de aplicações imensurável. Aliada à impressão 3D, por sua vez uma tecnologia emergente e em crescimento exponencial, a cortiça e seus derivados assumirão um papel fundamental no desenvolvimento de novos produtos.

Trabalhos Futuros

No futuro, para continuação de trabalhos nesta área, seria interessante efetuar um estudo com adição de diferentes granulometrias de cortiça. Além disso, seria interessante utilizar uma gama mais alargada de materiais termoplásticos e testar a sua combinação com fibras naturais, nomeadamente celulose.

Outra aproximação possível seria utilizar os mesmos termoplásticos e fibras apresentados neste trabalho, mas trabalhar a sua combinação com outros materiais sintéticos ou naturais. Os parâmetros de processamento podem também ser um fator importante a testar, sendo que a sua alteração pode, efetivamente, comprometer o comportamento dos materiais sob diferentes solicitações. Finalmente, apostar também na impressão de geometrias diferentes numa tentativa de expandir a sua utilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdallah, F., Cheikh, R., Baklouti, M., Denchev, Z. and Cunha, A. (2010). *Effect of surface treatment in cork reinforced composites*. Journal Of Polymer Research, 17(4), 519-528. doi:10.1007/s10965-009-9339-y
- AMORIM (2017a). <http://www.amorim.com/a-cortica/breve-sinopse-historica/>. Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça (<http://www.amorim.com/>), Portugal.
- AMORIM (2017b). <http://www.amorim.com/a-cortica/o-que-e/>. Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça (<http://www.amorim.com/>), Portugal.
- AMORIM (2017c). <http://www.sustainability.amorim.com/en/stakeholders/sustainability-in-the-value-chain/performance/>. Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça (<http://www.amorim.com/>), Portugal.
- AMORIM (2017d). http://www.grupoamericoamorim.com/xms/files/2011/Arte_Cortica.pdf. Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça (<http://www.amorim.com/>), Portugal.
- AMORIM (2017d). <http://www.amorimcork.com/pt/natural-cork/sustainability-and-role-cork-oak-forest/>. Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça (<http://www.amorim.com/>), Portugal.
- APCOR (2017a). <https://www.apcor.pt/montado/sustentabilidade/sustentabilidade-social-e-economica/>. Associação Portuguesa da Cortiça (<http://www.apcor.pt/>), Portugal.
- APCOR (2017b). <http://www.apcor.pt/cortica/o-que-e/>. Associação Portuguesa da Cortiça (<http://www.apcor.pt/>), Portugal.
- APCOR (2017c). <http://www.apcor.pt/cortica/reciclagem/>. Associação Portuguesa da Cortiça (<http://www.apcor.pt/>), Portugal.
- Ciotti, C., Sevenster A. (2013). <https://waste-management-world.com/a/pvc-to-burn-or-not-to-burn>. WMW - Waste Management World (<https://waste-management-world.com/>), Austria.
- COLORFABB (2017). <http://colorfabb.com/corkfill>. ColorFabb - colorFabb Online Store - 3D Printing Filament (<http://colorfabb.com/>), The Netherlands.
- Cordeiro, N. (1998), *Fracionamento da cortiça e Caracterização dos seus componentes. Estudo de Possibilidades de Valorização da Suberina*. Tese de Doutoramento, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- CORKSORB (2017). <https://www.corksorb.com/produtos/>. CORKSORB - Absorventes em Cortiça - Absorventes Sustentáveis (<https://www.corksorb.com/>), Portugal.
- CUSTOMEPART (2017). <http://www.custompartnet.com/wu/fused-deposition-modeling>. CustomPartNet (<http://www.custompartnet.com/>), United States.

- Coutinho, F., Mello, I., Santa Maria, L. (2003). *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*. Artigo de divulgação do Instituto de Química da Universidade do Rio de Janeiro.
- Doh, G. H., Lee, S. Y., Kang, I. A., & Kong, Y. T. (2005). *Thermal behavior of liquefied wood polymer composites (LWPC)*. *Composite structures*, 68(1), 103-108.
- Fernandes, E., Correlo, V., Chagas, J., Mano, J. and Reis, R. (2010). *Cork based composites using polyolefin's as matrix: Morphology and mechanical performance*. *Composites Science and Technology* 70, pp. 2310-2318
- Fernandes, E., Correlo, V., Chagas, J., Mano, J. and Reis, R. (2011), *Properties of new cork-polymer composites: Advantages and drawbacks as compared with commercially available fibreboard materials*. *Composite Structures*, 93, pp. 3120-3129.
- Fernandes, E. (2013), *New Functionalization / Reinforcement Strategies for Cork Plastics Composites: Opening a wide Range of Innovative Applications for Cork based Products*, PhD Thesis, University of Minho, Braga.
- Fernandes, E., Correlo, V., Mano, J. and Reis, R. (2014a). *Polypropylene-based cork-polymer composites: Processing parameters and properties*. *Composites: Part B* 66, pp. 210–223
- Fernandes, E., Aroso, I., Mano, J., Covas, J., and Reis, R. (2014b). *Functionalized cork-polymer composites (CPC) by reactive extrusion using suberin and lignin from cork as coupling agents*. *Composites Part B: Engineering*, 67, 371-380.
- Gil, L. (2015). *New Cork-Based Materials and Applications*. *Materials* 2015, 8, 625-637
- GREEN CORK (2017a). <http://www.greencork.org/a-floresta-a-cortica-e-a-rolha/o-descorticamento-e-a-cortica/>. Green Cork - Projeto de Reciclagem de Rolhas de Cortiça (<http://www.greencork.org/>), Portugal.
- HAUTE INNOVATION (2017). <http://www.haute-innovation.com/en/magazine/sustainability/cork-polymer-composites.html>. Haute Innovation (<http://www.haute-innovation.com/>), Germany.
- Horta, J. (2016), *Fabrico híbrido em grande escala de materiais compósitos*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria, Leiria.
- Kim, H., Lee, B., Choi, S., Kim, S., & Kim, H. (2007). *The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites*. *Composites Part A*, 381473-1482. doi:10.1016/j.compositesa.2007.01.004
- Klyosov, Anatole A. *Wood-plastic composites*. John Wiley & Sons, 2007.

- Krehula, L., Katančić, Z., Hrnjak-Murgić, Z., & Marić, G. (2015). *Study of Fire Retardancy and Thermal and Mechanical Properties of HDPE-Wood Composites*. *Journal Of Wood Chemistry And Technology*, 35, 6, p. 412-423, 2015
- Landoni, B. (2015), *3D Scanning with Microsoft Kinect*. Disponível em <https://www.open-electronics.org/3d-scanning-with-microsoft-kinect/>. *Open source electronic projects (https://www.open-electronics.org/)*, Italy.
- Langley, H, Peckham, J. (2016), *Hands on: Project Tango review*. Disponível em <http://www.techradar.com/reviews/pc-mac/tablets/project-tango-1287506/review>. TechRadar | The source for tech buying advice | TechRadar (<http://www.techradar.com/>), United Kingdom.
- Locker, A. (2017), *World's 33 Biggest & Most Expensive Large Format 3D Printers*. Disponível em <https://all3dp.com/1/biggest-large-3d-printer-world-most-expensive/>. All3DP | The Leading 3D Printing Magazine Website (<https://all3dp.com/>), Germany.
- Meneses, A. (2014). *Caracterização experimental de núcleos de cortiça de configuração alveolar para aplicações em componentes do tipo sandwich*. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Aeronáutica da Universidade da Beira Interior, Covilhã.
- Pan, M. (2010). *Method for evaluating the wettability of polyethylene against different surfaces at processing temperatures*, MSc Thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg- Sweden
- Pandey, K. (2015). *Natural Fibre Composites for 3D Printing*. Master degree thesis, Arcada University of Applied Sciences, Helsinki.
- Para, M. (2014). *Polímeros e Materiais Poliméricos- Manual para o Professor*, 1–34. Retrieved from [http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual Pol?meros e Materiais polimericos NV.pdf](http://educa.fc.up.pt/ficheiros/noticias/69/documentos/108/Manual%20Pol%20meros%20e%20Materiais%20polimericos%20NV.pdf)
- Pinto, P. (2010). *Implementação de um novo negócio na Corticeira Amorim: Absorventes para derrames, CorkSorb*. Tese de mestrado, Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.
- Pinto, R. (2012). *Injeção e Caracterização do Comportamento Mecânico de Polímeros Termoplásticos: Influência da Pressão de Injeção*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra.
- Poliversal (2017). <http://www.poliversal.pt/pt/landing-pages/tipos-de-plasticos/pp---polipropileno-36.html>. Poliversal (<http://www.poliversal.pt/pt>), Portugal.
- Powder Buck Solids (2017). <http://www.powderbulksolids.com/article/Calcium-Free-Polypropylene-Fabric-Eliminates-Degradation-09-25-2015>. Powder/Bulk Solids | The Source for Dry Processing and Bulk Handling Technology (<http://www.powderbulksolids.com/>), United States.
- PNEUMATICPLUS(2017).http://www.pneumaticplus.com/search.php?Search=&search_query=cork. Pneumatic Plus (<http://www.pneumaticplus.com/>), United States.

- RSC(2017).<http://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/Inspirational/resources/4.3.1.pdf>. The Royal Society of Chemistry (<http://www.rsc.org/>), United Kingdom.
- Şen, A., Marques, A., Gominho, J. and Pereira, H. (2012). *Study of thermochemical treatments of cork in the 150–400°C range using colour analysis and FTIR spectroscopy*. Industrial Crops & Products, 38132-138. doi:10.1016/j.indcrop.2012.01.018
- Sadat-Shojai, M. and Bakhshandeh, G. (2011). *Recycling of PVC wastes*. Polymer degradation and stability, 96(4), 404-415.
- Sena, A., Van den Bulcke, J., Defoirdt, N., Van Acker, J. and Pereira, H. (2014). *Thermal behavior of cork and cork components*, Thermochimica Acta 582, 94–100.
- Silva, S., Sabino, M., Fernandes, E., Correlo, V., Boesel, L. and Reis, R. (2005). *Cork: properties, capabilities and applications*, International Materials Reviews, 50:6, 345-365.
- Silva, S., Lima, P., Oliveira, J. (2015). *Rheological behaviour of cork-polymer composites for injection moulding*, Composites Part B: Engineering 90, pp.172-178.
- Silva, S., Lima, P., and Oliveira, J. (2016). *Non-isothermal crystallization kinetics of cork-polymer composites for injection molding*, Journal of Applied Polymer Science, 133(42).
- Stark, N. and Matuana, L. (2004). *Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy*. Polymer Degradation and Stability 86.1 (2004): 1-9.
- Stark, N. and Matuana, L. (2007). *Characterization of weathered wood–plastic composite surfaces using FTIR spectroscopy, contact angle, and XPS*. Polymer Degradation and Stability 92.10 (2007): 1883-1890.
- Teles, A. (2000). *Comportamento de Compósitos borracha/cortiça para aplicação em juntas*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia de Polímeros da Faculdade de Engenharia da Universidade do Minho, Braga.
- Wikipédia (2017). https://en.wikipedia.org/wiki/Composite_material. Wikimedia Foundation (https://en.wikipedia.org/wiki/Main_Page), San Francisco.
- Yuan, Y. and Lee, T. (2013). *Contact Angle and Wetting Properties in: G. Bracco, B. Holst (Eds.), Surface Science Techniques*, Springer, Berlin-Heidelberg, pp 3-34.

ANEXOS

ANEXO I – FICHAS TÉCNICAS

Technical Data Sheet

**REPSOL
YPF**

**ISPLEN[®]
POLYPROPYLENE**
ISPLEN[®] PP 070 G2M

Isplen PP 070 G2M is a polypropylene homopolymer with a medium-high fluidity intended for injection moulding. It is characterised by good flow properties that enables to fill the mould easier.

Isplen PP 070 G2M is easy to process with standard injection moulding machines in a wide range of temperatures (210 – 250 °C) depending on wall thickness, the shape of the piece and other design parameters. Articles manufactured with this grade have excellent chemical resistance, are easily decorated and can accept different colouring systems.

TYPICAL APPLICATIONS

Isplen PP 070 G2M is widely used for the production of consumer goods such as:

- Food containers and rigid packaging.
- Vacuum and cosmetic flasks.
- Toys and small appliances.
- Caps and closures.

PROPERTIES	METHOD	UNIT	VALUE
Physical			
Melt Flow Rate (230 °C; 2.16 kg)	ISO 1133	g/10 min	12
Density	ISO 1183	g/cm ³	0.905
Mechanical			
Flexural Modulus	ISO 178	MPa	1550
Izod Notched Impact Strength (23 °C)	ISO 180	kJ/m ²	4
Tensile strain at break	ISO 527	%	50
Thermal			
Heat Deflection Temperature	ISO 75/B	°C	85
Others			
Shore Hardness	ISO 868	D Scale	68

NB: values shown are averages and should not be taken as product specifications. They are obtained from standard specimens prepared by injection moulding and conditioned according to ISO methods.

Isplen PP 070 G2M complies with the FDA regulations and European Union Directives regarding contact with foodstuffs. Further details can be supplied on request.

STORAGE

Isplen PP 070 G2M should be stored in a dry atmosphere at temperatures below 60 °C, paved, drained and not flooded area and protected from UV radiation. Storage under improper conditions may initiate degradation processes, negatively influencing processability, properties and visual aspect of transformed article.

January 2003

This information is offered in good faith and meant only as a guide. The transformer or user will be, in each case, responsible for the processing conditions and the final use of the product. Freedom under patents, copyright and registered designs cannot be assumed.

Head Office:
Pº de la Castellana, 280
28046 Madrid
Spain
www.repsolof.com/ispfen
e-mail: quimica@repsolof.com

T&S Development:
Tel: +34 - 91 348 86 09
Fax: +34 - 91 530 45 17
e-mail: at/quimica@repsolof.com
C/O. Nac. V. Am. 18
28037 Alcala de Henares, Madrid
Spain

Customer Service in Europe:
UK, Ireland, Scandinavia:
France, Benelux:
Germany, Austria, Switzerland:
Italy:
Spain:
Portugal:
Other Countries:

Tel: 44 - 20 7581 0300
Tel: 33 (0) 145 965 102
Tel: 49 - 69 610 03 20
Tel: 30 - 02 40 933 92 05
Tel: 34 - 91 348 82 54
Tel: 000 55 53 55 11
Tel: 34 - 91 348 90 84

e-mail:
soc.uk@repsolof.com
soc.france@repsolof.com
soc.dutchland@repsolof.com
soc.italy@repsolof.com
soc.quimica@repsolof.com
soc.portugal@repsolof.com
soc.quimica@repsolof.com

Informação técnica



DOW HDPE KS 10100 UE

High Density Polyethylene Resin

Descrição geral

A Resina de Polietileno HDPE KS 10100 UE é uma Resina de Polietileno de alta densidade projetada para apresentar melhor processabilidade, excelente resistência ao impacto, resistência à ruptura por fissuração e estabilidade a raios UV para uso externo com mínimo empenamento.

Nota: A Resina de Polietileno HDPE KS 10100 UE deve atender a regulamentação do FDA 177.1520 e a maioria das regulamentações europeias de contato com alimentos quando utilizada sem modificações e processada conforme as boas práticas de fabricação para aplicações de contato com alimentos. Entre em contato com o escritório da Dow mais próximo a respeito dos textos de conformidade com os requisitos para contato com alimentos. O comprador é responsável por determinar se o uso atende a todas as regulamentações pertinentes.

Aplicações:

- Sacolas de lixo.
- Recipientes grandes.
- Peças duras.

Aditivo • Antibloqueio: No • Deslizamento: No • Auxiliar de Processamento: No

Físicas	Valor Típico (Inglês)	Valor Típico (Métrico)	Método
Densidade	0,955 g/cm ³	0,955 g/cm ³	ASTM D792
Índice de fusão			ISO 1133
190°C/2,16 kg	4,0 g/10 min	4,0 g/10 min	
190°C/5,0 kg	12 g/10 min	12 g/10 min	
Spiral Flow ^{1,2}	25,0 in	63,5 cm	Método Interno
Contração de moldagem - Fluxo ³ (482°F (250°C))	0,026 in/in	2,6 %	
Resistência à quebra por tensão ambiental, ESCR ⁴			ASTM D1693
122°F (50°C), Antiarox a 100%, Moldagem por compressão	10,0 hr	10,0 hr	
Mecânicas	Valor Típico (Inglês)	Valor Típico (Métrico)	Método
Tensão			ASTM D638
Limite de elasticidade, Moldagem por compressão	3630 psi	25,0 MPa	
Na Ruptura, Moldagem por compressão	3920 psi	27,0 MPa	
Alongamento			ASTM D638
Na Ruptura, Moldagem por compressão	>1600 %	>1600 %	
Módulo de Flexão - 2% Secante (Moldagem por compressão)	123000 psi	850 MPa	ASTM D790
Impacto	Valor Típico (Inglês)	Valor Típico (Métrico)	Método
Resistência ao Impacto de tensão			ASTM D1822
Moldagem por compressão	40,4 ft-lb/in ²	85,0 kJ/m ²	
Dureza	Valor Típico (Inglês)	Valor Típico (Métrico)	Método
Dureza Shore			ISO 858
D Escala, Moldagem por compressão	65	65	
Térmicas	Valor Típico (Inglês)	Valor Típico (Métrico)	Método
Temperatura de Amolecimento Vicat	262 °F	128 °C	ISO 306/A

DuPont Packaging & Industrial Polymers



DuPont™ Fusabond® E265

Fusabond® resins Product Data Sheet

Description

Product Description DuPont™ Fusabond® E265 is an anhydride modified high density polyethylene.

Restrictions

Material Status

- Commercial: Active

Typical Characteristics

Uses

- Polymer Modifier

Typical Properties

Physical	Nominal Values	Test Method(s)	
* Density (g/cm ³)	0.95 g/cm ³	ASTM D792	ISO 1183
* Melt Flow Rate (190°C/2.16kg)	12 g/10 min	ASTM D1238	ISO 1133
Thermal	Nominal Values	Test Method(s)	
* Melting Point (DSC)	131°C (268°F)	ASTM D3418	ISO 3146
Freezing Point (DSC)	111°C (232°F)	ASTM D3418	ISO 3146

Processing Information

General

- Maximum Processing Temperature 290°C (554°F)

Regulatory Information For information on regulatory compliance outside the U.S., consult your local DuPont representative.

Safety & Handling For information on appropriate Handling & Storage of this polymeric resin, please refer to the Material Safety Data Sheet.

A Product Safety Bulletin, Material Safety Data Sheet, and/or more detailed information on extrusion processing and/or compounding of this polymeric resin for specific applications are available from your DuPont Packaging and Industrial Polymers representative.

Read and Understand the Material Safety Data Sheet (MSDS) before using this product

Product Datasheet



Exxelor™ PO 1020

Polymer Resin

Product Description

Exxelor PO 1020 polymer resin is a high performance maleic anhydride functionalized homopolypropylene produced by reactive extrusion. It has been primarily designed to add polarity to polypropylene matrices and in particular to improve polypropylene reactivity with amino-silane treated glass reinforcements. Its high content of maleic anhydride allows its use at low treat levels while maintaining optimum application properties.

This grade is designed to:

- Function as a coupling agent between reinforcing materials, such as glass fibers and inorganic fillers, and polypropylene.
- Achieve compatibility in polypropylene/polyamide alloys.
- Achieve compatibility between polyolefins and more polar polymers that are capable of interacting with maleic anhydride for alloying, recycling or co-extrusion purposes.
- Improve polypropylene-to-metal adhesion properties.

Key Features

Performance enhancements in glass-filled polypropylene:

- Improved cost/performance balance compared to earlier generation modifiers.
- Easy molding of highly glass-filled compounds and/or complex and thin parts due to its high flow properties.
- Outstanding unnotched Izod and Charpy impact performance.
- Excellent notched Izod and Charpy impact resistance.
- Improved tensile and flexural strength.

General

Availability ¹	• Africa & Middle East • Asia Pacific	• Europe • Latin America	• North America
Revision Date	• 12/20/2012		

Physical	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Density	0.900 g/cm ³	0.900 g/cm ³	ExxonMobil Method
Melt Mass-Flow Rate (MFR)			ASTM D1238
190°C/1.2 kg	110 g/10 min	110 g/10 min	
230°C/2.16 kg	430 g/10 min	430 g/10 min	
Melt Mass-Flow Rate (MFR)			ISO 1133
190°C/1.2 kg	110 g/10 min	110 g/10 min	
230°C/2.16 kg	430 g/10 min	430 g/10 min	
Maleic Anhydride Graft Level ²	High	High	FTIR EPK-04 QT-02
Volatiles	< 0.30 %	< 0.30 %	AM-5 350.03
Thermal	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Peak Melting Temperature	324 °F	162 °C	ExxonMobil Method
Optical	Typical Value (English)	Typical Value (SI)	Test Based On
Yellowness Index	< 30 YI	< 30 YI	ASTM E313

Additional Information

Storage and Handling: Comprehensive material safety data sheets are provided to recommend safe practices during usage. For easy handling and storage, this grade is supplied as free-flowing pellets normally packed in 25 kg bags (50 bags per pallet), 450 kg octabins or 1 ton supersacks.

Legal Statement

This product, including the product name, shall not be used or tested in any medical application without the prior written acknowledgement of ExxonMobil Chemical as to the intended use. For detailed Product Stewardship information, please contact Customer Service.

For detailed Product Stewardship information, please contact Customer Service.

C00056=48.480,47.460,20.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00087=61.840,34.280,38.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00057=54.950,44.500,20.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00088=34.280,-61.840,38.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00058=44.500,-54.950,20.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00089=-61.840,-34.280,38.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00059=-54.950,-44.500,20.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00090=-34.280,61.840,38.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00060=-44.500,54.950,20.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00091=57.290,36.350,38.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00061=50.100,45.740,20.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00092=57.290,36.350,41.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00062=50.100,45.740,24.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00093=63.000,32.100,41.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00063=56.470,42.550,24.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00094=32.100,-63.000,41.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00064=42.550,-56.470,24.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00095=-63.000,-32.100,41.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00065=-56.470,-42.550,24.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00096=-32.100,63.000,41.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00066=-42.550,56.470,24.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00097=58.520,34.330,41.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00067=51.670,43.970,24.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00098=58.520,34.330,44.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00068=51.670,43.970,28.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00099=64.090,29.880,44.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00069=57.920,40.560,28.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00100=29.880,-64.090,44.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00070=40.560,-57.920,28.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00101=-64.090,-29.880,44.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00071=-57.920,-40.560,28.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00102=-29.880,64.090,44.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00072=-40.560,57.920,28.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00103=59.680,32.260,44.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00073=53.170,42.140,28.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00104=59.680,32.260,47.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00074=53.170,42.140,32.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00105=65.090,27.630,47.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00075=59.300,38.510,32.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00106=27.630,-65.090,47.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00076=38.510,-59.300,32.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00107=-65.090,-27.630,47.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00077=-59.300,-38.510,32.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00108=-27.630,65.090,47.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00078=-38.510,59.300,32.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00109=60.770,30.160,47.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00079=54.610,40.260,32.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00110=60.770,30.160,50.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00080=54.610,40.260,35.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00111=66.010,25.340,50.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00081=60.610,36.420,35.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00112=25.340,-66.010,50.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00082=36.420,-60.610,35.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00113=-66.010,-25.340,50.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00083=-60.610,-36.420,35.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00114=-25.340,66.010,50.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00084=-36.420,60.610,35.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00115=61.790,28.020,50.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00085=55.980,38.330,35.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00116=61.790,28.020,53.000,179.9800,0.5472,-0.0074
C00086=55.980,38.330,38.000,179.9800,0.5472,-0.0074	C00117=66.860,23.020,53.000,179.9800,0.5472,-0.0074

C00118=23.020,-66.860,53.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00007 V=I002
C00119=-66.860,-23.020,53.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00008 V=I002
C00120=-23.020,66.860,53.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00009 V=I002
C00121=62.730,25.850,53.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00010 V=I002
C00122=62.730,25.850,56.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00011 V=I002
C00123=67.620,20.670,56.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00012 V=I002
C00124=20.670,-67.620,56.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00013 V=I002
C00125=-67.620,-20.670,56.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00014 V=I002
C00126=-20.670,67.620,56.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00015 V=I002
C00127=63.590,23.640,56.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00016 V=I002
C00128=63.590,23.640,59.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00017 V=I002
C00129=68.300,18.300,59.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00018 V=I002
C00130=18.300,-68.300,59.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00019 V=I002
C00131=-68.300,-18.300,59.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00020 V=I002
C00132=-18.300,68.300,59.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00021 V=I002
C00133=64.380,21.410,59.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00022 V=I002
C00134=64.380,21.410,90.000,179.9800,0.5472,-0.0074	MOVL C00023 V=I002
C00135=0.000,0.000,140.000,179.9793,0.5485,-0.0060	MOVL C00024 V=I002
//INST	MOVL C00025 V=I002
///DATE 2017/06/30 19:17	MOVL C00026 V=I002
///ATTR SC,RW,RJ	MOVL C00027 V=I002
////FRAME USER 10	MOVL C00028 V=I002
///GROUP1 RB1	MOVL C00029 V=I002
NOP	MOVL C00030 V=I002
DOUT OT#(1) ON	MOVL C00031 V=I002
MOVL C00000 V=I002	MOVL C00032 V=I002
MOVL C00001 V=I002	MOVL C00033 V=I002
MOVL C00002 V=I002	MOVL C00034 V=I002
MOVL C00003 V=I002	MOVL C00035 V=I002
MOVL C00004 V=I002	MOVL C00036 V=I002
MOVL C00005 V=I002	MOVL C00037 V=I002
MOVL C00006 V=I002	MOVL C00038 V=I002
	MOVL C00039 V=I002
	MOVL C00040 V=I002

MOVL C00041 V=I002	MOVL C00075 V=I002
MOVL C00042 V=I002	MOVL C00076 V=I002
MOVL C00043 V=I002	MOVL C00077 V=I002
MOVL C00044 V=I002	MOVL C00078 V=I002
MOVL C00045 V=I002	MOVL C00079 V=I002
MOVL C00046 V=I002	MOVL C00080 V=I002
MOVL C00047 V=I002	MOVL C00081 V=I002
MOVL C00048 V=I002	MOVL C00082 V=I002
MOVL C00049 V=I002	MOVL C00083 V=I002
MOVL C00050 V=I002	MOVL C00084 V=I002
MOVL C00051 V=I002	MOVL C00085 V=I002
MOVL C00052 V=I002	MOVL C00086 V=I002
MOVL C00053 V=I002	MOVL C00087 V=I002
MOVL C00054 V=I002	MOVL C00088 V=I002
MOVL C00055 V=I002	MOVL C00089 V=I002
MOVL C00056 V=I002	MOVL C00090 V=I002
MOVL C00057 V=I002	MOVL C00091 V=I002
MOVL C00058 V=I002	MOVL C00092 V=I002
MOVL C00059 V=I002	MOVL C00093 V=I002
MOVL C00060 V=I002	MOVL C00094 V=I002
MOVL C00061 V=I002	MOVL C00095 V=I002
MOVL C00062 V=I002	MOVL C00096 V=I002
MOVL C00063 V=I002	MOVL C00097 V=I002
MOVL C00064 V=I002	MOVL C00098 V=I002
MOVL C00065 V=I002	MOVL C00099 V=I002
MOVL C00066 V=I002	MOVL C00100 V=I002
MOVL C00067 V=I002	MOVL C00101 V=I002
MOVL C00068 V=I002	MOVL C00102 V=I002
MOVL C00069 V=I002	MOVL C00103 V=I002
MOVL C00070 V=I002	MOVL C00104 V=I002
MOVL C00071 V=I002	MOVL C00105 V=I002
MOVL C00072 V=I002	MOVL C00106 V=I002
MOVL C00073 V=I002	MOVL C00107 V=I002
MOVL C00074 V=I002	MOVL C00108 V=I002

MOVL C00109 V=I002	MOVL C00124 V=I002
MOVL C00110 V=I002	MOVL C00125 V=I002
MOVL C00111 V=I002	MOVL C00126 V=I002
MOVL C00112 V=I002	MOVL C00127 V=I002
MOVL C00113 V=I002	MOVL C00128 V=I002
MOVL C00114 V=I002	MOVL C00129 V=I002
MOVL C00115 V=I002	MOVL C00130 V=I002
MOVL C00116 V=I002	MOVL C00131 V=I002
MOVL C00117 V=I002	MOVL C00132 V=I002
MOVL C00118 V=I002	MOVL C00133 V=I002
MOVL C00119 V=I002	MOVL C00134 V=I002
MOVL C00120 V=I002	DOUT OT#(1) OFF
MOVL C00121 V=I002	MOVL C00135 V=I002
MOVL C00122 V=I002	END
MOVL C00123 V=I002	