



universidade de aveiro  
theoria poiesis praxis

2021

**Alice Dolganov** Desenvolvimento de compósitos de cortiça para pavimentos

Cork composites development for flooring applications



universidade de aveiro  
theoria poiesis praxis

2021

## **Alice Dolganov** Desenvolvimento de compósitos de cortiça para pavimentos

### Cork composites development for flooring applications

Relatório de estágio apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizado sob a orientação científica do Doutor Rui Miguel Teixeira Novais, Investigador no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e no CICECO – Aveiro Institute of Materials da Universidade de Aveiro, coorientação do Doutor João António Labrincha Baptista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e supervisão de estágio da Engenheira Graça Rocha da empresa Amorim Cork Flooring.

## **o júri**

Presidente

**Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa**  
Professor Auxiliar no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da  
Universidade de Aveiro

**Doutor Fábio António Oliveira Fernandes**  
Investigador no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

**Doutor Rui Miguel Teixeira Novais**  
Investigador no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e no CICECO  
– Aveiro Institute of Materials da Universidade de Aveiro

## Agradecimentos

Neste espaço, gostaria de expressar o meu agradecimento àqueles que contribuíram na realização deste trabalho e na conclusão desta etapa na minha vida.

Aos meus orientadores Doutor Rui Novais e Prof. Doutor João Labrincha pela disponibilidade, críticas construtivas e conhecimentos transmitidos para o melhor desenvolver deste projeto. À Eng<sup>a</sup> Graça Rocha por ter sido a melhor representação de liderança e pelo apoio durante o estágio. Ao Prof. João Oliveira, do Departamento de Mecânica, pela sua disponibilidade e partilha de conhecimento quando foi requerido, apesar de não ter tido qualquer função de orientador.

À Amorim Cork Flooring pela oportunidade e aos seus colaboradores, que sempre estiveram abertos às minhas dúvidas e prontos a ajudar, tornando esse primeiro contato industrial, único: Eng<sup>a</sup> Césarea Carvalho, Eng<sup>o</sup> Rui Pedro Faria, Mário Rocha, Mário Rodrigues, Mário Santos, Patrícia Ferreira e Sandra Bem.

À Eng<sup>a</sup> Sílvia Coelho, responsável pelo laboratório da LabCork, e ao Eng<sup>o</sup> Paulo Aguiar pela disponibilidade e partilha de conhecimentos.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica pela cedência dos equipamentos para a realização de ensaios, assim como aos conhecimentos adquiridos ao longo de parte da minha formação. Às técnicas de laboratório: Eng<sup>a</sup> Ana Ribeiro e Eng<sup>a</sup> Marta Ferro.

A todos que me acompanharam nessa trajetória o meu mais sincero agradecimento, em especial: Kimberllyn, Vitória, Rafaela, Laura, Nathália, Guilherme, Brufe, Gustavo, André, Miguel, Inês e Tatiana. Agradeço por todos momentos de estudo, de risada e por terem estado sempre presente. Aos últimos quatro, agradeço também por me terem recebido tão bem em Portugal.

E claro, à minha mãe, irmã e avó por terem possibilitado que eu estudasse e vivesse noutro país. Без вашей помощи я бы не нашла в себе сил достигнуть того, чего достигла. Благодарю вас за ваши старания и за возможность моего роста как в личном так и в профессиональном плане.

## **palavras-chave**

cortiça, compósitos poliméricos, polietileno de alta densidade, fibra de madeira, compósito híbrido, propriedades mecânicas, absorção de água, tensões térmicas

## **Resumo**

Este trabalho foi desenvolvido durante o estágio curricular na Amorim Cork Flooring, empresa portuguesa líder mundial na produção de pavimentos com cortiça incorporada. Pretendia-se com este trabalho perceber a causa da instabilidade dimensional de um produto (compósito de cortiça) quando em uso.

Foram preparadas formulações variando o teor de cortiça, de fibra de madeira e de agente compatibilizante de modo a perceber qual a influência de cada componente nas propriedades mecânicas, térmicas e físicas dos compósitos. As placas foram produzidas por prensagem a quente.

Os resultados mostram uma elevada heterogeneidade na mistura das matérias-primas, que por sua vez afeta as propriedades dos compósitos. Os resultados sugerem ainda que a cortiça, e o seu teor nos compósitos, é responsável pela instabilidade dos compósitos ao calor (encurvamento), pela redução da rigidez e pelo aumento da absorção de água do produto. A incorporação de 3% de óleo de soja reduziu o encurvamento dos compósitos com cortiça. Relativamente às fibras de madeira, estas não afetam de modo tão significativo o comportamento do compósito quando se varia o seu teor por comparação com a cortiça. A matriz polimérica apresenta tensões térmicas muito superiores comparativamente com a cortiça, resultando no encurvamento dos compósitos.

Em paralelo à otimização do teor de cortiça e de fibra de madeira, sugere-se a inclusão de uma etapa de mistura a quente (extrusão) pré-prensagem para garantir uma maior homogeneização das diferentes fases e, por consequência, das propriedades dos compósitos desenvolvidos.

**Keywords**

cork, polymeric composites, high density polyethylene, hybrid composite, wood fiber, mechanical properties, water absorption, thermal stress

**Abstract**

This work was developed during the curricular internship at Amorim Cork Flooring, a Portuguese company world leader in the production of cork flooring. The main goal was to study the effect of the of cork and wood fiber amount in the polymer composite, which is the *core* of the product. This product presents dimensional instabilities after the production, stabilization, and quality tests.

Therefore, different formulations were developed by adding different amount of cork, compatibilizing agent, and wood fiber to the polymer matrix. Each mixture was produced by hot pressing. After their stabilization, the samples were evaluated by performing flexural and tensile tests, heat stability tests and water absorption.

Results showed that the composites are very heterogeneous regarding their microstructure, and as a result their properties change significantly. The main problem involves the significant amount of cork that is added, inducing the reduction of stiffness, curling and water absorption of the samples. It was also seen that the polymeric matrix has more capacity to provoke thermal stress than cork, causing bigger curling than in wood fibers composite. The incorporation of 3% of soy oil caused a reduction in curving of the CPCs. Regarding to wood fibers, they do not seem to affect the behavior of the composite by varying its content.

In parallel with the optimization of cork, wood fiber and oil soil content, it is strongly recommended, as seen in different articles, to adhere to a pre-press heat mixing process to ensure the homogenization of the different phases.

# Índice

|   |             |
|---|-------------|
| <i>Lista de Acrónimos</i> .....   | <i>iii</i>  |
| <i>Lista de Símbolos</i> .....  | <i>iv</i>   |
| <i>Índice de figuras</i> .....  | <i>v</i>    |
| <i>Índice de tabelas</i> .....  | <i>viii</i> |
| <b>1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS</b> .....   | <b>1</b>    |
| 1.1 Contextualização .....  | 1           |
| 1.2 Objetivos .....   | 2           |
| 1.3 Estrutura do relatório .....  | 2           |
| <b>2. CORK FLOORING</b> .....   | <b>4</b>    |
| 2.1 Processamento Industrial .....  | 5           |
| 2.1.1 Fabrico do core.....  | 6           |
| 2.1.2 Fabrico das lâminas de cortiça.....   | 8           |
| <b>3. COMPONENTES E PROPRIEDADES DO MATERIAL</b> .....                            | <b>13</b>   |
| 3.1 Compósito polimérico .....  | 13          |
| 3.2 Cortiça .....   | 18          |
| 3.2.1 Estrutura .....   | 20          |
| 3.2.2 Composição química .....  | 20          |
| 3.2.3 Propriedades da cortiça.....  | 21          |
| 3.2.4 Aglomerados de cortiça.....   | 25          |
| 3.3 Propriedades dos compósitos de matriz polimérica e cortiça (CPC)<br>.....     | 25          |
| 3.3.1 Propriedades de compósitos poliméricos utilizando cortiça em pó.....        | 27          |
| 3.3.2 Propriedades de compósitos poliméricos utilizando cortiça em grânulos ..... | 29          |
| 3.3.3 Influência da adição de fibras naturais e de agente compatibilizante.....   | 29          |
| <b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....   | <b>31</b>   |
| 4.1 Materiais .....   | 31          |
| 4.2 Formulações .....   | 32          |
| 4.3 Produção laboratorial.....  | 34          |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 4.4       | Determinação da humidade .....   | 35        |
| 4.5       | Massa específica.....  | 35        |
| 4.6       | Microscopia ótica.....   | 36        |
| 4.7       | Ensaio mecânico.....   | 37        |
| 4.7.1     | Ensaio de tração .....   | 37        |
| 4.7.2     | Ensaio de flexão em 3 pontos .....   | 38        |
| 4.8       | Análise da estabilidade dimensional e encurvamento ao calor.....                   | 40        |
| 4.9       | Análise do coeficiente de expansão térmica (CET) e da tensão térmica               | 43        |
| 4.10      | Ensaio de absorção de água.....  | 44        |
| <b>5.</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>  | <b>46</b> |
| 5.1       | Teor de humidade das matérias-primas.....  | 46        |
| 5.2       | Massa específica.....  | 46        |
| 5.3       | Caraterização dos compósitos .....   | 48        |
| 5.3.1     | Análise da distribuição dos componentes por microscopia ótica .....                | 48        |
| 5.3.2     | Caracterização mecânica .....  | 50        |
| 5.4       | Estabilidade dimensional e encurvamento ao calor.....                              | 62        |
| 5.5       | Determinação do coeficiente de expansão térmica (CET) e da tensão térmica<br>..... | 68        |
| 5.6       | Absorção de água.....  | 72        |
| <b>6.</b> | <b>CONCLUSÕES .....</b>  | <b>75</b> |
| <b>7.</b> | <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>                                      | <b>76</b> |
|           | <b>Referências Bibliográficas.....</b>   | <b>77</b> |



# Lista de Acrónimos

|       |   |
|-------|---|
| CET   | Coeficiente de expansão térmica           |
| CPC   | Compósito polimérico de cortiça           |
| DP    | Digital printing                          |
| EVA   | Copolímero de etileno e acetato de vinilo |
| HDF   | Placa de fibra de alta densidade          |
| HDPE  | Polietileno de alta densidade             |
| HDPEv | Polietileno de alta densidade virgem      |
| HDPEr | Polietileno de alta densidade reciclado   |
| MEV   | Microscopia eletrónica de varrimento      |
| MDF   | Placa de fibra de média densidade         |
| MFI   | Índice de fluidez                         |
| MUF   | Melamina-ureia-formaldeído                |
| PET   | Polietileno tereftalato                   |
| PP    | Polipropileno                             |
| PVC   | Policloreto de vinilo                     |
| PE    | polietileno                               |
| TEM   | Microscopia ótica de transmissão          |
| TGA   | Análise termogravimétrica                 |

# Lista de Símbolos

|               |                         |
|---------------|-------------------------|
| $C$           | Comprimento             |
| $E$           | Módulo de Young         |
| $\varepsilon$ | Deformação              |
| $L$           | Largura                 |
| $M$           | Massa                   |
| $\rho$        | Massa específica        |
| $S$           | Média espessura         |
| $\sigma$      | Tensão                  |
| $\nu$         | Coefficiente de Poisson |

# Índice de figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Representação do pavimento flutuante e suas camadas [adaptado de 2].<br>.....  | 4  |
| Figura 2 - Microscopia ótica do compósito e identificação dos diferentes<br>constituintes. ....   | 5  |
| Figura 3 - Etapas do processo de fabrico do <i>core</i> : A) armazenamento das matérias-<br>primas nos respetivos silos; B) doseamento de cada matéria-prima; C) mistura no<br>"Dry Blender"; D) distribuição da mistura; E) distribuição da mistura na tela andante<br>a partir da queda do rolo de picos; F) prensagem; G) corte do <i>core</i> em três partes;<br>H) <i>core</i> cortado em três partes, que seguirão para a etapa de polimento..... | 7  |
| Figura 4 - Esquema da etapa inicial do fabrico das lâminas de cortiça.....  | 9  |
| Figura 5 - Continuação do fabrico das lâminas de cortiça para o produto IN WISE<br>relativo ao processamento dos grânulos "pesados" de cortiça.....   | 10 |
| Figura 6 - Continuação de fabrico das lâminas de cortiça, especificando as etapas<br>do processamento de grânulos leves utilizados tanto para o produto IN WISE como<br>para o DP WISE.....   | 11 |
| Figura 7 – Representação curva tensão versus deformação: A) Matriz dúctil e fibra<br>frágil: B) Compósito formado pela união dos dois materiais [6], [7].....   | 14 |
| Figura 8 - Estrutura química do polietileno [10]. ....  | 15 |
| Figura 9 – A) Sobreiro após o descortiçamento [fotografia © Joana Ferreira] ; B)<br>Distribuição geográfica em Portugal e mundial [adaptado de 13].....   | 18 |
| Figura 10 - Processo de extração da cortiça [28]. ....  | 19 |
| Figura 11 - Micrografias de MEV da morfologia da cortiça em 3D, demonstrando a<br>direção não-radial (NR - tangencial) e direção radial (R) [31].....   | 20 |
| Figura 12 - Curvas de compressão da cortiça: A) representação das 3 regiões da<br>curva; B) curvas em compressão radial (R) e não-radial (NR) [5].....  | 23 |
| Figura 13 - Microfotografias da secção transversal de cortiça virgem obtidas num<br>microscópio eletrónico de varrimento demonstrando o efeito provocado pelo<br>aquecimento ao ar na sua estrutura celular: A) amostra não aquecida; B) após o<br>aquecimento a 200 °C durante 30 min [5]. ....  | 24 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 14 - Representação da interface matriz-fibra: A) Interface ideal; B) Interface real [36].  | 26 |
| Figura 15 - Estrutura molecular do óleo de soja [40].   | 27 |
| Figura 16 - Matérias-primas utilizadas: A) cortiça em grânulos; B) fibra de madeira; C) HDPE reciclado; D) HDPE virgem  | 31 |
| Figura 17 – Etapas da produção laboratorial do <i>core</i> : A) mistura das matérias-primas durante 3 min; B) preparação do molde e despejo da mistura; C) molde com mistura, tendo um prato na parte inferior e superior; D) prensa Siempelkamp, sendo em vermelho a prensagem a quente e, em azul, a frio; E) peça após prensagem; F) máquina de polimento e peça polida; G) estufa a 80 °C; H) peça final. | 35 |
| Figura 18 - A) Balança analítica e paquímetro; B) provetes.   | 36 |
| Figura 19 - Microscópio ótico – Leica EZ4HD   | 36 |
| Figura 20 – Equipamento de ensaios mecânicos (Shimadzu AG-25TA).  | 37 |
| Figura 21 – A) Flexómetro Instron 3366; B) Extensómetro.  | 39 |
| Figura 22 - Mesa utilizada para medição de comprimento e largura  | 40 |
| Figura 23 - Representação do sentido do encurvamento: A) negativo; B) positivo.   | 41 |
| Figura 24 – Medição do encurvamento com o auxílio de um paquímetro: A) medição; B) representação do encurvamento  | 41 |
| Figura 25 - Equipamento utilizado para medição da espessura em cada aresta da placa.  | 42 |
| Figura 26 - Teste de absorção de água: A) cuvete com as amostras; B) imersão em água  | 44 |
| Figura 27 – Micrografias óticas da formulação padrão (1,6 % de óleo se soja): A) na zona central e B) na extremidade da placa   | 49 |
| Figura 28 – Micrografias óticas da formulação Padrão_SemVirgem: A) meio; B) ponta   | 49 |
| Figura 29 – Microscopia ótica da matriz polimérica virgem e reciclado em 12,5x.50   |    |
| Figura 30 - Resistência à rotura da formulação padrão 15% cortiça + 1,6% óleo de soja, padrão sem HDPE virgem, HDPE reciclado e da mistura polimérica   | 52 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 31 - Curva tensão versus deformação da formulação padrão, mistura polimérica e dos compósitos com cortiça, sendo: A) incorporação de 1,6% de óleo de soja; B) 3% de óleo de soja.....  | 54 |
| Figura 32 - Curva tensão versus deformação dos compósitos com fibra de madeira: A) teor de óleo de soja constante em 1,6%; B) teor de óleo de soja em 3 %.  | 55 |
| Figura 33 – Resultados do ensaio de flexão das formulações padrão (1,6 % óleo de soja), padrão (3 % óleo de soja), P SemVirgem, P SemReciclado e das formulações contendo apenas as matrizes poliméricas e sua mistura: A) módulo de Young; B) tensão de rotura. .... | 57 |
| Figura 34 – Resultados obtidos no ensaio de flexão para os compósitos com cortiça, formulações padrão e mistura polimérica: A) módulo de Young; B) tensão de rotura. ....   | 59 |
| Figura 35 – Resultados do ensaio de flexão dos compósitos com variação de fibra de madeira com 1,6 e 3 % de óleo de soja, formulações padrão e mistura polimérica: A) módulo de Young; B) tensão de rotura. ....  | 61 |
| Figura 36 - Demonstração dos encurvamentos existentes numa mesma formulação: A) padrão; B) L (20% cortiça + 1,6 % óleo de soja); C) Y – 10 % fibra de madeira + 1,6 % óleo de soja.....   | 67 |
| Figura 37 - Relação entre o coeficiente de expansão térmica e o módulo de Young, estando identificados a vermelho os materiais em análise [48].....   | 70 |

# Índice de tabelas

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Condições de processamento na prensa Subertech .....   | 8  |
| Tabela 2 – Resumo de propriedades do fabrico dos blocos IN WISE e DP WISE12                               |    |
| Tabela 3 - Propriedades do HDPE [15] .....  | 16 |
| Tabela 4 - Propriedades das matérias-primas utilizadas no <i>core</i> .....                               | 32 |
| Tabela 5 – Formulações preparadas durante o período de estágio na Amorim Cork Flooring .....              | 33 |
| Tabela 6 - Valores obtidos do teor de humidade de cada matéria-prima .....                                | 46 |
| Tabela 7 – Massa específica obtida para cada compósito .....  | 47 |
| Tabela 8 – Média da tensão de rotura em tração de cada formulação e respetivo desvio padrão .....         | 51 |
| Tabela 9 - Variação dimensional (%) das amostras testadas .....   | 63 |
| Tabela 10 - Média do encurvamento (mm) inicial e final das amostras .....                                 | 65 |
| Tabela 11 - CET das matérias-primas .....   | 68 |
| Tabela 12 - Módulo de Young, em flexão, das matérias-primas .....   | 69 |
| Tabela 13 - Tensão térmica de cada matéria-prima .....  | 69 |
| Tabela 14 - Relação entre o coeficiente de expansão térmica e o módulo de Young das matérias-primas ..... | 71 |
| Tabela 15 - Absorção de água (%) e variação de espessura (%) dos compósitos após imersão em água .....    | 74 |

# 1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS

## 1.1 Contextualização

A Amorim, criada em 1870, é uma empresa portuguesa que lidera o mercado mundial em produtos de cortiça, sendo também reconhecida pelo contributo dado na inovação e sustentabilidade da indústria. O seu percurso iniciou-se com a produção de rolhas de cortiça e, devido aos inúmeros investimentos em inovação e maior aproveitamento da matéria-prima, iniciou a produção de peças para as indústrias aeroespacial, painéis e compósitos, bens de consumo, calçados e pavimentos. Como resultado da diversificação de produtos foram criadas diferentes unidades de negócio. Uma destas foi a Cork Flooring, tendo uma unidade em Oleiros e outra em Lourosa, que produzem e distribuem pavimentos e decorações de parede com incorporação de cortiça. É a incorporação deste material natural e multifuncional que torna estes produtos únicos, conferindo-lhes excelentes propriedades térmicas e acústicas, aos quais se alia a sustentabilidade.

A cortiça, além de ser um material considerado sustentável, possui baixa condutividade térmica e elevada durabilidade, características que têm promovido a sua incorporação em diversos produtos. Os pavimentos são desenvolvidos a partir da tecnologia “*corktech*”, na qual são utilizados compósitos com cortiça, permitindo obter um produto diferenciado e que apresenta as seguintes vantagens: diminuição de ruídos, maior isolamento térmico natural, maior conforto a quem caminhar e maior resistência ao impacto. As vantagens apresentadas são conferidas ao compósito pela cortiça incorporada [1].

Outra vantagem destes pavimentos está relacionada com o facto de serem de fácil montagem, visto ser um piso flutuante que necessita apenas de um sistema de encaixe, o que evita a utilização/aplicação de um adesivo para promover a sua fixação ao chão.

## 1.2 Objetivos

Neste trabalho realizado no âmbito da unidade curricular de “Estágio/Projeto/Dissertação” do Mestrado Integrado em Engenharia de Materiais, sob a forma de estágio na Amorim Cork Flooring, pretendeu-se analisar e otimizar a composição do *core* da “*sandwich*”, cumprindo os requisitos da tecnologia “*corktech*” para se obter um produto final estável, o que não se verifica com a composição atual do compósito. Este pavimento apresenta encurvamento aquando da produção do seu *core*, mas também durante os testes de estabilidade dimensional do mesmo e do produto final.

Deste modo, o estágio envolveu o estudo do processo de fabrico do *core*, na unidade de Oleiros, onde foi realizado o mesmo e, em simultâneo, analisou-se o processo de fabrico das lâminas aglomeradas de cortiça, produzidas na unidade de Lourosa.

Apresentam-se os objetivos específicos deste trabalho:

- Variação do teor de cortiça e de fibra, separadamente, de forma a perceber qual o efeito dos mesmos na resistência do compósito à deformação;
- Avaliação do efeito da variação dos componentes na absorção de água e estabilidade dimensional do produto ao calor.

## 1.3 Estrutura do relatório

O presente relatório de estágio está organizado em 7 capítulos, sendo cada um dividido em subcapítulos. No capítulo 1 efetua-se uma breve apresentação da empresa e os objetivos deste trabalho.

No capítulo 2 apresenta-se, brevemente, a unidade Amorim Cork Flooring e o caso prático que será estudado ao longo deste trabalho.

No capítulo 3 contextualiza-se produto, como o comportamento e propriedades dos materiais que o compõe. Além disso, serão apresentados alguns casos de estudo.



No capítulo 4 expõe-se o procedimento experimental, assim como os métodos de caracterização utilizados ao longo deste trabalho.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e a respetiva discussão.

O capítulo 6 apresenta as principais conclusões e, por fim, no capítulo 7 apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros.

## 2. CORK FLOORING

A Amorim Cork Flooring é conhecida pelo desenvolvimento de pavimentos, com incorporação de cortiça ou não, sendo estes colados ao chão ou flutuantes. O presente caso envolve o fabrico de pavimentos flutuantes, conhecidos como WISE, com espessura de 6,8 mm e constituídos por três camadas: duas lâminas de aglomerado de cortiça e um *core*, também denominado *core*, de compósito polimérico com cortiça, fixados com um adesivo (EVA – copolímero de etileno e acetato de vinilo), posteriormente decorado de três formas: i) via *digital printing* (DP); ii) aplicação de um filme de polietileno tereftalato (PET) ou polipropileno (PP); iii) um decorativo de cortiça com verniz. Sendo a primeira forma nomeada, neste trabalho, como DP WISE e as restantes decorações (ii e iii) como IN WISE. Esta variação na nomenclatura deve-se ao fato de se utilizarem lâminas de espessuras diferentes, assim como adesivos diferentes.

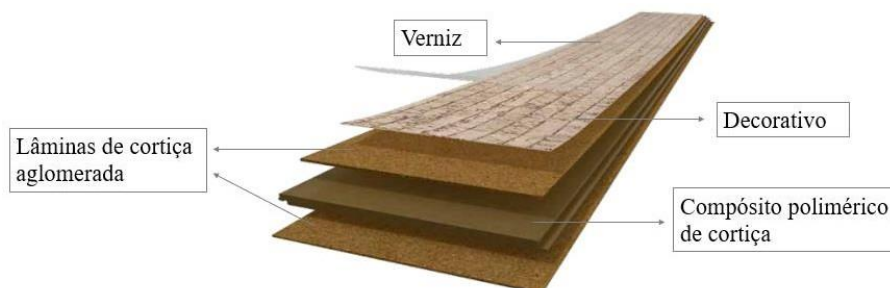


Figura 1 – Representação do pavimento flutuante e suas camadas [adaptado de 2].

A composição atual deste *core* é, em massa, constituída por 5 % de fibras de madeira (que contribuem para o aumento da resistência mecânica), 15 % de cortiça granulada, 1,6 % de óleo de soja (agente compatibilizante), 8 % de polietileno de elevada densidade (HDPE) virgem e 70,4% de HDPE reciclado. A Figura 2 apresenta uma imagem, obtida por microscopia ótica, do compósito e a identificação dos vários constituintes. O *core* é composto pela matriz polimérica de

HDPE (reciclado e virgem), estando incorporados grânulos de cortiça e fibras de madeira (partículas esbranquiçadas, alongadas e aglomeradas). Na parte inferior e superior do *core* é fixada uma lâmina de aglomerado de cortiça. Além disso, na face superior da sanduíche é aplicada uma camada decorativa com acabamento de superfície, que lhe confere a resistência ao desgaste.

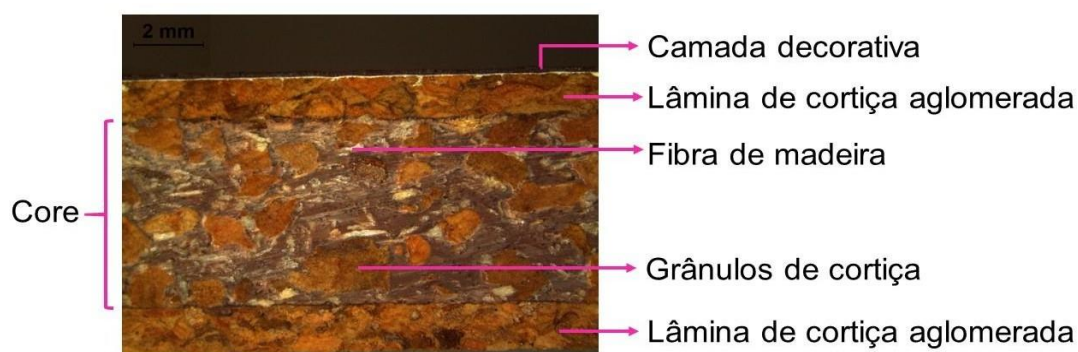


Figura 2 - Microscopia ótica do compósito e identificação dos diferentes constituintes.

O *core*, assim como o produto final, sofrem retrações e encurvamentos após serem submetidos a variações de temperatura. Além disso, o produto final também sofre variações quando submetido a variações de humidade relativa. Este estudo incidirá apenas no *core*.

É notória a necessidade de otimizar o desempenho do compósito, de modo a superar as limitações existentes. As estratégias a implementar focar-se-ão no estudo da influência da composição do compósito (percentagem relativa entre o polímero, as fibras da madeira e a cortiça).

## 2.1 Processamento Industrial

Existem várias formas de processar compósitos de matriz polimérica desde métodos simples e manuais, para produção em baixa quantidade, a métodos automatizados para produção em larga quantidade de componentes complexos. O método ideal, assim como o tipo de polímero selecionado pelo fabricante, dependerá de diversos fatores, como o custo, formato e quantidade do

componente, e o desempenho desejado [3]. Exemplos de processamento de compósito são: laminação manual (*hand layup*), pultrusão, prensagem a quente, moldagem por injeção de resina, entre outros [4].

Na Amorim Cork Flooring, o processo de produção do pavimento envolve, essencialmente, duas fases: a produção das lâminas aglomeradas de cortiça, na unidade de Lourosa, e a produção do *core*, o compósito polimérico, em Oleiros, o qual é posteriormente colado às lâminas de cortiça utilizando um adesivo de EVA para se obter o produto final.

### 2.1.1 Fabrico do *core*

Antes de se iniciar o processo de produção do *core* dos pavimentos WISE, as matérias-primas recebidas passam por um processo de controlo de qualidade. Nos granulados avalia-se a massa específica, a percentagem de humidade e a granulometria. No HDPE reciclado é controlado a massa específica, a granulometria e o índice de fluidez.

De seguida, as matérias-primas são armazenadas em silos até serem utilizadas. A Amorim Cork Flooring dispõe de dois silos para HDPE reciclado, um para HDPE virgem, um para fibra de madeira (*Arbocel*) e um para cortiça granulada.

O processo de fabrico está representado na Figura 3. Para iniciar o fabrico, a quantidade estipulada para o pavimento WISE (15% cortiça granulada, 1,6% óleo de soja, 5% *Arbocel*, 8% HDPE virgem e 70% HDPE reciclado) é doseada, em massa (Figura 3B), para, em seguida, ser inserida numa misturadora. A etapa de mistura (“*Dry Blender*”) ocorre a baixa rotação e a uma temperatura que varia entre 23 – 30 °C. O equipamento de mistura está representado na Figura 3C. De forma a possibilitar e melhorar a adesão dos materiais aos grânulos de cortiça é adicionado óleo de soja. O “*dry blender*” é um processo bastante rápido (ca. 15 min), feito para homogeneizar a mistura. Contudo, o tempo de mistura dependerá da densidade e da quantidade de material utilizado.

Após esta adição, a mistura passa para a máquina de formação (“*Scattering*”), onde através de rolos de picos e escova, é distribuída, por ação da gravidade, num tapete rolante, processo ilustrado na Figura 3D-E.

Na etapa seguinte, a mistura segue nos tapetes para a prensa “*Subertech*” (Figura 3F). Este processo é contínuo, constituído de 10 módulos compostos por *sliding plates* (4 à temperatura de 220 °C e 6 a temperaturas compreendidas entre 20 e 80 °C) e 2 módulos de *rolling bars*, conforme Tabela 1.



Figura 3 - Etapas do processo de fabrico do core: A) armazenamento das matérias-primas nos respetivos silos; B) doseamento de cada matéria-prima; C) mistura no "Dry Blender"; D) distribuição da mistura; E) distribuição da mistura na tela andante a partir da queda do rolo de picos; F) prensagem; G) corte do core em três partes; H) core cortado em três partes, que seguirão para a etapa de polimento.

Num primeiro momento da prensagem, sob ação da temperatura (220 °C), a matriz polimérica encontra-se no seu estado líquido viscoso, o que irá permitir que preencha os espaços vazios e envolva os grânulos de cortiça e as fibras de madeira. A pressão, por sua vez, irá comprimir os grânulos de cortiça, os quais não irão expandir lateralmente devido ao seu coeficiente de Poisson quase nulo [5]. Na etapa seguinte, a ação das barras rolantes promove maior distribuição e homogeneização da mistura, assim como o ajuste da espessura do core (em 5,2 mm). Assume-se a possibilidade de uma ligeira expansão da cortiça, devido à diminuição da pressão nesta etapa. Na prensagem a frio ocorre a solidificação total

do polímero e, conseqüentemente, a imobilização dos grânulos de cortiça e das fibras de madeira.

Tabela 1 - Condições de processamento na prensa Subertech

| <b>Modo</b>           | <b>Pressão (bar)</b> | <b>Temperatura (°C)</b> |
|-----------------------|----------------------|-------------------------|
| <i>Sliding plates</i> | 0,2                  | -                       |
|                       | 0,3                  |                         |
|                       | 0,3                  |                         |
|                       | 0,3                  |                         |
| <i>Rolling bars</i>   | 0,15                 | 150                     |
|                       | 0,15                 | 130                     |
| <i>Sliding plates</i> | 0,8                  | 80                      |
|                       | 0,8                  | 70                      |
|                       | 0,6                  | 55                      |
|                       | 0,2                  | 40                      |
|                       | 0,2                  | 30                      |
|                       | 0,2                  | 20                      |

As etapas finais envolvem o corte das lâminas em 3 partes (Figura 3F-H), seguida de polimento com o intuito de uniformizar a espessura e estabilização numa estufa durante 4 h a 80 °C para melhorar a estabilidade dimensional. Os compósitos ficam armazenados, camada a camada, durante duas semanas até seguirem para a etapa de colagem com as lâminas de cortiça. O processo de fabrico das lâminas de cortiça será explicado no próximo item.

### 2.1.2 Fabrico das lâminas de cortiça

As lâminas de cortiça, que são coladas com EVA ao *core*, são provenientes da laminação de blocos aglomerados de cortiça, fabricados na unidade de Lourosa.

Inicialmente, a falca, proveniente do sobreiro e, a costa, desperdícios da produção de outros materiais de cortiça, passam por um processo de pré-trituração de forma a garantir que todas partículas possuam uma granulometria entre 2 – 40 mm. Os grânulos são armazenados em silos.

Estes grânulos sofrem trituração, num moinho de lâminas, para serem subdivididos em dois silos consoante a granulometria: 0,5 – 5 mm e 0,5 – 10 mm. De cada silo, separadamente, estes grânulos são levados para uma mesa densimétrica, levemente inclinada, de forma a separar os mesmos conforme a sua massa específica ( $\rho$ ):  $\leq 85 \text{ kg/m}^3$ , denominados “leves” e, para valores superiores a  $85 \text{ kg/m}^3$ , os “pesados”, conforme Figura 4. O controlo das lâminas do moinho, bem como da densidade das frações é feito semanalmente.

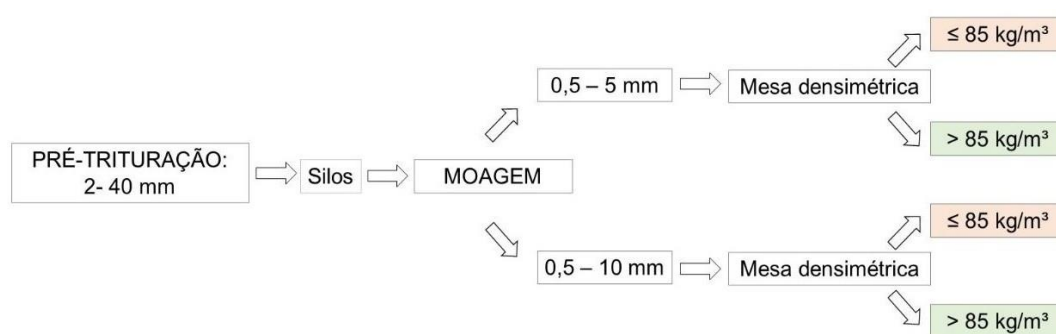


Figura 4 - Esquema da etapa inicial do fabrico das lâminas de cortiça.

De acordo com as especificações, para a produção das lâminas para o produto em questão utilizam-se granulados de cortiça “leves” e “pesados” de 0,5 – 3 mm. Para se obter esta granulometria, os granulados supracitados são submetidos a uma etapa de crivagem (“leves”) ou moagem e crivagem (“pesados”), como se explica em seguida.

Os grânulos que têm uma densidade  $> 85 \text{ kg/m}^3$  são enviados para um processo, denominado de “linha de reciclagem”, no qual sofrem moagem de modo a atingir tamanhos entre 0,5 – 3 mm, sendo posteriormente subdivididos em silos, consoante a granulometria: 0,5 – 1,5 mm e 1,5 – 3 mm. De seguida são novamente colocados numa mesa densimétrica para separação de acordo com a densidade

necessária para o fabrico de cada produto:  $\rho = 110 - 130 \text{ kg/m}^3$ . Em simultâneo com esta etapa é realizado o controlo da densidade, granulometria e humidade (ca. 12%) dos grânulos. Uma vez que os grânulos apresentam elevado grau de humidade, são submetidos a um ciclo de secagem a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , até que a sua percentagem de humidade atinja valores próximos de 3%. O processo é controlado utilizando uma balança de determinação de humidade. Os grânulos após secagem são armazenados em silos, até serem utilizados no processo de aglomeração. A representação esquemática do conjunto de etapas apresenta-se Figura 5.

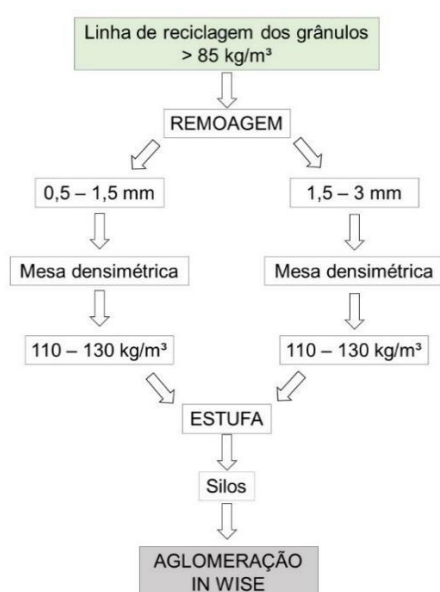


Figura 5 - Continuação do fabrico das lâminas de cortiça para o produto IN WISE relativo ao processamento dos grânulos "pesados" de cortiça.

Os grânulos "leves" são misturados e inseridos numa estufa. Logo após esta secagem, passam por um peneiro de forma a serem subdivididos em 3 tamanhos: 0,5 - 3 mm, 3 - 5 mm e 5 - 10 mm. A fração 0,5 - 3 mm é também adicionada à etapa de aglomeração do IN WISE. Na Figura 6 esquematiza-se esta etapa do processo.



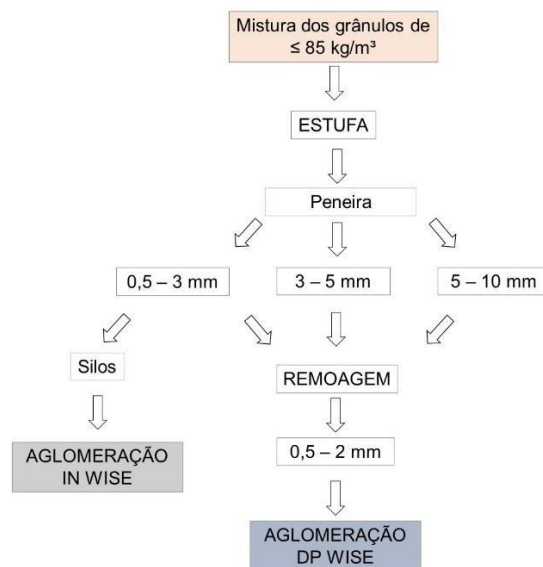


Figura 6 - Continuação de fabrico das lâminas de cortiça, especificando as etapas do processamento de grânulos leves utilizados tanto para o produto IN WISE como para o DP WISE.

Previamente à etapa de aglomeração é realizado um controlo à massa específica dos grânulos, assim como da resina utilizada, melamina-ureia-formaldeído (MUF), sendo depois misturados no mesmo silo dos grânulos, durante 30 s. Depois de finalizada a mistura, esta segue numa tela, que faz a sua distribuição, de forma homogénea, num molde paralelepípedo. A homogeneidade da mistura deve-se ao movimento bidirecional da tela. Quando a mistura está inserida no molde, este é fechado e prensado. Esta etapa faz com que haja uma redução do volume da mistura e facilita o contato entre os grânulos de cortiça e a homogeneização da resina. Os moldes fechados são levados a uma estufa durante 18 h a 125 °C para facilitar a polimerização do polímero e a consequente homogeneização ao longo do bloco. Após este período, os moldes são transferidos para uma estufa de arrefecimento durante 4 h para estabilização e posterior desmoldagem. Após a desmoldagem, verifica-se a massa dos blocos, sendo depois retificados e medidos. Por fim, a etapa de laminação, que permite a obtenção de folhas com espessura de 1,3 mm, 1,6 mm ou 1,4 mm, dependendo da sua aplicação final.

A

Tabela 2 apresenta um breve resumo das diferenças de produção das lâminas de cortiça para o produto decorado com *digital printing* (DP WISE) e com filme de PET ou PP ou lâmina decorativa de cortiça (IN WISE).

Tabela 2 – Resumo de propriedades do fabrico dos blocos IN WISE e DP WISE

| <b>PROPRIEDADES</b>                                | <b>IN WISE</b>                                     | <b>DP WISE</b>                              |   |
|--|--|---|---|
| Granulometria (mm)                                 | 0,5 – 3  | 0,5 – 2                                     |   |
| Densidade aparente, $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | 110 – 130 + grânulos<br>com $\rho \leq 85$         | $\leq 85$                                   |   |
| Mistura aglomeração (kg)                           | 15 kg “leves” + 35 kg<br>“pesados” + 4,0 kg<br>MUF | 58 kg “leves”<br>+ 4 kg PU +<br>1,5 kg água | 44 kg “leves”<br>+ 3 kg PU +<br>1,2 kg água |
| Condições de prensagem                             | 125 °C, 18 h                                       | 125 °C 20 h                                 | 125 °C 19 h                                 |
| Dimensões lâminas (mm)                             | 945 x 640 x 170                                    | 945 x 640 x 160                             |   |
| Espessura lâminas (mm)                             | 1,3  | 1,6   | 1,4   |

# 3. COMPONENTES E PROPRIEDADES DO MATERIAL

## 3.1 Compósito polimérico

O compósito presente neste trabalho possui duas classificações consoante o seu *core* e o produto como um todo. O *core* é caracterizado como um compósito híbrido, reforçado com fibras naturais descontínuas e com uma orientação aleatória, e partículas de cortiça. Já o produto é um compósito “*sandwich*”, devido às laminas aglomeradas de cortiça nas camadas superior e inferior ao *core*.

Um material é designado como compósito quando é constituído por uma fase contínua, que envolve uma fase dispersa, reforço (fibras) ou carga, e confere a estrutura ao material ao preencher os espaços vazios do reforço e mantê-lo na sua posição, de forma a estarem distribuídos homoganeamente [3]. O principal objetivo para desenvolver um compósito é a obtenção de um novo material que combine as propriedades das fases presentes. O material da fase matriz deve ser dúctil e a fibra deve possuir um módulo de elasticidade maior que a matriz. No gráfico de tensão *versus* deformação, representado na Figura 7, pode-se observar o comportamento característico do material compósito.

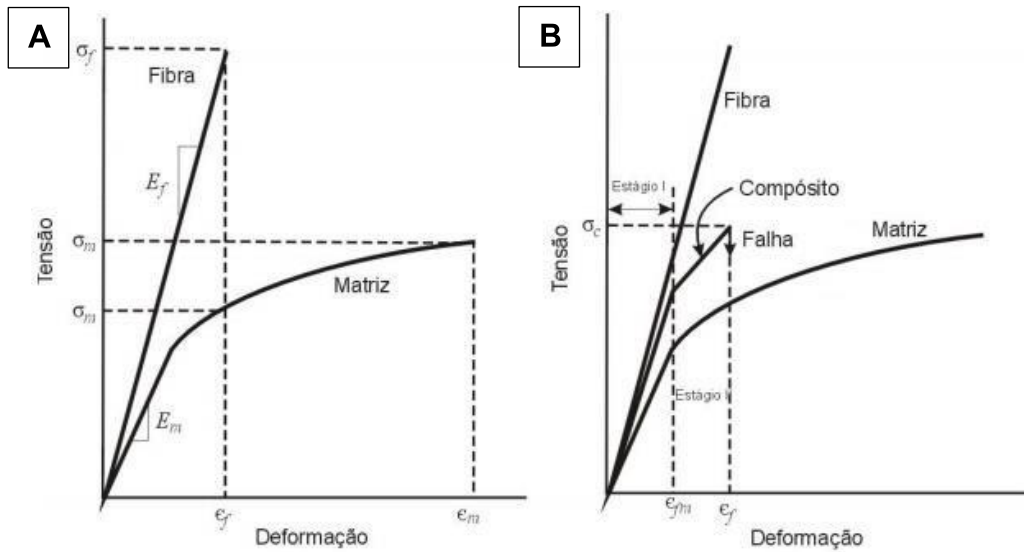


Figura 7– Representação curva tensão versus deformação: A) Matriz dúctil e fibra frágil: B) Compósito formado pela união dos dois materiais [6], [7].

A fase contínua pode ser cerâmica, metálica ou polimérica e é(são) a(s) sua(s) propriedade(s) que por norma é(são) melhorada(s) com a adição do reforço [8]. Nesta dissertação será dada ênfase à matriz polimérica, uma vez que foi a utilizada no desenvolvimento do compósito.

A seleção do(s) material(ais) para a matriz polimérica é feita através do “*know-how*” de trabalhos prévios de desenvolvimento deste produto. São consideradas matrizes poliméricas cuja temperatura de processamento é inferior à temperatura de decomposição da cortiça e inferior a 200 °C, para evitar a degradação das fibras naturais. As fibras naturais são utilizadas para diminuir o custo do compósito sem prejuízo das propriedades mecânicas. Considerando a necessidade em obter materiais resistentes ao uso, às variações de temperatura e humidade e às forças mecânicas (tração e flexão), a Amorim Cork Flooring selecionou como matriz o polietileno de alta densidade (HDPE), utilizando uma mistura entre material virgem e reciclado.

- Polietileno (PE)

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, tendo as suas propriedades influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. A sua estrutura é a mais simples entre os hidrocarbonetos poliméricos, com morfologia em zig-zag, constituída pela repetição do monómero  $-(C_2H_4)_n-$ , conforme Figura 8 [9].

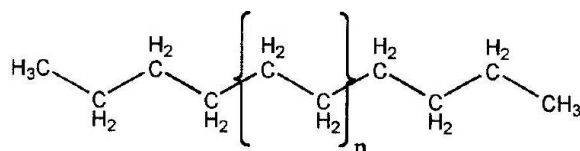


Figura 8 - Estrutura química do polietileno [10].

Este polímero pode ser produzido por diferentes reações de polimerização (catalisador, temperatura e pressão), com a natureza da reação a influenciar a ramificação e por consequência a densidade do polímero: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), polietileno de ultra peso molecular (UHMWPE) e polietileno de ultrabaixa densidade (ULDPE) [9], [11]. Sendo o HDPE o que possui menor flexibilidade entre todos.

O HDPE é quimicamente o mais próximo da estrutura do PE puro, altamente cristalino (superior a 90%), possuindo uma estrutura linear e sem ramificações. À temperatura ambiente, apresenta boas propriedades de resistência à tração e ductilidade, mas a elevadas pressões, baixas temperaturas e altas velocidades de deformação, torna-se quebradiço [12]. É um polímero de baixo custo, possui alta resistência a temperaturas baixas, baixa reatividade química, assim como baixa absorção de água. Este material é bastante utilizado para embalagens de alimentos, embalagens de produtos de limpeza, bandejas e acessórios para canalização [9], [13].

A Tabela 3 apresenta as propriedades mecânicas e térmicas do HDPE homopolimérico.

Tabela 3 - Propriedades do HDPE [14]

| <b>Propriedades</b>                                     |              |
|---|--------------|
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> )                          | 962 - 965    |
| Temperatura de fusão – T <sub>f</sub> (°C)              | 130 - 137    |
| Módulo de Young (GPa)                                   | 0,997 – 1,55 |
| Resistência à tração (MPa)                              | 22,1 - 31    |
| Resistência à flexão (MPa)                              | 30,9 – 43,4  |
| Módulo de flexão (GPa)                                  | 0,997 – 1,55 |
| Índice de fluidez - MFI (g/10min)                       | 5 - 11       |
| Coefficiente de expansão térmica (10 <sup>-6</sup> /°C) | 106 - 198    |
| Absorção de água a 24 h (%)                             | 0,005 – 0,01 |

A grande vantagem na utilização dos polímeros termoplásticos está na sua capacidade de serem reciclados. O HDPE é um dos polímeros mais reciclados mundialmente. Além do fator sustentabilidade, a reciclagem permite reduzir o custo do material, podendo ser 31-34 % mais baratos que o HDPE virgem [15].

Diversos estudos também apontam que, por exemplo, o HDPE reciclado proveniente de embalagens de leite, no que se refere às propriedades mecânicas e físicas, não apresenta variações significativas comparativamente ao polímero virgem [15], [16]. Ainda assim, as propriedades deste material podem diferir de acordo com a sua origem e com o processo de reciclagem (p. ex. a presença de contaminações fará diminuir as propriedades finais do material) [17]. Assim, poderá existir a necessidade de utilização de aditivos de forma a aprimorar as propriedades do material reciclado.

O HDPE reciclado utilizado na presente dissertação incorpora uma carga mineral, também denominada de “*filler*”, neste caso carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Este aditivo melhora a estabilidade dimensional do material.

Conforme referido, fibras de madeira são incorporadas na matriz polimérica para que o material se torne mais resistente mecanicamente, visto possuírem elevada resistência à tração, que faz com que só deformem significativamente

quando aplicadas tensões muito elevadas. Esta característica é resultado do alinhamento das macromoléculas numa direção paralela ao eixo da fibra [18].

As fibras podem ter origem natural ou sintética. As fibras naturais, ou lignocelulósicas, são obtidas a partir de plantas (coco, madeira, bambu), animais (seda, lã) e minerais (amianto), enquanto que as fibras sintéticas são divididas em fibras orgânicas (aramida/kevlar, poliestireno) e fibras inorgânicas (carbono, vidro) [19].

As fibras naturais são usadas como reforço de compósitos termoplásticos, devido ao seu baixo custo, por serem biodegradáveis e facilmente recicláveis. Estes dois últimos aspetos constituem vantagens ambientais extremamente importantes [18], [20].

Apesar das vantagens citadas das fibras naturais como reforço de compósitos poliméricos, a sua natureza apresenta algumas limitações. Em primeiro lugar, as fibras naturais são hidrofílicas, apresentando fraca resistência à humidade, devido ao alto teor de polissacarídeos (celulose e hemicelulose). A absorção de água irá enfraquecer a adesão entre a interface fibra-matriz e, portanto, poderá comprometer as propriedades mecânicas e a estabilidade dimensional do compósito. Uma interface fraca também resultará numa redução significativa do tempo de vida do material [4], [21].

Além disso, ao incorporar fibras naturais como reforço em matrizes poliméricas, estas têm tendência a aglomerarem, devido à formação de grupos hidroxilos provenientes das ligações de hidrogénio. Essa aglomeração irá gerar tensões na matriz e uma fraca dispersão das mesmas pela matriz, conseqüentemente, uma pobre interação fibra-matriz e redução das propriedades mecânicas [18], [20], [22].

Além da incorporação das fibras de madeira, no compósito em estudo existem grânulos de cortiça, a qual será apresentada no próximo ponto.

## 3.2 Cortiça

A cortiça é o revestimento dos troncos e ramos do Sobreiro, em latim *Quercus Suber L.* (Figura 9A). O sobreiro ocupa uma área total de 2,3 milhões de hectares, desenvolvendo-se principalmente nas zonas ocidentais do Mediterrâneo do Sul da Europa e ao norte da África, como se pode observar na Figura 9B. Nessas regiões acabam por desempenhar um papel ecológico substancial na luta contra a desertificação e na manutenção da biodiversidade. Portugal é líder mundial na produção de cortiça, com área de sobreiro superior a 720 mil hectares, maioritariamente, na zona alentejana e a sua produção representa 51 % da produção mundial [5], [23].

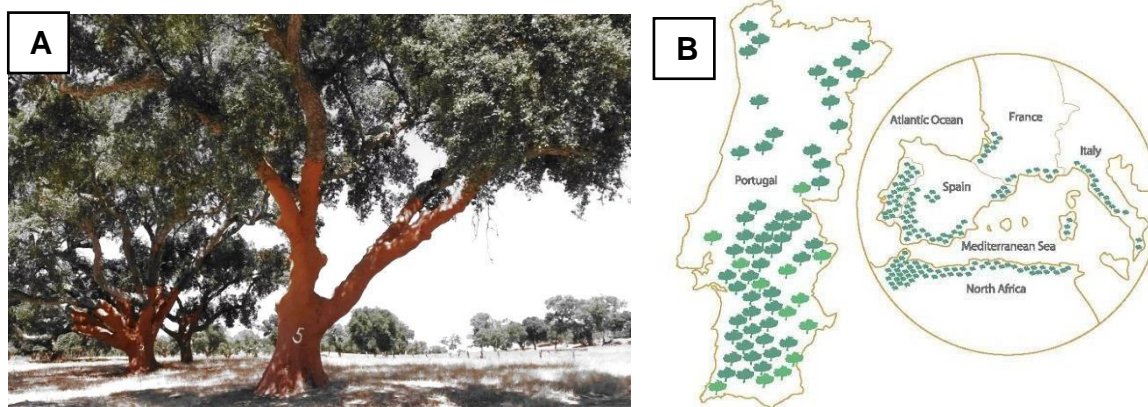


Figura 9 – A) Sobreiro após o descortiçamento [fotografia © Joana Ferreira] ; B) Distribuição geográfica em Portugal e mundial [adaptado de 13].

Em Portugal, a cortiça é extraída de maio e agosto, período no qual o sobreiro está numa fase mais ativa do seu crescimento e a adesão do revestimento (cortiça) ao tronco é menor, facilitando o descortiçamento. Esse processo de extração é realizado a partir do corte e arrancamento de pranchas da mesma, representada na Figura 10. Devido à presença do felogénio, camada regeneradora, essa atividade não prejudica o normal desenvolvimento da árvore, contudo apenas pode ser efetuada após atingida a maturidade do sobreiro (25 anos). Passado esse período, a extração pode ser realizada a cada 9 anos. No primeiro descortiçamento, obtém-se a cortiça “virgem”, que devido ao seu aspeto áspero, duro e à irregularidade na estrutura, destina-se à produção de aglomerados. A segunda



extração tem-se a “cortiça segundeira”, que apesar de possuir uma estrutura mais regular, também é transformada em aglomerados. A partir do terceiro descortiçamento, quando o sobreiro já se encontra em sua fase adulta, obtém-se “cortiça amadia” ou “de reprodução”, considerada de melhor qualidade, devido à casca estar mais lisa, permitindo a sua utilização na produção de rolhas [5], [13], [25], [26].



*Figura 10 - Processo de extração da cortiça [27].*

Além da importância socioeconómica e dos benefícios do sobreiro na terra, a indústria da cortiça faz um aproveitamento de todos os recursos, evitando a produção de desperdícios/resíduos de cortiça. Por exemplo, as cortiças “secundária” e “virgem”, assim como os restos da produção de rolhas são reaproveitados para a produção dos aglomerados de cortiça – resultado de um processo de união dos grânulos (cortiça virgem e desperdícios triturados) sob ação conjunta de pressão, temperatura e agentes de aglutinação [28].

As propriedades excepcionais da cortiça tais como a elevada elasticidade, baixo coeficiente de Poisson, baixa densidade, isolamento acústico e térmico, impermeabilidade líquida e gasosa, biodegradabilidade e reciclabilidade podem ser atribuídas à estrutura do seu tecido suberoso [29].

### 3.2.1 Estrutura

A estrutura está relacionada com a composição química e as ligações atômicas existentes no material e pode ser considerada ao nível macroscópico e microscópico.

Robert Hooke, cientista inglês do século XVII, foi o primeiro a examinar a cortiça através de um microscópio ótico e a revelar a anisotropia da sua estrutura celular [5]. Consequentemente as propriedades variam com a direção.

Na Figura 11 está representada uma micrografia obtida por microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e pode-se verificar que na direção radial a cortiça é composta por camadas celulares de aspeto alveolar, que se assemelham a favos de mel. Na direção tangencial e axial, as suas células são descritas como prismas retangulares com um arranjo paralelo à direção da árvore.

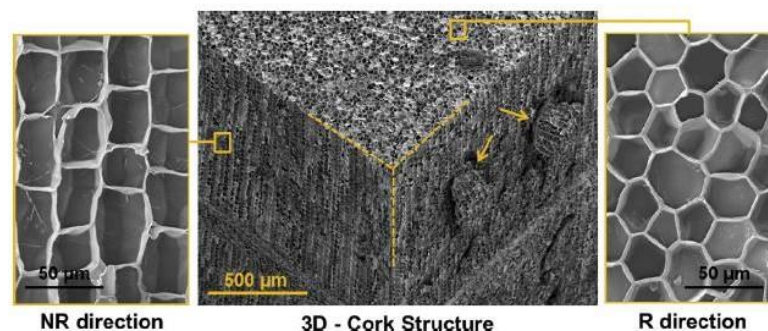


Figura 11 - Micrografias de MEV da morfologia da cortiça em 3D, demonstrando a direção não-radial (NR - tangencial) e direção radial (R) [30].

### 3.2.2 Composição química

A constituição química pode variar de acordo com diversos fatores como a origem geográfica, idade, dimensões da árvore, tipo de solo e condições de crescimento. Além disso, existem diferenças na composição de acordo com a formação da cortiça: a cortiça virgem contém mais suberina e maior quantidade de ceras extrativas (ceras e gorduras), devido à presença de uma maior parede secundária do que nos outros descortiçamentos [13].

A constituição química das paredes celulares da cortiça pode ser dividida em dois grupos: componentes estruturais e componentes não-estruturais. Os componentes estruturais são macromoléculas poliméricas que conferem a estrutura e propriedades físicas e químicas, tendo 45 % de suberina, 27% de lenhina, 12 % de celulose e de polissacarídeos. Já os não-estruturais referem-se aos extrativos, componentes inorgânicos (5 % de ceroides), 5 % de cinzas e outros componentes [5], [31].

A suberina é o principal componente das paredes celulares da cortiça, sendo responsável pelo seu caráter elástico e, também assegura impermeabilidade a gases e líquidos; a lenhina é o componente que confere rigidez à parede celular; os polissacarídeos garantem resistência mecânica; os taninos, em associação com a suberina, promovem a impermeabilização das membranas, devido ao seu caráter hidrofóbico [25], [32].

### 3.2.3 Propriedades da cortiça

#### 3.2.3.1 Propriedades Físicas

- Densidade e porosidade

A cortiça é considerada um material de baixa densidade, de 120 a 240 kg/m<sup>3</sup>, devido à presença de um gás, semelhante ao ar, ocupando cerca de 90 % do seu volume, que envolve as membranas impermeabilizadoras das camadas de aspeto alveolar. Isso verifica-se pela enorme desproporção entre o volume e a massa da cortiça [31].

Essa variação de densidade depende do tipo de cortiça (amadia ou virgem), do tipo de tratamento que é submetida antes do processo industrial, da geometria das células e da fração volumétrica dos canais lenticulares (poros).

- Absorção água e impermeabilidade

A presença de componentes hidrofóbicos (suberina e ceróides) nas paredes celulares da cortiça tornam este material pouco permeável a gases e a líquidos [33].

Apesar de não absorver tanta água como a maioria dos materiais naturais, a cortiça pode incorporar quantidades significativas de água, o que irá alterar as suas propriedades mecânicas e causar variações dimensionais. A água, seja líquida ou em vapor, está muito presente no processamento industrial da cortiça, podendo estar nas paredes celulares, no interior das células e dentro dos canais lenticulares.

À medida que a cortiça incorpora água, as suas dimensões têm tendência para aumentar de modo diferente nas diferentes direções, devido à anisotropia celular [5].

### 3.2.3.2 Propriedades Mecânicas

- Comportamento em compressão e módulo de Young (E)

Na maioria das aplicações, a cortiça é sujeita a esforços de compressão. Neste trabalho, os grânulos de cortiça são submetidos a compressão durante a prensagem do *core*.

Na Figura 12 apresenta-se a curva de compressão da cortiça e as regiões associadas a mecanismos de deformação distintos. A primeira região corresponde à deformação elástica, que na cortiça representa a fase viscoelástica. Esta fase é caracterizada pela capacidade da cortiça de voltar à forma inicial após remoção da força aplicada. Neste ensaio, é possível obter o módulo de *Young* (E) da cortiça, a partir do declive na zona elástica, que relaciona a tensão ( $\sigma$ ) com a extensão ( $\epsilon$ ) através da Lei de *Hooke* (Eq. 1).

$$\sigma = E \times \epsilon \qquad \text{Eq. (1)}$$

A segunda região, em que a tensão atinge um determinado valor  $\sigma_c$  correspondendo a uma extensão  $\epsilon_c$  está relacionada com o encurvamento elástico das paredes das células de cortiça até o momento de colapso das células, em  $\epsilon_f$ . Esta região termina quando se atinge uma extensão elevada, da ordem de 70 %. A última região corresponde a densificação ou esmagamento das células e apresenta um elevado declive. As células vão contraindo, a tensão aumenta e as paredes encurvadas começam a estabelecer contacto entre si. Haverá um aumento da rigidez, porém não ocorrerá uma densificação total nem fratura das células, devido à presença de alguns espaços livres devido à elevada porosidade [5], [27].

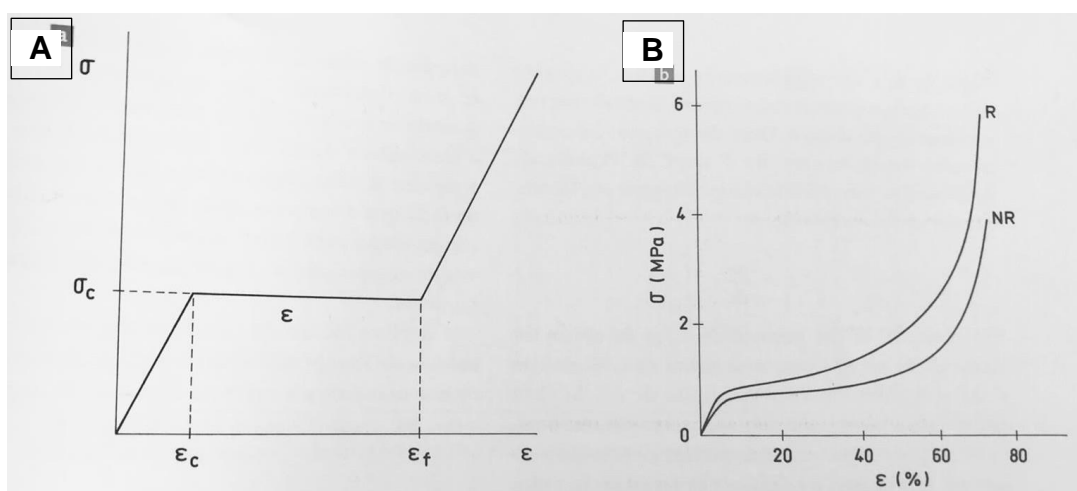


Figura 12 - Curvas de compressão da cortiça: A) representação das 3 regiões da curva; B) curvas em compressão radial (R) e não-radial (NR) [5].

### 3.2.3.3 Propriedades Térmicas

- Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ )

Na temperatura de transição vítrea, as propriedades mecânicas da cortiça sofrem alterações significativas. A existência dessa temperatura crítica ( $T_g$ ) deve-se ao fato das paredes celulares da cortiça serem essencialmente poliméricas.

De acordo com as propriedades viscoelásticas e devido à sua heterogeneidade, acredita-se que esta temperatura crítica ocorre num intervalo de temperaturas próximo da temperatura ambiente. Abaixo da  $T_g$ , a cortiça encontra-se num estado frágil, ao contrário do que acontece acima de  $T_g$  [5].

- Expansão térmica

Assim como em qualquer material celular, a expansão térmica deve-se à expansão do material sólido presente nas paredes celulares do mesmo. No caso da cortiça, composta por células fechadas, o gás confinado no seu interior sofre uma pequena expansão. Após o aquecimento a temperaturas elevadas, por exemplo a 100 °C, verificam-se alterações na morfologia das células induzidas pela expansão térmica, com variações de volume que podem atingir 15%. Essas variações dimensionais dependem do tempo e da temperatura de aquecimento, assim como do tipo de cortiça e se foi previamente cozida ou não [5].

As alterações na morfologia das células quando a cortiça é aquecida devem-se ao aumento da pressão no seu interior, que ocorre devido à libertação dos gases resultantes da decomposição térmica das paredes celulares. Na Figura 13 observa-se o alinhamento celular numa cortiça virgem.

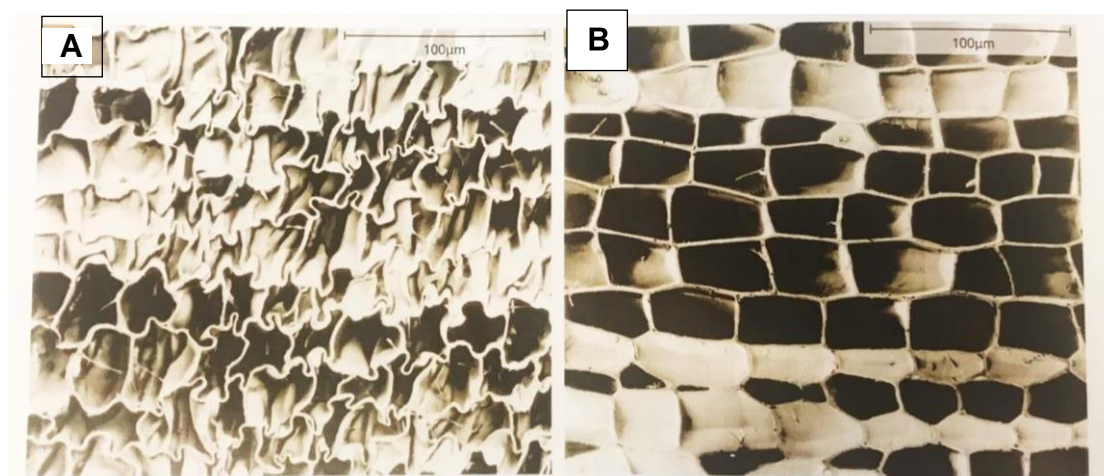


Figura 13 - Microfotografias da secção transversal de cortiça virgem obtidas num microscópio eletrónico de varrimento demonstrando o efeito provocado pelo aquecimento ao ar na sua estrutura celular: A) amostra não aquecida; B) após o aquecimento a 200 °C durante 30 min [5].

Segundo dados retirados do *software CES EduPack*, o coeficiente de expansão térmica da cortiça de alta densidade oscila entre  $130 - 180 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ .

### 3.2.4 Aglomerados de cortiça

Como já referido, os aglomerados de cortiça constituem o segundo produto mais importante da indústria de cortiça, por permitirem o reaproveitamento das cortiças obtidas nas diversas extrações e dos desperdícios da produção da rolha (pó, rolhas defeituosas).

Os aglomerados de cortiça são classificados em dois tipos, consoante o tipo de resina utilizado para a sua aglomeração: aglomerados puros de cortiça expandida e aglomerados compostos, também chamados de aglomerados brancos. Os primeiros são aglutinados a partir da própria resina do sobreiro sob pressão a quente.

A cortiça dos aglomerados compostos, a estudar neste trabalho, é aglutinada com outros materiais não provenientes do sobreiro, por exemplo resinas adesivas sintéticas sob ação de pressão e calor [31]. Sendo assim, as propriedades deste novo produto dependerão da qualidade e da granulometria do granulado de cortiça, do tipo e do teor de adesivo, do processo e das condições de fabrico [34].

## 3.3 Propriedades dos compósitos de matriz polimérica e cortiça (CPC)

Como já referido, um material compósito é desenvolvido ao combinar diversos materiais para produzir um novo com características únicas. Por isso, o seu desempenho irá depender das propriedades dos materiais constituintes, da sua distribuição, fração volúmica e da interface reforço-matriz [3], [35].

A interface fibra-matriz desempenha um papel muito importante nas propriedades mecânicas dos materiais compósitos, pois é através dela que ocorre a transferência de tensões da matriz para a fibra.

A Figura 14A ilustra uma perfeita interação da fibra com a matriz, enquanto a Figura 14B traduz um cenário mais realista. A presença de espaços vazios na interface poderá acomodar gases, reduzindo o desempenho mecânico do produto final.

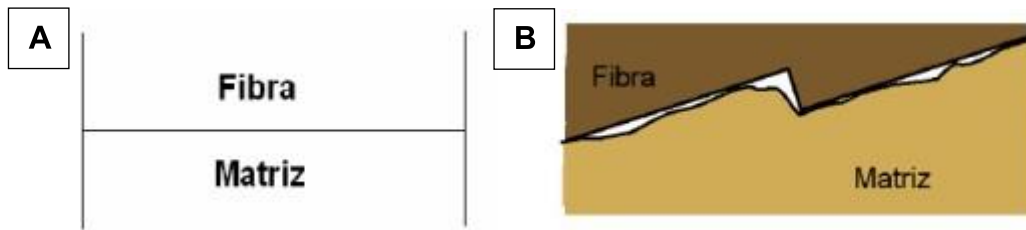


Figura 14 - Representação da interface matriz-fibra: A) Interface ideal; B) Interface real [36].

Para o referido problema, encontram-se, na literatura, diversos tipos de tratamentos e métodos de modificação da superfície das fibras e da composição química dos polímeros [37]. Outra opção consiste na adição de agentes compatibilizantes (1 – 5 % em massa), também denominados de aglutinantes. Estes agentes são adicionados nos compósitos ou em tratamentos da fibra, tendo como função a formação de ligações químicas na interface, melhorando as propriedades mecânicas do material [4], [13], [38].

Os aglutinantes utilizados costumam ser à base de silano, glicerol, grupos epóxi, ácido carboxílico, anidrido maleico e suas combinações, atuando como agente de ligação para os grânulos de cortiça e para as fibras de reforço [39]. A Amorim Cork Flooring utiliza óleo de soja, o qual humidificará os grânulos de cortiça e as fibras de madeira, possibilitando uma maior adesão com os componentes poliméricos. A Figura 15 mostra a estrutura química do óleo de soja e verifica-se a presença de grupos característicos de um agente compatibilizante natural.



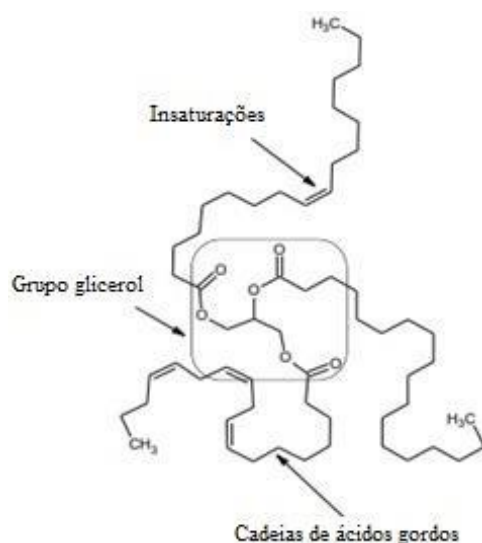


Figura 15 - Estrutura molecular do óleo de soja [adaptado de 40].

De forma a conhecer a importância dos CPCs, apresentam-se em seguida, a título exemplificativo, alguns casos de estudo. Os casos apresentados permitem compreender os efeitos dos diferentes teores de cortiça utilizados, bem como do tipo de reforço, nas propriedades do compósito e a importância do agente compatibilizante e das suas propriedades.

### 3.3.1 Propriedades de compósitos poliméricos utilizando cortiça em pó

Fernandes *et al.* (2011) [41] estudou a possibilidade de substituir o core de um compósito MDF (*Medium Density Fibreboard*) e HDF (*High Density Fibreboard*), material derivado de madeira e utilizado como pavimento flutuante, por um compósito polimérico com cortiça (CPC) com 6 mm de espessura, tendo como matrizes poliméricas o polietileno de alta densidade (HDPE) e polipropileno (PP). Os materiais testados foram: pó de cortiça (Amorim Revestimentos) com tamanho de partícula  $\leq 250 \mu\text{m}$ , densidade aparente de  $157 \pm 2 \text{ kg/m}^3$  e humidade de 5,4 %; HDF com densidade  $920,3 \pm 6,7 \text{ kg/m}^3$  e  $822,7 \pm 2,7 \text{ kg/m}^3$  de MDF, ambos contendo 8 % em massa de resina; HDPE e PP com índice de fluidez (MFI) de  $8 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$  ( $190 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e  $21 \text{ g } 10 \text{ min}^{-1}$  ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Fernandes *et al* (2011) verificaram que as amostras de CPC absorveram menos 1 % de água que as amostras de MDF e HDF, nas primeiras 48 h de imersão. Isso pode ser explicado pela alta concentração de poliolefinas no CPC, que são moléculas apolares e absorvem pouca ou nenhuma água. A cortiça também é considerada um material hidrofóbico. A absorção de água pode ocorrer devido à presença de pequenas fraturas ou espaços vazios entre os grânulos de cortiça e a matriz ou pela presença de poros na cortiça.

As amostras de CPC apresentaram deformações ao calor de 1,26 % e 1,44 % nas combinações PE/cortiça e PP/cortiça, respectivamente; com fibra de madeira os valores foram de 0,14 para o MDF e 0,18 % para o HDF. Contudo verificou-se que o encurvamento pode diminuir aumentando o período de prensagem a frio.

A resistência à flexão e a rigidez foram maiores nas amostras de HDF e MDF: ca. 58,9 MPa e 5,3 GPa para HDF, ca 49,6 MPa e 4,4 GPa para MDF; nas amostras com cortiça foram observados valores de 19,1 a 17,1 MPa e 1,8 a 1,3 GPa. Comprovou-se que a amostra com PP possuía melhor desempenho mecânico que a de PE. Os baixos valores, comparativamente às fibras de madeira, podem ser explicados pela má adesão entre cortiça-matriz, impedindo que ocorra uma transferência eficaz das tensões.

Das micrografias obtidas por Microscopia eletrônica de varrimento (MEV) verificou-se que devido ao maior MFI do PP relativamente ao HDPE, este apresentou uma distribuição mais homogênea do pó de cortiça na matriz. Contrariamente, à suposição de uma má ligação entre cortiça e matriz, a micrografia demonstrou uma boa interação entre ambas fases, não sendo detetados espaços vazios ou poros.

De forma geral, Fernandes *et al.* (2011) concluíram que a substituição das pranchas de fibra de madeira pelos CPC era favorável e que seriam bons candidatos para utilização em engenharia civil, principalmente em pavimentos flutuantes.

### 3.3.2 Propriedades de compósitos poliméricos utilizando cortiça em grânulos

Fernandes *et al.* (2014) [42] estudaram sobre a incorporação de diversos teores de cortiça granular numa matriz de polipropileno (PP), usando um agente compatibilizante. As amostras foram inicialmente extrudadas e depois injetadas ou moldadas por compressão.

A análise pelo microscópio ótico de transmissão (TEM) revelou uma boa dispersão e distribuição dos grânulos de cortiça nas amostras injetadas, resultando numa boa adesão entre a matriz e os grânulos, independentemente do teor de cortiça ou do uso de agente compatibilizante.

Os resultados no teste de absorção de água sugeriram que esta depende diretamente do teor de cortiça. Além disso, a adição de cortiça na matriz polimérica aumentou a absorção de água em relação ao polímero puro.

Relativamente à densidade dos compósitos, aqueles com maior teor de cortiça apresentaram maiores valores de densidade, apresentando 8 % de aumento em relação ao PP puro (896 kg/m<sup>3</sup>). Os compósitos com incorporação de agente compatibilizante apresentaram uma leve redução na densidade, explicada pela maior dispersão dos grânulos de cortiça. Mecanicamente, a incorporação de 5 %, em massa, de cortiça aumentou a rigidez do polímero em 10 %, com 15 % o valor manteve-se constante e com 30 % verificou-se uma diminuição significativa do módulo de elasticidade. A resistência à tração e a máxima deformação foram afetadas negativamente em todos os casos quando comparados com o polímero puro.

### 3.3.3 Influência da adição de fibras naturais e de agente compatibilizante

Fernandes *et al.* (2013) [43] estudaram a incorporação de fibras de coco como reforço num compósito polimérico com cortiça e a influência da adição de um agente compatibilizante à base de anidrido maleico. Os materiais utilizados foram: pó de cortiça (tamanho de partícula < 500 µm, densidade específica,  $\rho$ , de  $157 \pm 2$

kg/m<sup>3</sup> e teor de humidade de ~ 5,4 %) da Amorim Revestimentos; fibra de coco (diâmetro de  $277,4 \pm 38,8 \mu\text{m}$ ,  $\rho$  de  $845,1 \pm 46,6 \text{ kg/m}^3$  e teor de humidade de 8,2 %); HDPE (MFI de 8,2 g/10min a uma temperatura de 190 °C com 2,16 kg) e temperatura de fusão de 132,5 °C e o agente compatibilizante de HDPE funcionalizado com 0,5 – 1 % de anidrido maleico (MFI de 1,4 g/10min a uma temperatura de 190 °C com 2,16 kg) e temperatura de fusão de 131,3 °C. Dado o alto teor de humidade das fibras de coco, estas foram inseridas numa estufa a 80 °C durante 8 h.

Neste estudo, foram desenvolvidas as seguintes formulações: 50 % cortiça + 50 % HDPE; CPC com 5 % de fibra de coco; CPC com 5 % fibra de coco e 2 % agente compatibilizante; CPC com 10 % fibra de coco e CPC com 10 % de fibra de coco e 2 % de agente compatibilizante.

No ensaio termogravimétrico (TGA) não foram observadas perdas significativas a temperaturas inferiores a 200 °C. Isto pode ser explicado pelo fato das fibras de coco possuírem duas temperaturas de degradação (282 °C e 341 °C), assim como a cortiça (348 e 458 °C), sempre superiores à temperatura de processamento do compósito.

A incorporação de 5 e 10 % de fibra de coco não causou variações na resistência à tração. A adição de agente compatibilizante na formulação com 10 % de fibra de coco originou aumento da resistência à tração, de 41 %. De forma geral, a adição de ácido maleico melhorou significativamente a rigidez dos CPCs com fibra de coco.

Relativamente à análise da microestrutura das amostras após o ensaio de flexão: para as formulações sem agente compatibilizante observou-se a presença de espaços vazios entre as fibras e a matriz polimérica, indicando uma má adesão entre ambas fases. Nas micrografias com agente compatibilizante, verificou-se melhoria na adesão interfacial entre fibra e matriz polimérica.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção serão apresentadas as matérias-primas utilizadas para o desenvolvimento das formulações do *core*, a prensagem laboratorial dos compósitos desenvolvidos, assim como as formulações preparadas para estudar o efeito da incorporação de cada componente nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas do *core*.

### 4.1 Materiais

Para a preparação laboratorial das diversas formulações do *core*, utilizaram-se as seguintes matérias-primas: grânulos de cortiça retirados da produção fabril, HDPE virgem (HDPEv), HDPE reciclado (HDPEr), fibras de madeira e óleo de soja, representadas na Figura 16. O HDPEr contém ca. de 40% de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), visto a adição desta carga ter melhorado a estabilidade do polímero e a resistência à humidade do mesmo, segundo informação fornecida pela empresa.



Figura 16 - Matérias-primas utilizadas: A) cortiça em grânulos; B) fibra de madeira; C) HDPE reciclado; D) HDPE virgem.

As propriedades, consideradas importantes para uma melhor percepção do comportamento do *core*, estão representadas na Tabela 4. Os valores de expansão térmica e coeficiente de Poisson foram retirados do *software CES EduPack 2019* e os restantes foram fornecidos pelo setor de qualidade da Amorim Cork Flooring. Importante referir que os dados retirados no *software* para a fibra de madeira são referentes à fibra de sisal (1400 a 1450 kg/m<sup>3</sup>).

Tabela 4 - Propriedades das matérias-primas utilizadas no *core*

|  | <b>Cortiça</b> | <b>Óleo de soja</b> | <b>Fibra de madeira</b> | <b>HDPEr</b>  | <b>HDPEv</b>  |
|--|----------------|---------------------|-------------------------|---------------|---------------|
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> )                               | 170 - 220      | 1010                | 1500                    | 950 - 965     | 945 - 960     |
| Temperatura de fusão (°C)                                    | -              | -                   | -                       | 125 - 140     | 90 - 160      |
| Granulometria (mm)   | 0,5 - 2,5      | -                   | 0,25 - 0,6              | 0,18 - 1      | < 1           |
| Expansão térmica* (10 <sup>-6</sup> strain°C <sup>-1</sup> ) | 130 - 180      | -                   | 15 - 30                 | 106 - 198     | 106 - 198     |
| Coeficiente de Poisson*                                      | 0,08 - 0,4     | -                   | 0,359 - 0,374           | 0,410 - 0,427 | 0,410 - 0,427 |
| MFI (g/10min)  | -              | -                   | -                       | 4 - 8         | 1,8 - 2,4     |
| Humidade (%)   | ca 1,50        | -                   | 6,2 - 7,8               | -             | -             |

\* Dados retirados do *software CES EduPack 2019*: HDPE com densidade de 952 - 965 kg/m<sup>3</sup>; fibra de madeira como fibra de sisal e cortiça de alta densidade (160 - 240 kg/m<sup>3</sup>).

## 4.2 Formulações

Neste trabalho foi utilizada como formulação de referência uma composição desenvolvida pela Amorim Cork Flooring, designada doravante como “padrão

1,6%”. Foram também preparadas outras formulações identificadas na Tabela 5, com o objetivo de perceber a influência do teor de óleo de soja, cortiça, fibras de madeira e da natureza do HDPE nas propriedades dos materiais a desenvolver.

Tabela 5 – Formulações preparadas durante o período de estágio na Amorim Cork Flooring

| Identificação da<br>formulação | Percentagem de cada componente (em<br>massa) |                   |         |                 |                     |
|--------------------------------|--|-------------------|---------|-----------------|---------------------|
|                                | HDPE <sub>r</sub>                            | HDPE <sub>v</sub> | Cortiça | Óleo de<br>soja | Fibra de<br>madeira |
| Padrão (1,6%)                  | 70,40  | 8                 | 15      | 1,6             | 5                   |
| Padrão (3%)                    | 69,50  | 7,90              | 15      | 3               | 5                   |
| Padrão_SemVirgem               | 78,40  | 0                 | 15      | 1,6             | 5                   |
| Padrão_SemReciclado            | 0  | 78,40             | 15      | 1,6             | 5                   |
| HDPE <sub>r</sub>              | 100  | 0                 | 0       | 0               | 0                   |
| HDPE <sub>v</sub>              | 0  | 100               | 0       | 0               | 0                   |
| HDPE <sub>(r+v)</sub>          | 89,90  | 10,20             | 0       | 0               | 0                   |
| F                              | 83,97  | 9,53              | 5       | 1,60            | 0                   |
| G                              | 82,64  | 9,36              | 5       | 3               | 0                   |
| I                              | 79,38  | 9,02              | 10      | 1,60            | 0                   |
| J                              | 78,56  | 8,92              | 10      | 3               | 0                   |
| L                              | 70,33  | 7,99              | 20      | 1,60            | 0                   |
| M                              | 69,51  | 7,90              | 20      | 3               | 0                   |
| O                              | 85,69  | 9,73              | 0       | 1,60            | 2,50                |
| P                              | 84,86  | 9,64              | 0       | 3               | 2,50                |
| R                              | 83,90  | 9,53              | 0       | 1,6             | 5                   |
| S                              | 82,67  | 9,3               | 0       | 3               | 5                   |
| V                              | 81,30  | 9,23              | 0       | 1,6             | 7,5                 |
| W                              | 80,48  | 9,14              | 0       | 3               | 7,5                 |
| Y                              | 79,38  | 9,02              | 0       | 1,6             | 10                  |
| Z                              | 78,56  | 8,92              | 0       | 3               | 10                  |

### 4.3 Produção laboratorial

A produção do *core* inicia-se pela determinação da massa das respetivas matérias-primas para cada formulação. O processo é realizado numa misturadora planetária (Figura 17A), introduzindo as matérias-primas de acordo com a ordem definida na Amorim Cork Flooring: cortiça, seguida do óleo de soja, fibra de madeira, HDPE virgem e, por último, o HDPE reciclado. Mistura-se durante 3 min. A mistura é posteriormente vertida para um molde quadrado, com 4 mm de espessura e 0,395 x 0,395 m de comprimento e largura, composto por duas placas, em “L” e por um aro metálico, colocado entre elas (Figura 17B-C). O material é distribuído ao longo do molde e este é colocado na prensa a quente, *Siempelkamp* (Figura 17D), a 210 °C durante 3 min. Passados os 3 min, retira-se o molde da prensa aquecida (marcada em vermelho na Figura 17D) e insere-se abaixo (marcada em azul), onde se efetua uma nova prensagem a 180 a 20 °C (“prensagem a frio”) durante 3 min, usando uma corrente de água fria, que arrefece e solidifica as peças.

As placas são polidas na máquina *Chia Lung Machinery 300 series 610RK* (Figura 17F), tendo a sua primeira passagem na lixa de 150 e depois pela de 180. Este processo foi repetido 3 vezes em cada lado das amostras, de modo a obter espessura constante. Esta etapa tem como objetivo a remoção da camada solidificada do polímero para melhor adesão das lâminas de cortiça no mesmo. É importante referir que no polimento perde-se cerca de 1 mm na espessura final. De seguida, as placas são inseridas numa estufa (*Heraeus INSTRUMENTS*) durante 4 h a 80 °C (Figura 17G). Na Figura 17 (A-H) esquematiza-se este procedimento.

Depois de arrefecidas, as placas são cortadas em diversas amostras de acordo com o tamanho requerido para cada teste. Por último, as amostras são colocadas numa sala climatizada a 23 °C para estabilização durante 24 h.

De cada formulação foram produzidas 3 placas, de forma a serem retirados provetes de posições distintas ao longo da mesma para realização dos ensaios de caracterização.



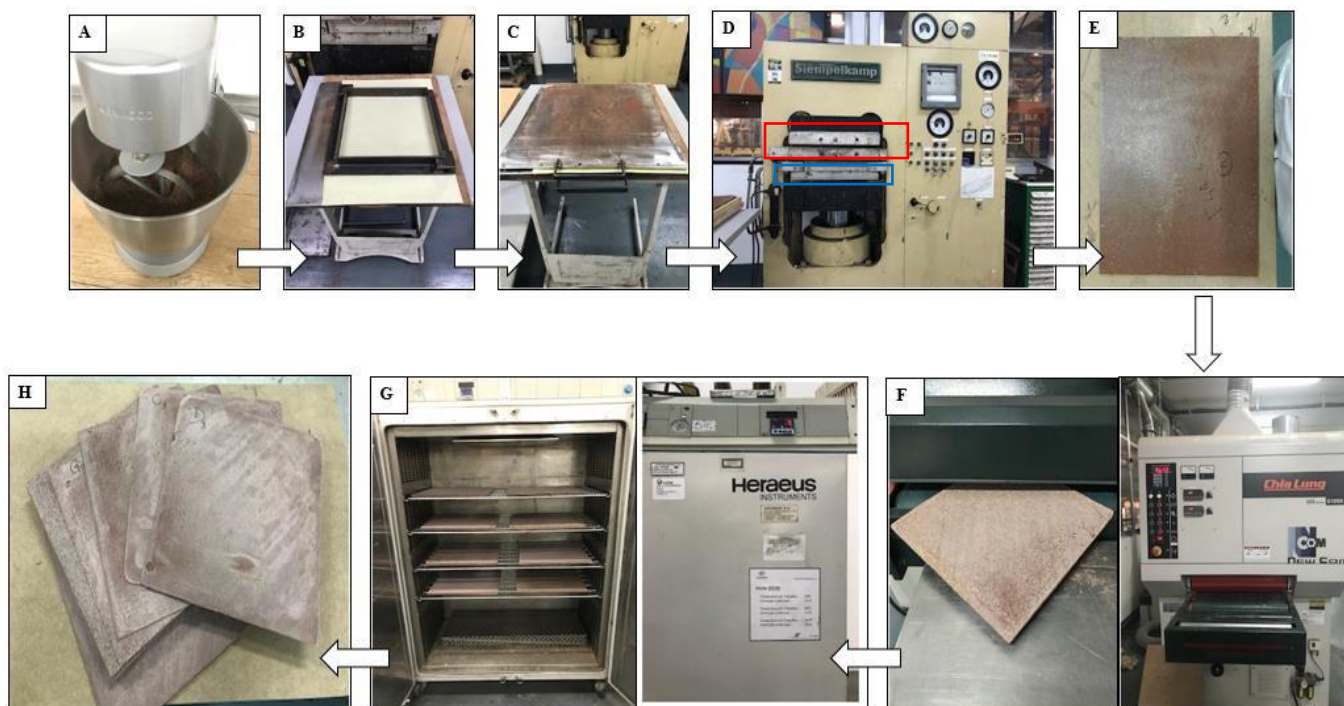


Figura 17 – Etapas da produção laboratorial do core: A) mistura das matérias-primas durante 3 min; B) preparação do molde e despejo da mistura; C) molde com mistura, tendo um prato na parte inferior e superior; D) prensa Siempelkamp, sendo em vermelho a prensagem a quente e, em azul, a frio; E) peça após prensagem; F) máquina de polimento e peça polida; G) estufa a 80 °C; H) peça final.

## 4.4 Determinação da humidade

A humidade relativa das matérias-primas foi determinada numa balança com sistema de aquecimento, *AMB 310*, localizada no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro. Duas amostras de cada material foram analisadas.

## 4.5 Massa específica

A massa específica é medida a partir da razão entre a massa e o volume, conforme Equação 2. Neste caso, a massa foi determinada numa balança analítica, enquanto o volume foi definido pela medição com um paquímetro das dimensões dos provetes, representados na Figura 18.

$$\rho = \frac{m}{c \times l \times S} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad \text{Eq. 2}$$

Em que:  $m$  é a massa (em g),  $c$  o comprimento,  $l$  a largura e  $S$  a espessura média de três pontos em três provetes (em cm).

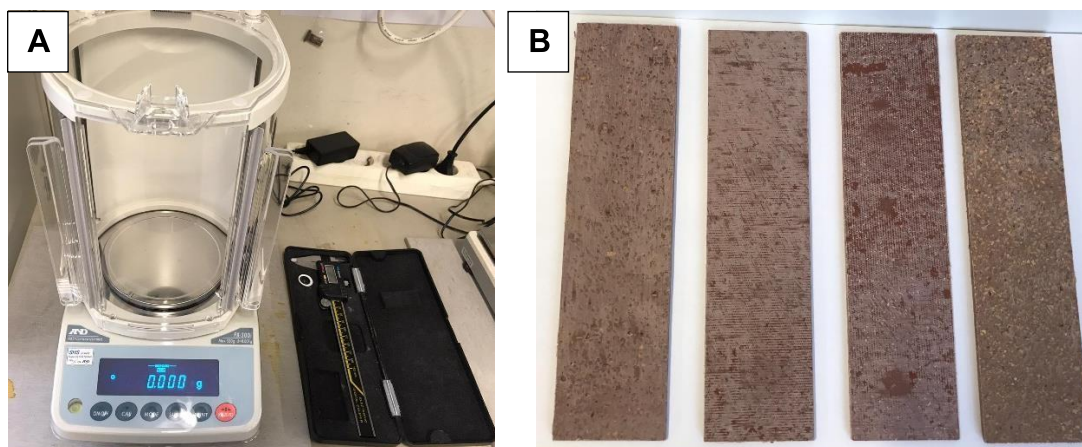


Figura 18 - A) Balança analítica e paquímetro; B) provetes.

## 4.6 Microscopia ótica

A microscopia ótica foi utilizada para avaliar a distribuição dos grânulos de cortiça e das fibras de madeira ao longo da matriz polimérica. As amostras foram observadas no microscópio ótico da marca *Leica EZ4HD* com uma ampliação de 10 x, conforme Figura 19, localizado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de Aveiro.



Figura 19 - Microscópio ótico – Leica EZ4HD.

## 4.7 Ensaios mecânicos

Uma das características de validação com maior importância é o desempenho mecânico. Os ensaios mecânicos irão determinar a capacidade que o material tem para resistir às forças aplicadas até ao ponto de fratura.

Para percepção do comportamento do *core* mediante as forças aplicadas durante o fabrico, aplicação e coesão entre as fases, foram realizados ensaios de tração e flexão. Foram utilizados 6 provetes com as seguintes dimensões: 10 x 125 x 3 mm para flexão e 25 x 200 x 3 mm para tração.

### 4.7.1 Ensaios de tração

O comportamento à tração das amostras foi determinado no laboratório de ensaios mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, na máquina *Shimadzu AG-25TA Autograph*, representada na Figura 20. O ensaio foi realizado com uma célula de carga de 20 kN, a uma velocidade de 5 mm/min, de acordo com os parâmetros definidos pelas normas ISO 527:2:2012 e ISO 527\_3/2/5:2018.

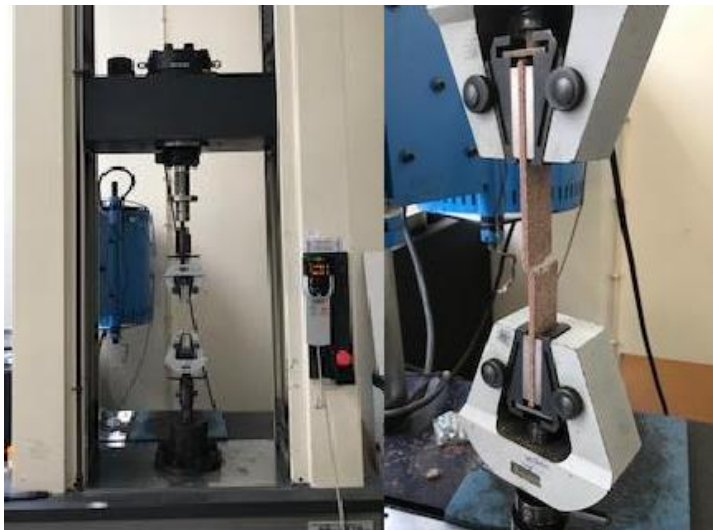


Figura 20 – Equipamento de ensaios mecânicos (*Shimadzu AG-25TA*).

Deste ensaio, obtém-se uma curva de tensão *versus* deformação. Para o cálculo da tensão de rotura ( $\sigma$ ), utiliza-se a fórmula representada na Equação 3 [44].

$$\sigma = \frac{F}{A_0} [MPa] \quad \text{Eq. 3}$$

Em que:  $\sigma$  é a tensão, em MPa;  $F$  a força de rotura (N), e  $A_0$  a área inicial do provete ( $\text{mm}^2$ ). A deformação ( $\varepsilon$ ) do provete é caracterizada pelo alongamento relativo, ou seja, a variação do comprimento final em relação ao seu comprimento inicial, conforme representa a Equação 4 [44].

$$\varepsilon = \frac{\Delta L \text{ mm}}{L_0 \text{ mm}} \quad \text{Eq. 4}$$

Em que:  $\varepsilon$  é a deformação obtida após o ensaio;  $\Delta L$  a diferença entre o comprimento inicial do provete e o comprimento final e  $L_0$  o comprimento inicial. Esta representação corresponde a curva nominal.

#### 4.7.2 Ensaio de flexão em 3 pontos

O ensaio de flexão foi realizado na *Amorim Cork Research & Services Lda* fazendo uso do equipamento *Instron 3366* e *software Bluehill*, representado na Figura 21. Este ensaio realizou-se a uma velocidade constante de 2 mm/min com evolução de carga até 500 N, seguindo os parâmetros definidos pela norma ISO 178 – Método B.

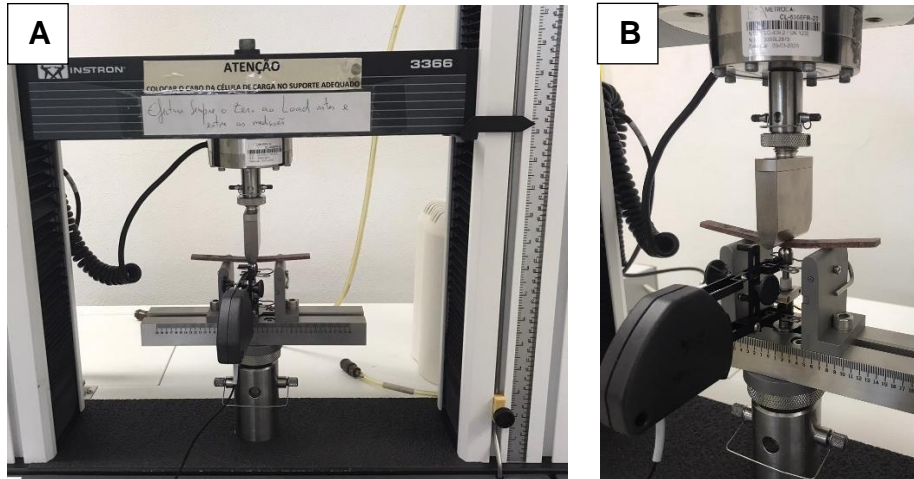


Figura 21 – A) Máquina universal de ensaios mecânicos, Instron 3366; B) Extensômetro.

Para a determinação da tensão de flexão, fez-se uso da Equação 5 [44], utilizada para provetes com área de seção reta.

$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} [MPa] \quad \text{Eq. 5}$$

Em que:  $F$  é a força aplicada (N),  $L$  a distância entre os apoios (mm),  $b$  a largura e  $d$  a espessura do provete (mm). Para a deformação em flexão ( $\epsilon$ ), utilizou-se a Equação 6, proveniente da norma.

$$\epsilon = \frac{6de}{L^2} [mm/mm] \quad \text{Eq. 6}$$

Na qual:  $d$  é a espessura do provete (mm),  $e$  é a deflexão (mm) e  $L$  a distância entre os apoios (mm).

O módulo de Young é outro parâmetro importante para percepção da rigidez do material, sendo calculado de acordo com a Equação 7, em que  $m$  é o declive na zona elástica da curva de tensão vs. deformação [45].

$$E_f = \frac{L^3m}{4bd^3} [MPa] \quad \text{Eq. 7}$$

## 4.8 Análise da estabilidade dimensional e encurvamento ao calor

As amostras para o teste de estabilidade dimensional tinham dimensões de 150x150 mm e seguiu-se o procedimento habitual da empresa, baseado nas normas NP EN 434 1995 e EN 14085 (2010). Após a estabilização inicial de 24 h a 23 °C, mede-se a espessura ( $E_i$ ), comprimento ( $C_i$ ) e largura ( $L_i$ ) de cada amostra (considerados valores iniciais).

Na Figura 22 pode-se visualizar como são feitas as medições de comprimento e largura. A mesa já está calibrada para as medidas de 150 mm, sendo então os valores calculados como 150 mm  $\pm$  x, em que x é o valor registado no equipamento.



Figura 22 - Mesa utilizada para medição de comprimento e largura.

Depois analisa-se o encurvamento da placa observando as arestas da mesma: se estão levantadas tem-se encurvamento negativo (Figura 23A); se o centro da placa está levantado considera-se encurvamento positivo, conforme se visualiza na Figura 23B. Se a placa está colocada a 180° em relação à bancada, não há encurvamento.



Figura 23 - Representação do sentido do encurvamento: A) negativo; B) positivo.

O encurvamento é medido utilizando um paquímetro, sendo este resultado da altura ( $h$ ) da aresta em relação à bancada menos a espessura da placa, conforme demonstrado na Figura 24. Quando o encurvamento é positivo, deve-se virar a placa para que seja possível calcular o encurvamento nas arestas da mesma.

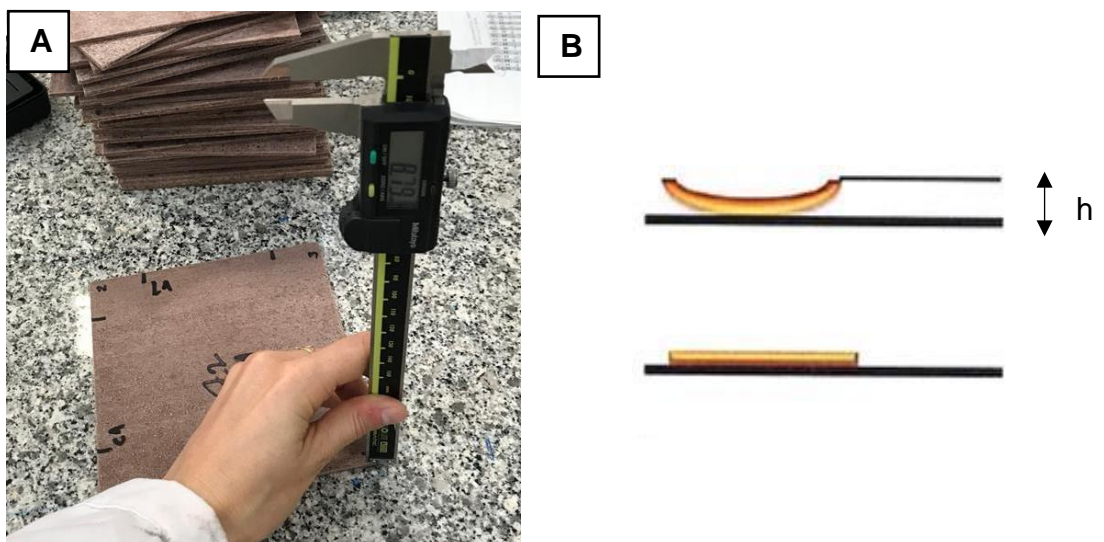


Figura 24 – Medição do encurvamento com o auxílio de um paquímetro: A) medição; B) representação do encurvamento.

A espessura de cada placa é o resultado médio dos valores de espessura em cada aresta da placa, sendo medida com o equipamento representado na Figura 25.



Figura 25 - Equipamento utilizado para medição da espessura em cada aresta da placa.

Em seguida, as amostras são inseridas numa estufa a 80 °C durante 6 h e, após este período, são colocadas numa sala climatizada a 23 °C, durante 24 h. Após este procedimento, as dimensões das amostras são medidas para determinar as variações de largura e comprimento.

A estabilidade dimensional ao calor para cada placa é obtida em percentagem, utilizando a Equação 8, em que D é a variação dimensional (%),  $L_i$  é o comprimento ou largura inicial (mm) e  $L_f$  o comprimento ou largura final (mm) [46].

$$D = \frac{L_i - L_f}{L_i} \times 100 [\%] \quad \text{Eq. 8}$$

Valores negativos de D traduzem retração do material. Se forem positivos ocorreu a expansão.



## 4.9 Análise do coeficiente de expansão térmica (CET) e da tensão térmica

A expansão dos materiais é dependente da temperatura e da sua natureza, assim materiais distintos podem originar tensões térmicas diferenciadas e, conseqüentemente, induzir defeitos no produto.

Neste presente estudo supõe-se que uma das causas do encurvamento do *core* é resultado das tensões termoelásticas.

Neste sentido, e para avaliação do coeficiente de expansão térmica (CET) dos polímeros utilizados, face à ausência de equipamento apropriado, foi utilizado um método rudimentar para a sua determinação. Placas de HDPE (virgem e reciclado) com dimensão de 150x150 mm foram colocadas numa estufa a 80 °C durante 6 h. Após este período, as placas foram retiradas da estufa e o seu comprimento determinado imediatamente. A variação de tamanho em relação à variação de temperatura permite estimar o CET, segundo a Equação 9 [47].

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0} \frac{1}{\Delta T} [^{\circ}\text{C}^{-1}] \quad \text{Eq. 9}$$

Em que:  $\Delta L$  traduz a variação do comprimento (mm),  $L_0$  o comprimento inicial do provete (mm),  $\Delta T$  a variação de temperatura (°C) e  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica, CET, (°C<sup>-1</sup>). Para este teste foram testados 3 provetes por composição. É importante salientar que a temperatura inicial dos provetes era de 23 °C ( $\Delta T = 80 - 23 = 57$  °C).

As tensões térmicas,  $\sigma_{\text{térmica}}$  (MPa), dependem das condições de processamento e utilização dos materiais, sendo determinadas pela Equação 10 [48].

$$\sigma_{\text{térmica}} = 0,5 \frac{\Delta T \alpha E}{(1 - \nu)} [\text{MPa}] \quad \text{Eq. 10}$$

Em que:  $\Delta T$  é a variação de temperatura no processo de prensagem da peça ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica do material ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ),  $E$  é o módulo de Young em flexão (MPa) e  $\nu$  o coeficiente de Poisson.

## 4.10 Ensaio de absorção de água

Este teste é realizado para avaliar o comportamento do *core* em contacto com a água, sendo utilizada como referência a norma ISO 24336 (2005). As amostras retiradas de cada placa têm dimensão de 50x50 mm. Para cada formulação foram analisadas 6 amostras. As espessuras e as massas iniciais são medidas e, posteriormente as amostras são mergulhadas num banho de água durante 24 h a uma temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$ , conforme Figura 26.

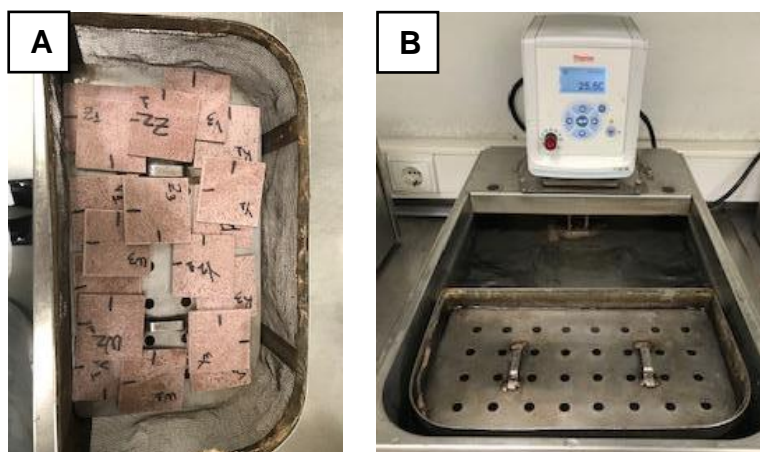


Figura 26 - Teste de absorção de água: A) cuvete com as amostras; B) imersão em água.

Passadas as 24 h, as amostras são retiradas e colocadas em papéis absorventes durante 15 min para evaporação de água remanescente. A massa das amostras e a sua espessura após esta etapa é então determinada. Para o cálculo da variação de massa e de espessura utilizam-se as seguintes equações [49], respetivamente:

$$\text{Absorção de água (AA)} = \frac{M_f - M_i}{M_i} \times 100 [\%] \quad \text{Eq. 11}$$

$$\text{Variação de espessura} = \frac{S_f - S_i}{S_i} \times 100 [\%] \quad \text{Eq. 12}$$

Em que:  $M_i$  é a massa (g) inicial do provete,  $M_f$  é a massa (g) do provete após saturação,  $S_i$  é a espessura (mm) média inicial e  $S_f$  é a espessura (mm) média final (após imersão em água) do provete.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Teor de humidade das matérias-primas

A humidade das matérias-primas foi determinada com o intuito de verificar se estas apresentam valores elevados, o que pode prejudicar o desenvolvimento do produto, assim como a ligação entre os diversos componentes e influenciar a expansão do mesmo.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos. Verifica-se que a humidade do polietileno de elevada densidade (reciclado e virgem) é reduzida o que está de acordo com a hidrofobicidade da sua superfície, devida à ausência de grupos funcionais polares. A cortiça apresenta um teor de humidade muito superior ao valor fornecido pela empresa (1,5 %). Essa elevada diferença pode ser resultado de más condições de armazenamento. A fibra de madeira é o componente que apresenta o valor mais elevado de humidade relativa, o que vai ao encontro do intervalo de valores fornecido pela empresa (6,20 – 7,80 %).

*Tabela 6 - Valores obtidos do teor de humidade de cada matéria-prima*

| <b>Matéria-prima</b> | <b>Humidade relativa (%)</b> |
|----------------------|------------------------------|
| Fibra de madeira     | 6,15 ± 0,01                  |
| Cortiça              | 2,62 ± 0,00                  |
| HDPEv                | 0,07 ± 0,00                  |
| HDPEr                | 0,17 ± 0,00                  |

### 5.2 Massa específica

A Tabela 7 apresenta a massa específica para cada compósito formulado, considerando os desvios experimentais. A variação da massa específica entre o HDPEr e HDPEv resulta da presença de CaCO<sub>3</sub> no polímero reciclado. A adição

desta carga pode promover o aumento da densidade, rigidez e viscosidade do polímero [50]. Dos resultados abaixo apresentados, verifica-se sem surpresa que a massa específica dos compósitos de cortiça diminui à medida que o teor de cortiça aumenta, passando de 1201 kg/m<sup>3</sup> (5% cortiça) para 1094 kg/m<sup>3</sup> (20% cortiça). As formulações preparadas com fibra de madeira, de O a Z, apresentam uma massa específica superior comparativamente aos compósitos de cortiça devido à diferença de densidade dos dois materiais (ver Tabela 4).

Tabela 7 – Massa específica obtida para cada compósito

| <b>Formulação</b>                   | <b>Massa específica (kg/m<sup>3</sup>)</b> |
|-------------------------------------|--|
| Padrão (1,6%)                       | 1130 ± 38                                  |
| Padrão (3%)                         | 1131 ± 23                                  |
| Padrão_SemVirgem                    | 1177 ± 20                                  |
| Padrão_SemReciclado                 | 1199 ± 15                                  |
| HDPEr                               | 1234 ± 24                                  |
| HDPEv                               | 929 ± 22                                   |
| HDPE <sub>(r+v)</sub>               | 1204 ± 20                                  |
| F – 5% cortiça + 1,6% óleo de soja  | 1201 ± 43                                  |
| G – 5% cortiça + 3% óleo de soja    | 1195 ± 10                                  |
| I – 10% cortiça + 1,6% óleo de soja | 1162 ± 3                                   |
| J – 10% cortiça + 3% óleo de soja   | 1170 ± 18                                  |
| L – 20% cortiça + 1,6% óleo de soja | 1094 ± 60                                  |
| M – 20% cortiça + 3% óleo de soja   | 1127 ± 32                                  |
| O – 2,5% fibra + 1,6% óleo de soja  | 1220 ± 14                                  |
| P – 2,5% fibra + 3% óleo de soja    | 1223 ± 8                                   |
| R – 5% fibra + 1,6% óleo de soja    | 1214 ± 19                                  |
| S – 5% fibra + 3% óleo de soja      | 1217 ± 3                                   |
| V – 7,5% fibra + 1,6% óleo de soja  | 1225 ± 2                                   |
| W – 7,5% fibra + 3% óleo de soja    | 1232 ± 21                                  |
| Y – 10% fibra + 1,6% óleo de soja   | 1206 ± 8                                   |
| Z – 10% fibra + 3% óleo de soja     | 1229 ± 25                                  |

## 5.3 Caraterização dos compósitos

### 5.3.1 Análise da distribuição dos componentes por microscopia ótica

Utilizou-se a microscopia ótica para uma análise da distribuição dos vários componentes no compósito usado como referência e eventualmente detetar fenómenos de segregação devido à presença de elementos com propriedades distintas (p.ex. cortiça, fibras de madeira e polímero). Apresentam-se, a título exemplificativo, duas micrografias da formulação padrão na Figura 27. Os resultados mostram uma baixa homogeneização dos componentes, sendo aparente a aglomeração da cortiça e uma distribuição deficiente das fibras de madeira. As micrografias mostram também a presença de partículas arredondadas e escuras de origem desconhecida. A formulação “Padrão\_sem virgem” não apresenta partículas arredondadas de tonalidade escura, como se pode constatar pelas micrografias apresentadas na Figura 28, o que permite concluir que estas correspondem ao HDPE virgem e sugere uma baixa compatibilidade com o HDPE reciclado. A Figura 28B permite ainda verificar a presença de espaços vazios entre a matriz polimérica e os grânulos de cortiça, identificados a vermelho, podendo estes terem sido originados pelo corte (serra manual) das placas ou pela baixa compatibilidade entre os grânulos de cortiça e a matriz.

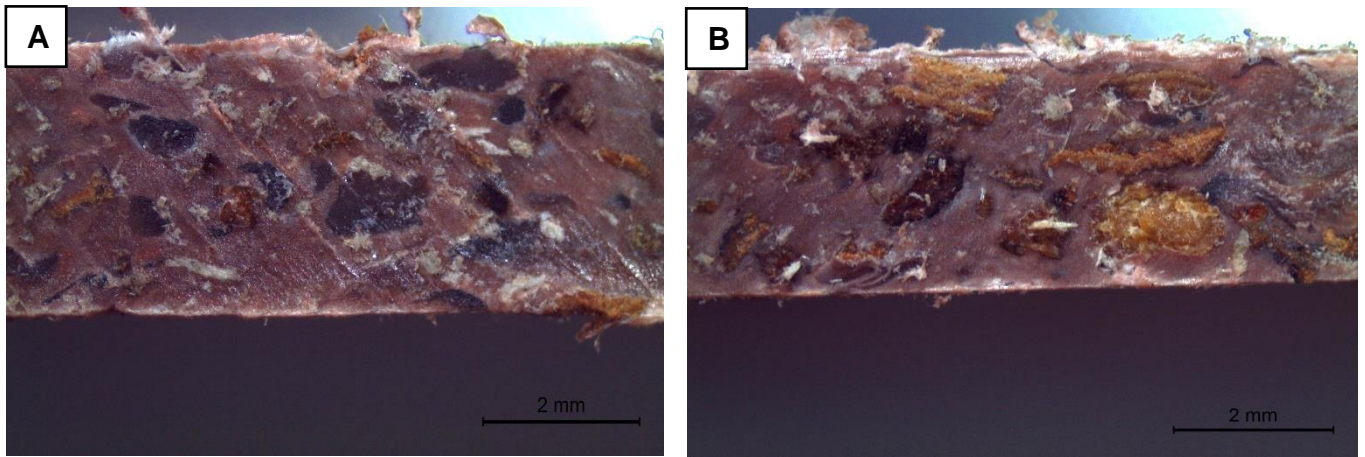


Figura 27 – Micrografias óticas da formulação padrão (1,6 % de óleo se soja): A) na zona central e B) na extremidade da placa.

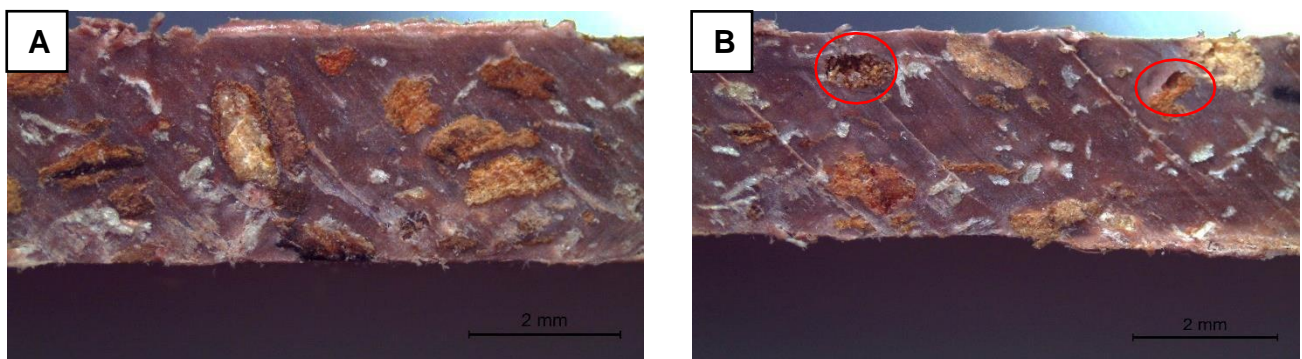


Figura 28 – Micrografias óticas da formulação Padrão\_SemVirgem: A) meio; B) ponta.

De forma a confirmar a natureza das partículas escuras arredondas acima referidas, foi analisada uma formulação contendo apenas uma mistura entre o HDPE virgem e o HDPE reciclado. Esperava-se obter uma matriz polimérica homogênea, mas na Figura 29 pode-se observar que não é o que acontece. Verifica-se a presença das partículas arredondadas que se supõe corresponderem ao HDPE virgem, usado em menor quantidade na produção do compósito. Esse fenómeno pode ser explicado pelo maior índice de fluidez (MFI) do polímero reciclado (4 - 8 g/10min) em relação e ao polímero virgem (1,8 – 2,4 g/10min).

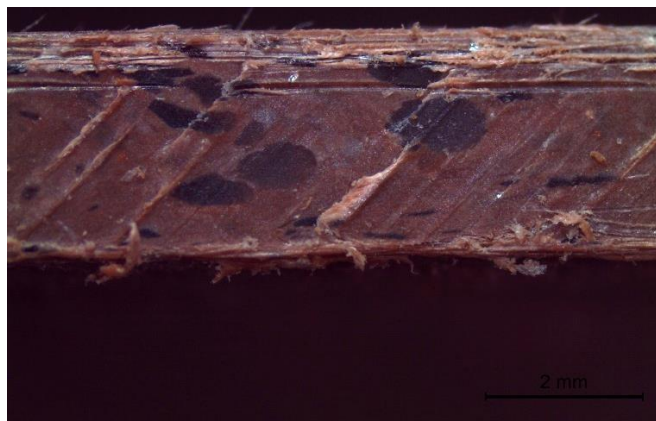


Figura 29 – Microscopia ótica da matriz polimérica virgem e reciclado em 12,5x.

## 5.3.2 Caracterização mecânica

### 5.3.2.1 Ensaio de tração

Este ensaio foi realizado com o objetivo de analisar a coesão entre as diversas fases do compósito e estimar a sua resistência neste tipo de sollicitação.

A Tabela 8 apresenta a média da tensão de rotura dos provetes e o respetivo desvio padrão e, para uma melhor visualização do comportamento, as curvas tensão vs deformação típicas nas Figura 30-32.

De acordo com os resultados na Tabela 8 e com as curvas tensão vs deformação apresentadas na Figura 30, verifica-se que a formulação “Padrão\_SemVirgem” apresenta resistência à rotura semelhante à “Padrão 1,6%”, o que se sugere que a substituição total de polímero virgem por reciclado não influencia de forma expressiva a tensão de rotura à tração. De notar, que não foi possível determinar o valor de tensão de rotura do HDPEv uma vez que ao longo do ensaio a amostra apenas estirou, e não atingiu a rotura. Esse comportamento não foi observado para o HDPEr, o que pode estar associado à presença significativa de  $\text{CaCO}_3$  nesta matéria-prima. *Chariyachotilert et al (2006)* verificaram que a adição de 10 a 30%  $\text{CaCO}_3$  em HDPE proveniente de garrafas de água, reduziu a tensão de rotura, mas aumentava a deformação [51]. Este mesmo efeito já foi observado para outros polímeros, como o polipropileno (PP) [52].



Tal como seria expectável, a composição contendo apenas HDPE reciclado apresenta uma tensão de rotura (11,42 MPa) muito superior por comparação com a formulação padrão. Salienta-se contudo que a tensão de rotura obtida para esta formulação é inferior aos valores apresentados na Tabela 3 para HDPE (entre 22,1 a 31 MPa) [14], o que pode estar relacionado com as condições de ensaio, nomeadamente com a geometria dos provetes utilizados, mas também com a natureza do polímero em análise (i.e. presença de um teor elevado de CaCO<sub>3</sub>).

Tabela 8 – Média da tensão de rotura em tração de cada formulação e respetivo desvio padrão

| <b>Formulação</b>                   | <b>Tensão de rotura (MPa)</b> |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| Padrão 1,6%                         | 5,35 ± 1,33                   |
| Padrão 3%                           | -                             |
| Padrão_SemVirgem                    | 4,35 ± 2,03                   |
| Padrão_SemReciclado                 | -                             |
| HDPEr                               | 11,42 ± 3,06                  |
| HDPEv                               | -                             |
| HDPE (r+v)                          | 12,57 ± 1,00                  |
| F – 5% cortiça + 1,6% óleo de soja  | 7,91 ± 1,40                   |
| G – 5% cortiça + 3% óleo de soja    | 5,96 ± 3,04                   |
| I – 10% cortiça + 1,6% óleo de soja | 5,30 ± 3,14                   |
| J – 10% cortiça + 3% óleo de soja   | 5,65 ± 0,92                   |
| L – 20% cortiça + 1,6% óleo de soja | 4,24 ± 0,96                   |
| M – 20% cortiça + 3% óleo de soja   | 2,48 ± 1,41                   |
| O – 2,5% fibra + 1,6% óleo de soja  | 9,77 ± 1,18                   |
| P – 2,5% fibra + 3% óleo de soja    | 8,58 ± 2,10                   |
| R – 5% fibra + 1,6% óleo de soja    | 7,23 ± 2,01                   |
| S – 5% fibra + 3% óleo de soja      | 8,12 ± 2,34                   |
| V – 7,5% fibra + 1,6% óleo de soja  | 7,38 ± 2,46                   |
| W – 7,5% fibra + 3% óleo de soja    | 6,87 ± 1,85                   |
| Y – 10% fibra + 1,6% óleo de soja   | 7,62 ± 2,72                   |
| Z – 10% fibra + 3% óleo de soja     | 5,64 ± 2,84                   |

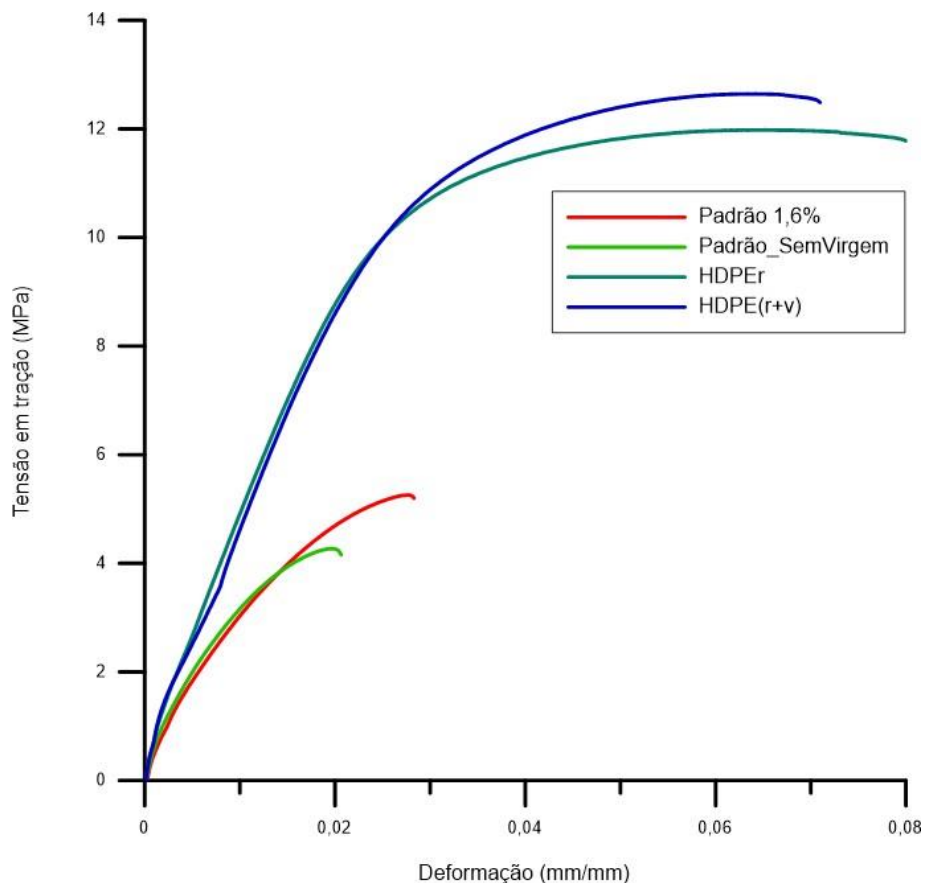


Figura 30 - Resistência à rotura da formulação padrão 15% cortiça + 1,6% óleo de soja, padrão sem HDPE virgem, HDPE reciclado e da mistura polimérica.

De forma geral, para as formulações de F a Z, esperava-se que com a maior incorporação de óleo de soja, estas apresentariam uma maior resistência à rotura, devido a uma maior adesão entre matriz-cortiça e matriz-fibra de madeira. Contudo, os resultados mostraram uma tendência diferente, como se discute abaixo.

Relativamente às formulações de F a M apresentadas acima e às curvas apresentadas na Figura 31, verifica-se que há uma maior fragilidade com o aumento do teor de cortiça nas formulações F, I e L. Já a maior incorporação de agente compatibilizante parece reduzir a resistência a rotura apenas para as formulações com 5 e 20 % (G e M, respetivamente), apesar de se verificar o respetivo aumento do desvio padrão. A formulação com 10% de cortiça apresenta comportamento constante com o aumento do teor de óleo de soja. Observa-se que é o teor de cortiça que dita o comportamento mecânico dos compósitos, sendo a menor a influência exercida pelo teor de óleo de soja nos mesmos. Isso por se ter

verificado uma redução significativa da resistência à rotura apenas nos compósitos contendo 20% de cortiça (2,48 MPa) e maior teor de óleo de soja. Comparativamente à mistura polimérica (HDPE<sub>r+v</sub>), a formulação com 5% de cortiça e 1,6% de óleo de soja é a que apresenta a maior resistência a rotura, com 7,91 MPa, juntamente com a respetiva formulação com 3% de óleo de soja, devido ao elevado desvio padrão que a mesma apresenta.

De acordo com os resultados apresentados acima e às curvas de tensão vs deformação (Figura 32), as formulações com fibra de madeira com 1,6% de óleo de soja, apresentam redução da resistência apenas nas formulações de 2,5 para 5% de fibra. Com o aumento do teor de fibra, a tensão a rotura mantém-se constante em ca de 7 MPa. Observa-se que para todas formulações com 3% de óleo de soja (P, S, W e Z), o aumento da percentagem de fibra irá reduzir a tensão de rotura. Essa diferença de resultados entre 1,6 e 3% de óleo de soja pode estar associado a uma maior homogeneidade das fibras nas formulações com maior agente compatibilizante. A composição com 2,5% de fibra e 1,6% de óleo de soja apresenta uma resistência a rotura de 9,77 MPa, sendo a mais elevada entre as formulações e sendo ca de 3 MPa a menor comparativamente com a mistura polimérica.

Os resultados referentes às formulações “padrão 3%” e “Padrão\_SemReciclado” e não foram possíveis obter devido à carga excessiva utilizada nestes ensaios e à inexistência de mais provetes para repetição do ensaio.

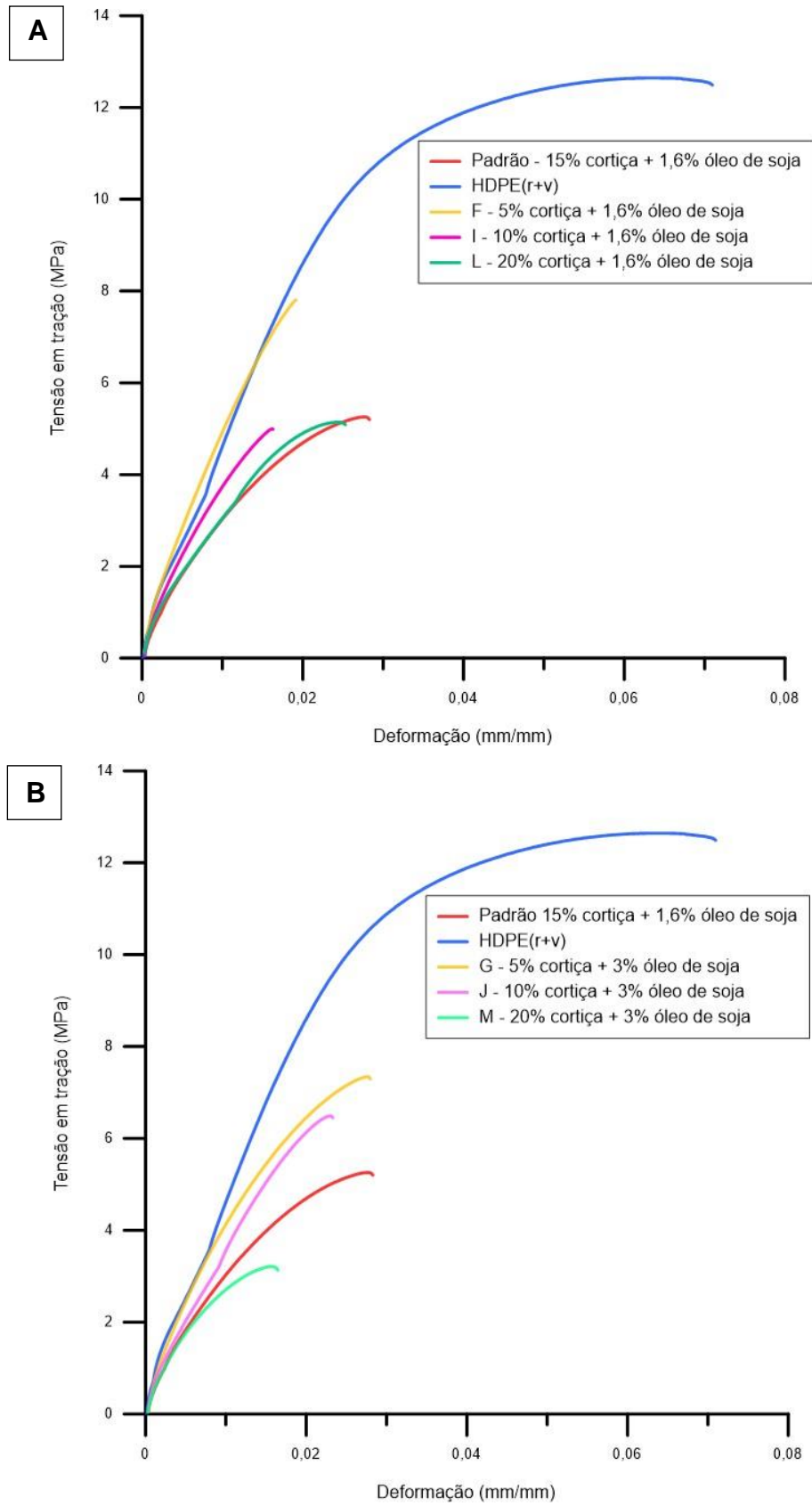


Figura 31 - Curva tensão versus deformação da formulação padrão, mistura polimérica e dos compósitos com cortiça, sendo: A) incorporação de 1,6% de óleo de soja; B) 3% de óleo de soja.

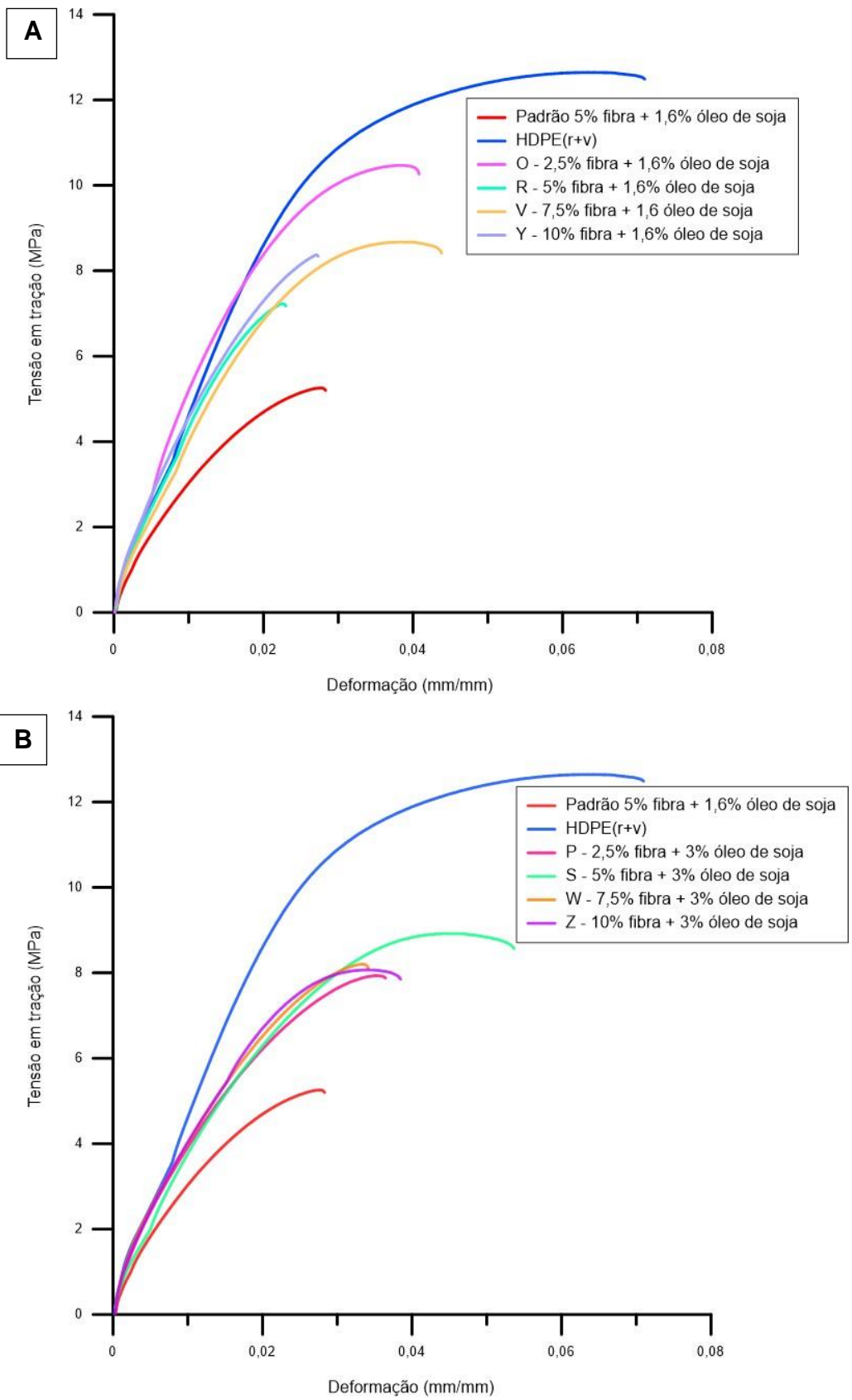


Figura 32 - Curva tensão versus deformação dos compósitos com fibra de madeira: A) teor de óleo de soja constante em 1,6%; B) teor de óleo de soja em 3 %.

### 5.3.2.2 Ensaios de flexão

O ensaio de flexão foi realizado de forma a estimar a rigidez dos compósitos, para além da resistência perante este modo de esforço. A Figura 33 apresenta valores do módulo de Young (Figura 33A) e da resistência à rotura (Figura 33B) das formulações padrão (1,6 e 3% de óleo de soja), Padrão\_SemVirgem, Padrão\_SemReciclado e das matrizes poliméricas. O objetivo com a incorporação de óleo de soja era promover uma adesão mais eficaz entre as diversas fases, portanto esperava-se obter maior rigidez na formulação padrão com 3% do que na formulação padrão de 1,6%. Contudo, verifica-se que o teor de óleo de soja não afeta significativamente o módulo de Young, isto apesar de se verificar uma ligeira diminuição de 1,3 para 1,2 GPa quando o teor de óleo de soja aumenta de 1,6 para 3%.

Em relação aos polímeros (virgem e reciclado) verifica-se que o HDPE virgem apresenta um módulo de Young bastante inferior em relação ao polímero reciclado, embora dentro do intervalo de valores indicado na Tabela 3 (0,997 – 1,55 GPa). Segundo Ngothai *et al* (2009) a incorporação de elevadas quantidades de  $\text{CaCO}_3$  no HDPE reciclado provoca aumento do módulo de Young em flexão [53]. Ainda assim, a comparação entre o módulo de Young e a tensão de rotura dos vários compósitos (padrão e padrão\_semvirgem) mostra diferenças pouco significativas devido ao baixo teor de HDPE virgem nas composições. A tensão à rotura dos polímeros está de acordo com os valores teóricos (30,9 – 43,4 MPa).

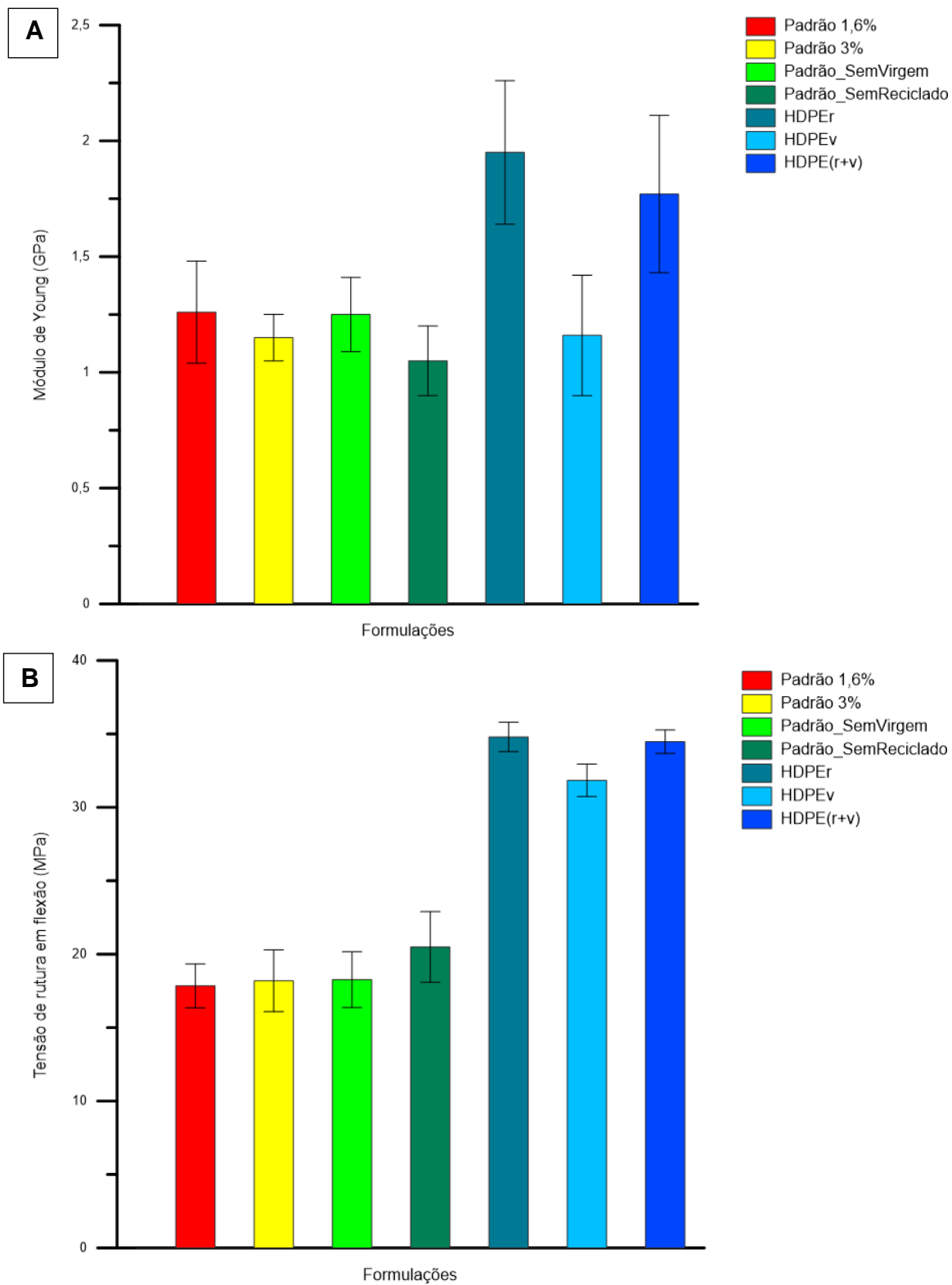


Figura 33 – Resultados do ensaio de flexão das formulações padrão (1,6 % óleo de soja), padrão (3 % óleo de soja), P<sub>SemVirgem</sub>, P<sub>SemReciclado</sub> e das formulações contendo apenas as matrizes poliméricas e sua mistura: A) módulo de Young; B) tensão de rutura.

A Figura 34 apresenta os resultados do ensaio de flexão dos compósitos, na Figura 34A apresentam-se os valores do módulo de Young e na Figura 34B a tensão de rotura.



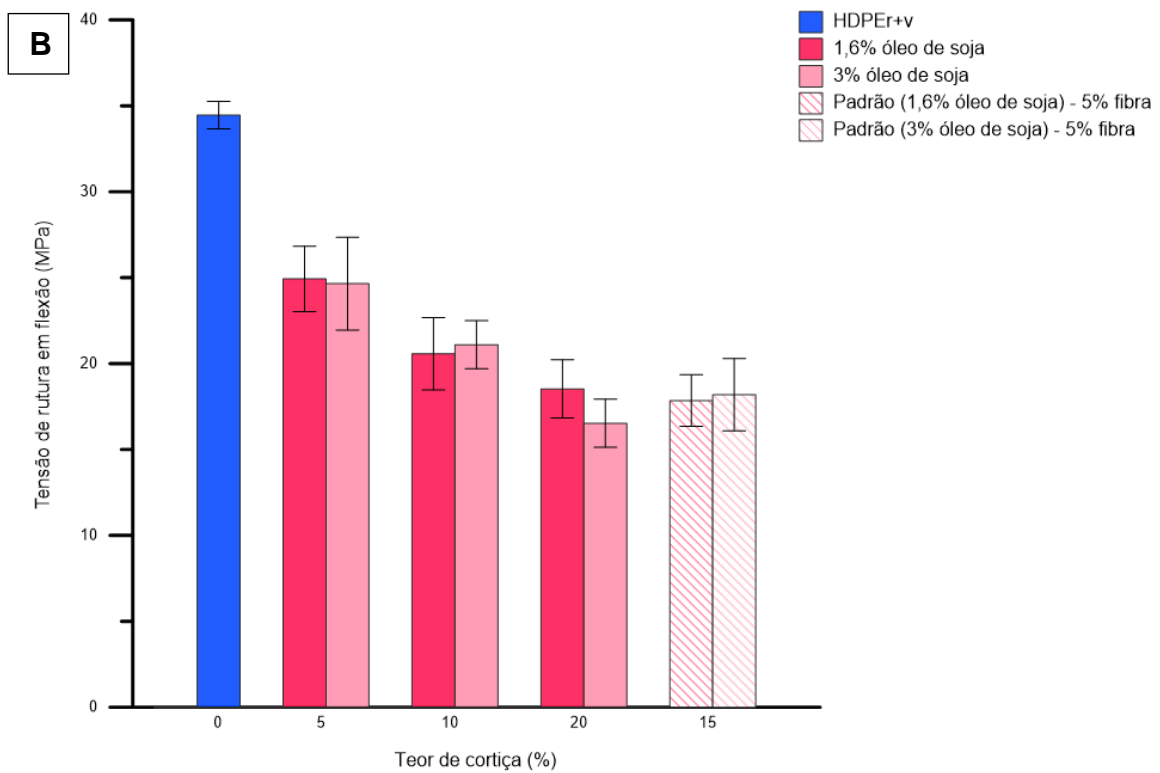
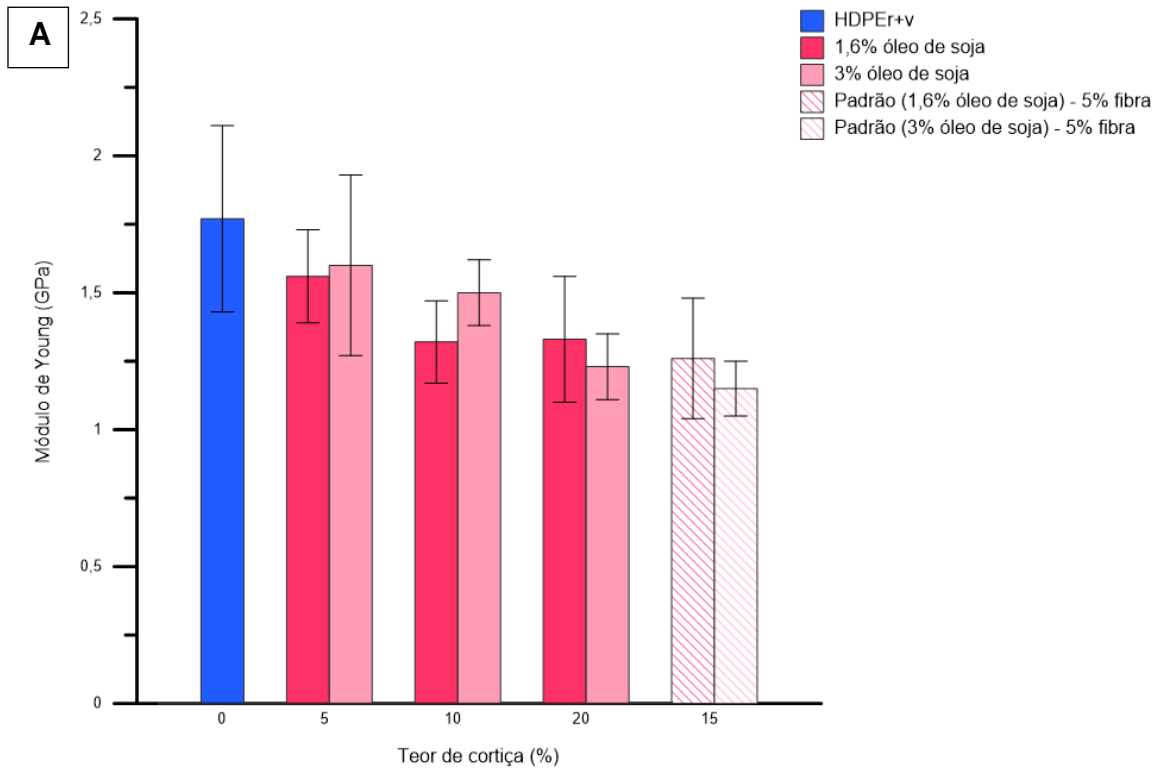


Figura 34 – Resultados obtidos no ensaio de flexão para os compósitos com cortiça, formulações padrão e mistura polimérica: A) módulo de Young; B) tensão de ruptura.

Os valores do módulo de Young mostram uma grande variação (desvio padrão) fruto da elevada heterogeneidade microestrutural. A adição de cortiça à matriz polimérica promove uma redução da resistência à rotura tal como seria expectável. Além disso, o módulo de Young em compósitos está diretamente relacionado a densidade e, foi verificado que com uma maior incorporação de cortiça há a redução da massa específica também (ver Tabela 7 [30]). Relativamente ao comportamento das formulações padrão (15% cortiça + 5% fibra) observa-se que possuem comportamento semelhante ao compósito com 20% de cortiça, pelo que a adição de 5% de fibra não provoca aumento da resistência à flexão nas formulações padrão (contendo 1,6 ou 3% de óleo de soja). O aumento do teor de óleo de soja (1,6 para 3%) não provoca alterações significativas nas propriedades aqui consideradas.

A Figura 35 apresenta os resultados do ensaio de flexão obtidos para os compósitos com fibra de madeira e diferentes teores de óleo de soja, em comparação com a mistura polimérica (HDPE<sub>r+v</sub>) e as formulações padrão. Os resultados mostram que o teor de fibra de madeira não afeta de modo expressivo o módulo de Young, apesar de se verificar um pequeno acréscimo para incorporações de fibra de madeira até 5%. Em contraste, verifica-se que a tensão de rotura à flexão diminui com a incorporação de fibras de madeira comparativamente com a referência, teores mais elevados promovendo reduções mais significativas. De uma forma geral pode dizer-se que o aumento da quantidade de óleo de soja não é benéfico, uma vez que as composições contendo 3% deste agente compatibilizante apresentam valores ligeiramente menores do que as composições preparadas com 1,6%.

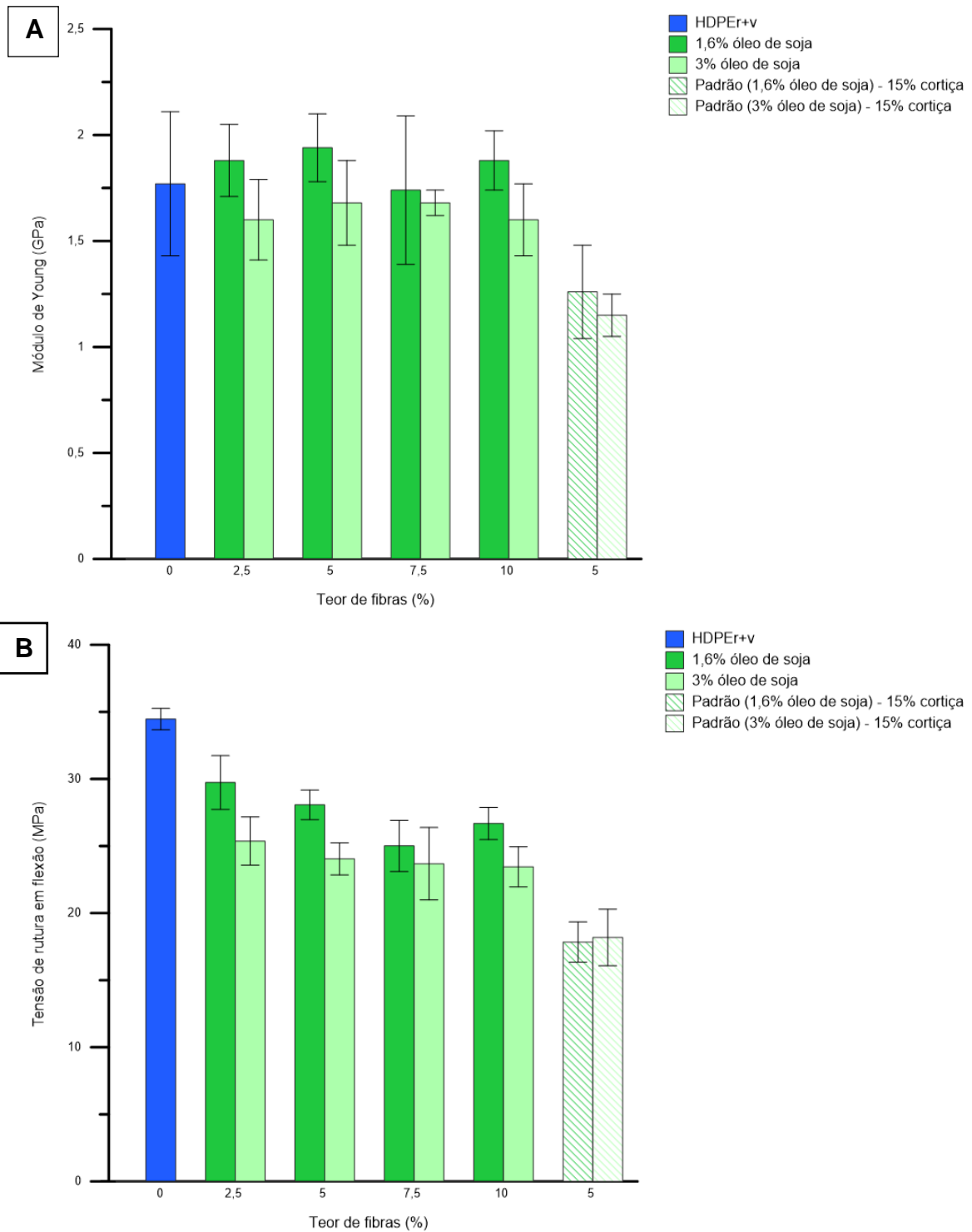


Figura 35 – Resultados do ensaio de flexão dos compósitos com variação de fibra de madeira com 1,6 e 3 % de óleo de soja, formulações padrão e mistura polimérica: A) módulo de Young; B) tensão de ruptura.

## **5.4 Estabilidade dimensional e encurvamento ao calor**

No ensaio de estabilidade dimensional pretendeu-se verificar a capacidade que os compósitos têm em manter as suas dimensões originais após submissão a uma temperatura de 80 °C durante 6 h. De cada formulação, foram testadas 8 amostras retiradas de 3 secções diferentes de cada placa produzida. A Tabela 9 apresenta as variações de comprimento e largura de cada formulação, sendo 0,25 % o limite máximo de variação definido pela empresa como aceitável.

Dos resultados apresentados abaixo pode-se verificar que todas as formulações apresentam baixas variações dimensionais. Verifica-se ainda que na maioria das composições a variação dimensional (D) é positiva, traduzindo uma ligeira expansão do provete. As formulações Padrão\_SemReciclado (ausência de HDPE reciclado) e HDPEv são as exceções a esta tendência, apresentando uma ligeira contração num dos provetes testados. Os resultados não mostram a existência de correlação entre o teor de cortiça, de fibra de madeira e de agente compatibilizante com a variação dimensional dos provetes, o que sugere que a matriz é a responsável pela variação dimensional das amostras uma vez que os valores medidos para estas composições são próximos dos medidos para os compósitos.

Tabela 9 - Variação dimensional (%) das amostras testadas

| <b>Variação dimensional (até 0,25 %)</b> |                        |                    |
|--|------------------------|--------------------|
| <b>Formulação</b>                        | <b>Comprimento (%)</b> | <b>Largura (%)</b> |
| Padrão (1,6% óleo de soja)               | 0,05 ± 0,04            | 0,04 ± 0,04        |
| Padrão (3% óleo de soja)                 | 0,07 ± 0,03            | 0,07 ± 0,04        |
| Padrão_SemVirgem                         | 0,03 ± 0,02            | 0,04 ± 0,02        |
| Padrão_SemReciclado                      | -0,01 ± 0,02           | 0,03 ± 0,07        |
| HDPEr                                    | 0,04 ± 0,04            | 0,04 ± 0,04        |
| HDPEv                                    | -0,02 ± 0,03           | 0,02 ± 0,08        |
| HDPE (r+v)                               | 0,04 ± 0,05            | 0,04 ± 0,04        |
| F – 5% cortiça + 1,6% óleo de soja       | 0,04 ± 0,03            | 0,04 ± 0,03        |
| G – 5% cortiça + 3% óleo de soja         | 0,06 ± 0,04            | 0,05 ± 0,04        |
| I – 10% cortiça + 1,6% óleo de soja      | 0,03 ± 0,03            | 0,04 ± 0,03        |
| J – 10% cortiça + 3% óleo de soja        | 0,02 ± 0,02            | 0,02 ± 0,02        |
| L – 20% cortiça + 1,6% óleo de soja      | 0,04 ± 0,02            | 0,04 ± 0,03        |
| M – 20% cortiça + 3% óleo de soja        | 0,04 ± 0,03            | 0,05 ± 0,03        |
| O – 2,5% fibra + 1,6% óleo de soja       | 0,03 ± 0,01            | 0,02 ± 0,02        |
| P – 2,5% fibra + 3% óleo de soja         | 0,03 ± 0,03            | 0,03 ± 0,02        |
| R – 5% fibra + 1,6% óleo de soja         | 0,04 ± 0,02            | 0,04 ± 0,02        |
| S – 5% fibra + 3% óleo de soja           | 0,03 ± 0,02            | 0,03 ± 0,03        |
| V – 7,5% fibra + 1,6% óleo de soja       | 0,03 ± 0,02            | 0,02 ± 0,03        |
| W – 7,5% fibra + 3% óleo de soja         | 0,03 ± 0,02            | 0,02 ± 0,02        |
| Y – 10% fibra + 1,6% óleo de soja        | 0,03 ± 0,02            | 0,02 ± 0,01        |
| Z – 10% fibra + 3% óleo de soja          | 0,03 ± 0,02            | 0,03 ± 0,02        |

Além da variação dimensional, foi avaliado o encurvamento das amostras visto este ser considerado pela empresa como o problema de maior relevo surgindo aquando da produção do *core*. Devido às diferentes características das fases constituintes dos compósitos estes tenderão a expandir ou contrair de forma diferente, resultando no encurvamento da amostra. Este fenómeno não está

apenas associado aos ensaios de estabilidade térmica, uma vez que um número expressivo de amostras apresenta encurvamento logo após a produção.

A Tabela 10 apresenta a média dos encurvamentos iniciais (após prensagem e corte das placas) e finais (após ensaios de estabilidade térmica e posterior acondicionamento em sala climatizada a 23 °C). Segundo a norma interna da empresa, o encurvamento máximo permitido para as placas é de 2 mm.

Dos resultados apresentados abaixo é possível observar que todos compósitos preparados apresentam encurvamento após a etapa de prensagem, o que não se verifica nas formulações contendo apenas HDPE. Este efeito tende a aumentar após o ciclo de estabilidade térmica e posterior acondicionamento. Contudo, verifica-se que os provetes contendo apenas polímero também são afetados pelo ciclo térmico (80 °C em estufa) apresentando um ligeiro encurvamento, ainda assim significativamente inferior ao apresentado pela formulação padrão, o que sugere que este comportamento pode estar associado a uma resposta diferencial dos vários componentes do compósito (polímero, cortiça e fibras). Apesar da variabilidade dos resultados, devido a uma inadequada distribuição da cortiça e das fibras de madeira na matriz polimérica (visível mesmo a olho nu), os resultados mostram que à medida que o teor de cortiça nas composições aumenta, o encurvamento dos compósitos cresce significativamente, passando de 0,29 (5% cortiça) para 0,98 mm (20% cortiça). Por comparação, o teor de fibras de madeira não parece afetar de modo expressivo o encurvamento. Os resultados mostram ainda que o teor de óleo de soja pode ser utilizado para regular o encurvamento dos compósitos de cortiça: de uma forma geral valores mais elevados deste componente mitigam o encurvamento dos compósitos. Por exemplo, nos compósitos contendo 20% de cortiça um aumento de óleo de soja (de 1,6 para 3%) permitiu diminuir o encurvamento de 0,98 para 0,42 mm. Ainda assim, salienta-se que será necessário a otimização do teor de óleo de soja, uma vez que, nesta tese, apenas foram consideradas duas concentrações. É importante ainda referir que apesar dos encurvamentos registados, as composições cumprem com a norma interna definida pela empresa. Contudo, estes resultados sugerem que a cortiça exerce o papel primordial no encurvamento dos compósitos.

Tabela 10 - Média do encurvamento (mm) inicial e final das amostras

| Formulação                          | Encurvamento (mm)                   |   |
|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
|                                     | Inicial<br>(após prensagem e corte) | Final<br>(ensaios de estabilidade térmica e acondicionamento) |
| Padrão (1,6% óleo de soja)          | 0,22 ± 0,32                         | 0,48 ± 0,33   |
| Padrão (3% óleo de soja)            | 0,29 ± 0,26                         | 0,46 ± 0,24   |
| Padrão_SemVirgem                    | 0,51 ± 0,32                         | 0,55 ± 0,27   |
| Padrão_SemReciclado                 | 0,40 ± 0,26                         | 0,44 ± 0,38   |
| HDPEr                               | 0                                   | 0,05 ± 0,10   |
| HDPEv                               | 0                                   | 0,10 ± 0,13   |
| HDPE(r+v)                           | 0                                   | 0,21 ± 0,34   |
| F – 5% cortiça + 1,6% óleo de soja  | 0,23 ± 0,21                         | 0,29 ± 0,29   |
| G – 5% cortiça + 3% óleo de soja    | 0,03 ± 0,09                         | 0,16 ± 0,13   |
| I – 10% cortiça + 1,6% óleo de soja | 0,32 ± 0,21                         | 0,34 ± 0,20   |
| J – 10% cortiça + 3% óleo de soja   | 0,44 ± 0,25                         | 0,41 ± 0,21   |
| L – 20% cortiça + 1,6% óleo de soja | 0,79 ± 0,49                         | 0,98 ± 0,79   |
| M – 20% cortiça + 3% óleo de soja   | 0,38 ± 0,21                         | 0,42 ± 0,15   |
| O – 2,5% fibra + 1,6% óleo de soja  | 0,21 ± 0,24                         | 0,19 ± 0,19   |
| P – 2,5% fibra + 3% óleo de soja    | 0,07 ± 0,19                         | 0,15 ± 0,24   |
| R – 5% fibra + 1,6% óleo de soja    | 0,08 ± 0,13                         | 0,22 ± 0,10   |
| S – 5% fibra + 3% óleo de soja      | 0,04 ± 0,12                         | 0,15 ± 0,10   |
| V – 7,5% fibra + 1,6% óleo de soja  | 0,08 ± 0,14                         | 0,19 ± 0,16   |
| W – 7,5% fibra + 3% óleo de soja    | 0,15 ± 0,17                         | 0,28 ± 0,19   |
| Y – 10% fibra + 1,6% óleo de soja   | 0,08 ± 0,13                         | 0,25 ± 0,18   |
| Z – 10% fibra + 3% óleo de soja     | 0,09 ± 0,11                         | 0,26 ± 0,11   |

Como referido anteriormente, o encurvamento das placas pode ocorrer negativamente ou positivamente, dependendo se há uma expansão ou contração dos compósitos (consultar a secção 4.8 para mais detalhes). Durante a parte experimental verificou-se que o teor de cortiça nos compósitos afeta significativamente o tipo de encurvamento, quanto maior o teor de cortiça maior será a probabilidade de apresentar encurvamento negativo. Contudo, é importante referir que a origem do encurvamento pode estar associada com a aglomeração de cortiça em determinadas regiões das placas, e não apenas com o seu teor nas misturas. Relativamente à aglomeração de fibras, o seu efeito não foi tão significativo.

A heterogeneidade da mistura e a estratificação da fibra e da cortiça ao longo da matriz polimérica foi, também, comprovada quando foram analisadas 8 amostras de 150x150 mm de três placas de uma mesma formulação, uma vez que estas apresentam encurvamentos distintos, conforme se ilustra na Figura 36. No gráfico A, observa-se que as amostras 2, 3 e 4 estão planas, enquanto após a etapa de calor, acabam por encurvar de forma positiva, tendo a amostra 3 o maior encurvamento (ca. 1 mm). Já as amostras 5, 6 e 7 apresentam encurvamento negativo, havendo uma diminuição do mesmo nas amostras 5 e 6. As amostras 1 e 8 iniciam e permanecem positivas. As amostras referentes aos compósitos com cortiça, no gráfico B, apresentam maioritariamente encurvamento negativo, exceto pela amostra 6 positiva e na 7, ambos comportamentos. Já o gráfico C, relacionado aos compósitos com fibra de madeira, apresenta os menores valores de encurvamento comparados com os gráficos A e B, mas também existe heterogeneidade no sentido de encurvamento. Duas placas (1 e 4) não apresentam encurvamento, provavelmente devido a ausência de fibras ou a homogeneização das fibras ao longo das mesmas. As amostras 5 e 7 apresentam encurvamento inicial positivo e, após o processo de calor, ficam negativas.

Observa-se também que os compósitos com fibra de madeira apresentam encurvamento de menor amplitude que os com cortiça. Isso pode ser resultado das diferentes capacidades que os materiais têm em expandir ao calor e devido a diferente granulometria que apresentam relativamente aos polímeros.



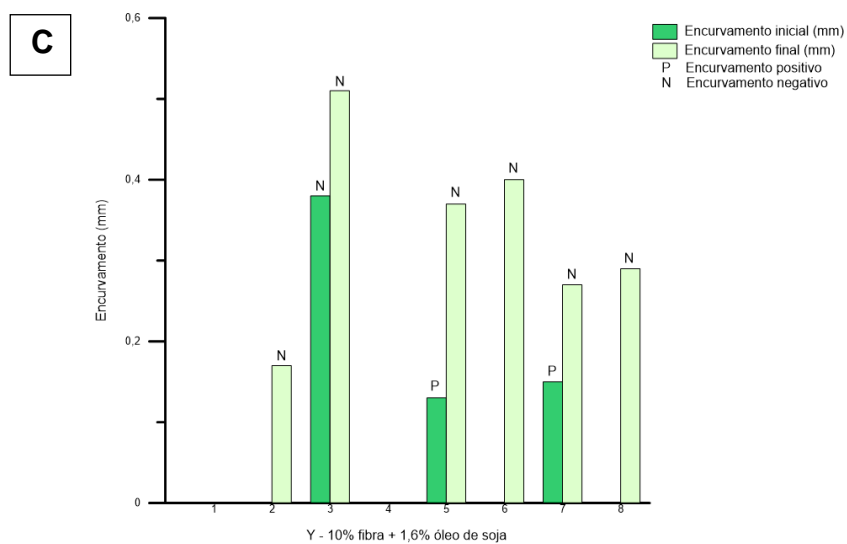
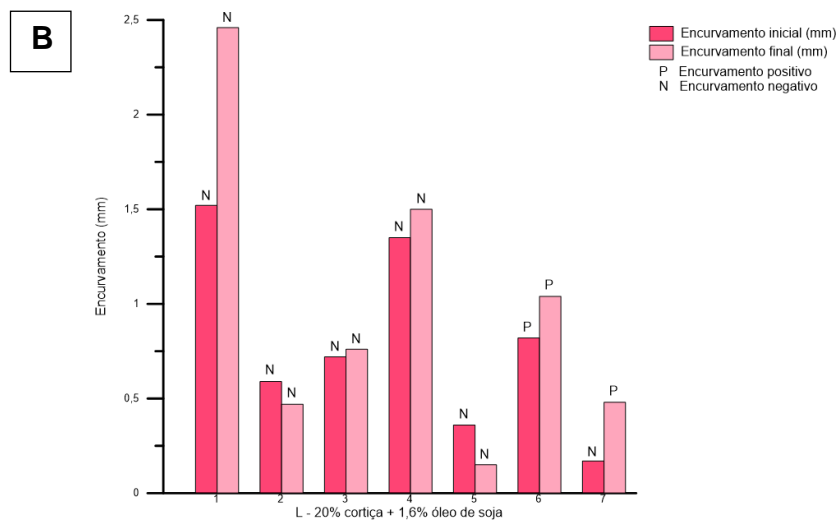
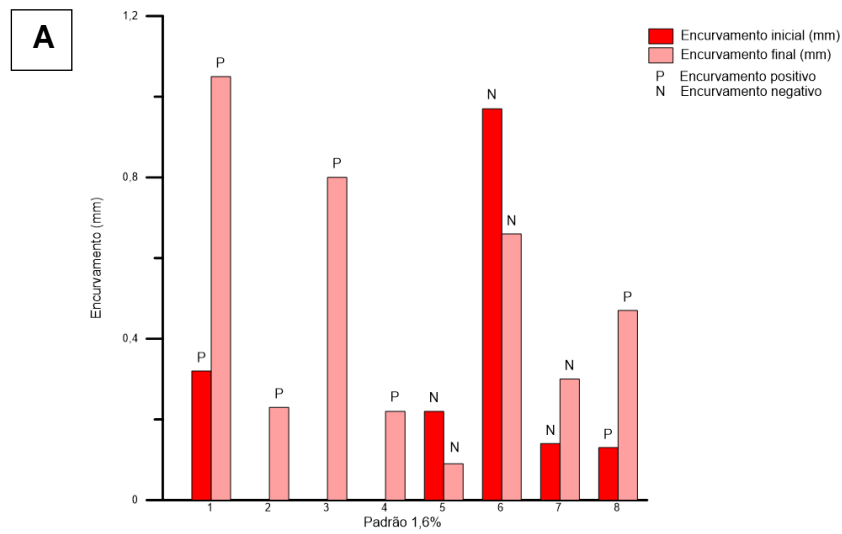


Figura 36 - Demonstração dos encurvamentos existentes numa mesma formulação: A) padrão; B) L (20% cortiça + 1,6 % óleo de soja); C) Y – 10 % fibra de madeira + 1,6 % óleo de soja.

Essa heterogeneidade das misturas e, por consequência, o comportamento dos compósitos, dificulta a interpretação dos resultados. Sugere-se como trabalho futuro a inclusão de uma etapa de processamento (p. ex. extrusão) que permita obter misturas mais homogêneas e com comportamento mais regular.

Importante referir que não se verificou relação entre a variação dimensional e o encurvamento das placas, visto a primeira apresentar valores relativamente baixos em todos os compósitos.

## 5.5 Determinação do coeficiente de expansão térmica (CET) e da tensão térmica

O coeficiente de expansão térmica foi calculado para provetes de HDPE reciclado e virgem. A Tabela 11 apresenta os valores experimentais, assim como os teóricos retirados do *software CES EduPack*.

Tabela 11 - CET das matérias-primas

|                  | Coeficiente de expansão térmica ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) |              |
|------------------|--|--------------|
|                  | Teórico  | Experimental |
| HDPEv            | 106 – 198  | $54 \pm 8$   |
| HDPEr            | -  | $48 \pm 3$   |
| Cortiça          | 130 – 180  | -            |
| Fibra de madeira | 15 - 30  | -            |

Os resultados experimentais mostram um valor duas vezes menor do que o valor teórico, o que pode ser explicado pelo método relativamente rudimentar utilizado na determinação do valor experimental.

O módulo de Young experimental e teórico dos provetes contendo HDPE virgem e o valor experimental para o HDPE reciclado, assim como os valores

teóricos da cortiça e da fibra de madeira são apresentados na Tabela 12. Os valores teóricos foram retirados do *software* CES EduPack 2019.

Tabela 12 - Módulo de Young, em flexão, das matérias-primas

| <b>Módulo de Young (MPa)</b> |                |                     |
|------------------------------|----------------|---------------------|
|                              | <b>Teórico</b> | <b>Experimental</b> |
| HDPE <sub>v</sub>            | 997 – 1550     | 1159 ± 262          |
| HDPE <sub>r</sub>            | -              | 1949 ± 305          |
| Cortiça                      | 14 - 20        | -                   |
| Fibra de madeira             | 9490 – 22000   | -                   |

A partir dos resultados obtidos, calcularam-se (Eq. 10) as tensões térmicas, em MPa, de cada material, representadas na Tabela 13. Para os valores experimentais, utilizou-se o CET experimental, assim como o módulo de Young (MPa) obtido em flexão. A variação de temperatura corresponde ao início da prensagem (220 °C) até a saída da peça (a 20 °C) e o coeficiente de Poisson foi retirado do *software* CES EduPack 2019. Os dados teóricos estão indicados na Tabela 4. Para cálculo dos valores teóricos, os seguintes dados foram considerados: polímeros (CET =  $150 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , módulo de Young = 1000 MPa e  $\nu = 0,41$ ), cortiça (CET =  $150 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , módulo de Young = 17 MPa e  $\nu = 0,08$ ) e fibra (CET =  $20 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , módulo de Young = 10000 MPa e  $\nu = 0,359$ ).

Tabela 13 - Tensão térmica de cada matéria-prima

| <b>Tensão térmica (MPa)</b> |                |                     |
|-----------------------------|----------------|---------------------|
|                             | <b>Teórico</b> | <b>Experimental</b> |
| HDPE <sub>r</sub>           | -              | 15,9                |
| HDPE <sub>v</sub>           | 25,4           | 10,7                |
| Cortiça                     | 0,28           | -                   |
| Fibra de madeira            | 31,2           | -                   |

Observa-se que as tensões térmicas obtidas para os polímeros são inferiores comparativamente com os valores teóricos devido ao método utilizado para avaliar o CET. De qualquer das formas, verifica-se uma diferença muito significativa quando se compara as tensões térmicas dos polímeros, e das fibras de madeira, com as das geradas na cortiça. A matriz polimérica e a fibra de madeira desenvolvem maior tensão térmica o que pode explicar os encurvamentos do *core*.

Na Figura 37 apresenta-se a relação entre o coeficiente de expansão térmica e o módulo de Young de diversas classes de materiais e, destacados em vermelho, os materiais utilizados neste trabalho. Em paralelo, apresentam-se na Tabela 14 os valores teóricos e agora calculados, para comparação.

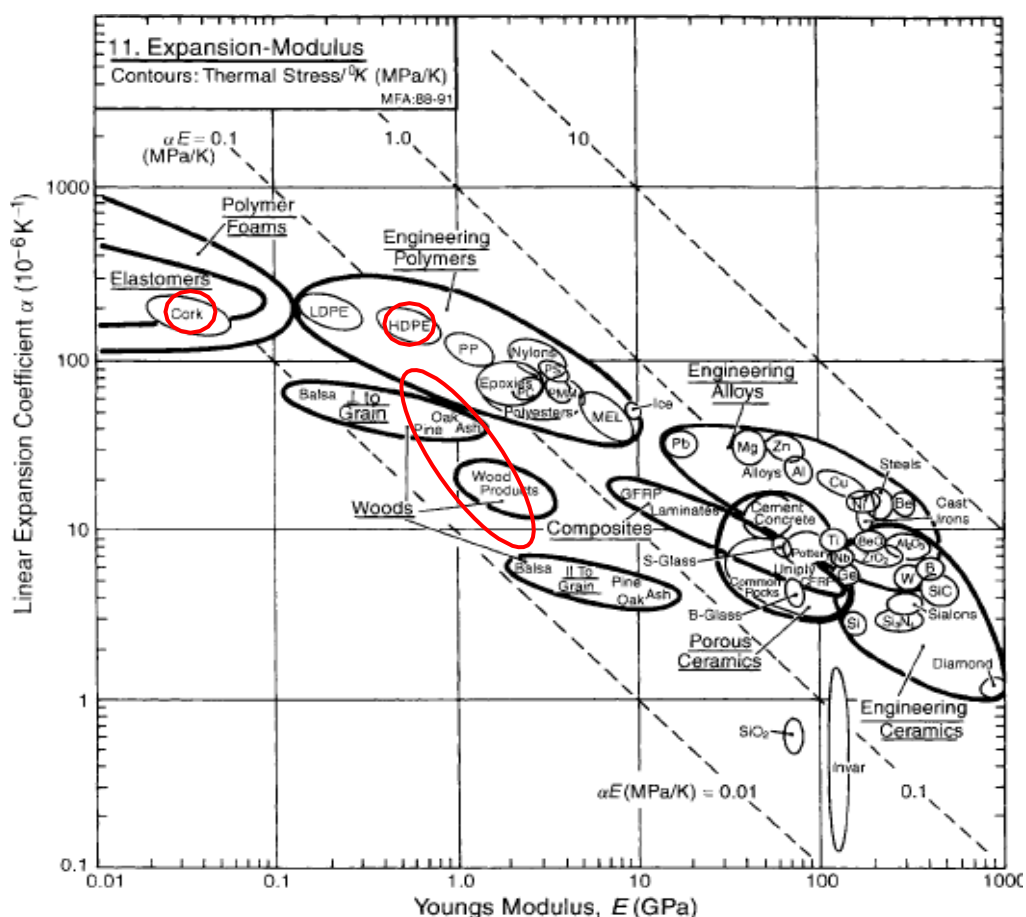


Figura 37 - Relação entre o coeficiente de expansão térmica e o módulo de Young, estando identificados a vermelho os materiais em análise [48].

Tabela 14 - Relação entre o coeficiente de expansão térmica e o módulo de Young das matérias-primas

|                  | $\alpha E$ (MPa/°C) |              |
|------------------|---------------------|--------------|
|                  | Teórico             | Experimental |
| HDPEr            | -                   | 0,09         |
| HDPEv            | 0,15                | 0,06         |
| Cortiça          | 0,0026              | -            |
| Fibra de madeira | 0,20                | -            |

A partir do gráfico da Figura 37 e da Tabela 11, verifica-se que apesar da matriz polimérica e da cortiça possuírem valores de CET semelhantes, estes materiais possuem rigidez bastante diferentes (Tabela 12), que acabarão por ditar a tensão térmica dos mesmos. A Tabela 14 reflete a diferença da capacidade de expandir consoante o comportamento mecânico de cada material, em que o polímero é ca. de 0,010x maior que a cortiça. Além da diferença verificada na Tabela 14, pode-se observar já na Figura 37 que a cortiça e o HDPE possuem comportamentos expansivos de grandezas diferentes.

Esses resultados também retificam que o encurvamento das placas está associado à diferente expansão dos materiais, visto que nos compósitos com fibra de madeira, o encurvamento não foi tão significativo que nos compósitos com cortiça (ver Tabela 10). Isso devido, a fibra de madeira apresentar tensão térmica de 31 MPa e a matriz polimérica de 25,4 MPa. Quanto maior for a tensão térmica originada, maior será a probabilidade do surgimento de defeitos (fraturas ou encurvamento) no material. O HDPEv é o material com a maior tensão térmica por 1 °C. Como já referido, adiciona-se ca. de 40 % de CaCO<sub>3</sub> no HDPEr como estabilizador térmico, sendo este o provável redutor da tensão térmica do material, em relação ao valor teórico.

## 5.6 Absorção de água

O polietileno de elevada densidade apresenta valores de absorção de água baixos, tipicamente inferiores a 0,01 [14]. Contudo, a introdução de fibras ou partículas naturais podem aumentar os níveis de absorção de água, e eventualmente induzir uma pequena expansão do material [54] ou em alternativa, a água pode preencher espaços vazios existentes no compósito, resultantes, por exemplo, de uma má adesão matriz-fibra e matriz-partícula.

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos para a absorção de água e a variação de espessura dos provetes após imersão em água durante 24 h a 25 °C. Como seria expectável, a matriz polimérica apresenta valores reduzidos (< 0,07%) de absorção de água, e deste modo as formulações “Padrão\_SemReciclado” e “Padrão\_SemVirgem” apresentam valores comparáveis com a formulação de referência (“Padrão 1,6%”). Do mesmo modo, o teor de agente compatibilizante não afeta de forma significativa a absorção de água dos compósitos, isto apesar do ligeiro aumento que se observa de 1,8 para 2,15%, quando o teor de óleo de soja aumenta de 1,6 para 3,0% respetivamente.

Em oposição, o teor de cortiça nos compósitos afeta de forma notória os seus níveis de absorção de água e a variação (aumento) de espessura dos provetes. Os resultados mostram que quanto maior o teor de cortiça maior será a percentagem de absorção de água das amostras. Por exemplo, a percentagem de absorção de água quadruplica passando de 0,43 para 1,78% quando o teor de cortiça nos compósitos aumenta de 5 para 20%. Segundo *Fernandes et al (2011)*, a absorção de água em CPCs pode ocorrer devido a uma má adesão entre matriz e os grânulos de cortiça ou pela presença de poros na cortiça [41]. A capacidade da cortiça absorver água foi verificado em outro estudo realizado por *Fernandes et al (2014)* num CPC, de matriz de PP [42]. A incorporação de fibras de madeira também afeta os níveis de absorção e água e a variação de espessura das amostras, contudo o impacto é menor quando comparado com a influência do teor de cortiça. Ainda assim, quanto maior for a incorporação de fibra de madeira (Y e Z) mais elevada é a percentagem de absorção de água [55] e maior a variação de espessura as amostras. Para os compósitos de fibra de madeira, o que também

pode influenciar a maior absorção de água é alta concentração de polímero reciclado. Segundo *Najafi et al (2007)*, compósitos poliméricos com fibra de madeira com HDPE reciclado apresentam maiores capacidades de absorver água do que com o polímero virgem [56]. Sendo esse efeito observado nos valores dos polímeros reciclado e virgem na Tabela 15, apesar de uma diferença não tão significativa.

Tabela 15 - Absorção de água (%) e variação de espessura (%) dos compósitos após imersão em água

| Formulação                          | Imersão em água      |                        |
|-------------------------------------|----------------------|------------------------|
|                                     | Absorção de água (%) | Variação espessura (%) |
| Padrão (1,6%)                       | 1,82 ± 0,33          | 1,66 ± 0,89            |
| Padrão (3%)                         | 2,15 ± 0,20          | 1,44 ± 0,29            |
| Padrão_SemVirgem                    | 1,79 ± 0,12          | 1,18 ± 0,77            |
| Padrão_SemReciclado                 | 1,82 ± 0,50          | 1,73 ± 0,37            |
| HDPEr                               | 0,06 ± 0,05          | 0,10 ± 0,13            |
| HDPEv                               | 0                    | 0,08 ± 0,11            |
| HDPE (r+v)                          | 0,07 ± 0,05          | 0,23 ± 0,27            |
| F – 5% cortiça + 1,6% óleo de soja  | 0,43 ± 0,10          | 0,56 ± 0,41            |
| G – 5% cortiça + 3% óleo de soja    | 0,31 ± 0,15          | 0,33 ± 0,36            |
| I – 10% cortiça + 1,6% óleo de soja | 0,75 ± 0,16          | 1,09 ± 1,22            |
| J – 10% cortiça + 3% óleo de soja   | 0,76 ± 0,28          | 1,09 ± 0,58            |
| L – 20% cortiça + 1,6% óleo de soja | 1,78 ± 0,52          | 1,62 ± 0,79            |
| M – 20% cortiça + 3% óleo de soja   | 1,63 ± 0,36          | 1,40 ± 0,48            |
| O – 2,5% fibra + 1,6% óleo de soja  | 0,06 ± 0,04          | 0,02 ± 0,06            |
| P – 2,5% fibra + 3% óleo de soja    | 0,08 ± 0,03          | 0,18 ± 0,19            |
| R – 5% fibra + 1,6% óleo de soja    | 0,11 ± 0,08          | 0,23 ± 0,22            |
| S – 5% fibra + 3% óleo de soja      | 0,20 ± 0,09          | 0,08 ± 0,09            |
| V – 7,5% fibra + 1,6% óleo de soja  | 0,26 ± 0,12          | 0,18 ± 0,61            |
| W – 7,5% fibra + 3% óleo de soja    | 0,28 ± 0,19          | 0,28 ± 0,17            |
| Y – 10% fibra + 1,6% óleo de soja   | 0,31 ± 0,09          | 0,49 ± 1,05            |
| Z – 10% fibra + 3% óleo de soja     | 0,36 ± 0,12          | 0,78 ± 0,69            |



## 6. CONCLUSÕES

Este projeto teve como foco o estudo da variação dos teores de cortiça, fibra de madeira e óleo de soja num compósito polimérico, que será utilizado como *core* de um pavimento “*sandwich*”, na tentativa de ganhar conhecimento sobre as possíveis causas que induzem o encurvamento dos compósitos quando em uso. As principais conclusões são as seguintes:

- A análise microestrutural revelou uma elevada heterogeneidade na distribuição da cortiça e das fibras de madeira ao longo da matriz, o que leva a uma resposta diferenciada dos materiais desenvolvidos dependendo da zona de análise;
- Conforme esperado, há uma redução da resistência à rotura em tração e em flexão à medida em que se aumenta o teor de cortiça nos compósitos;
- Na estabilidade ao calor, verificou-se que o encurvamento pode estar associado aos diferentes valores de coeficientes de expansão térmica:
  - A matriz polimérica e a cortiça possuem elevado coeficiente de expansão térmica;
  - Quanto maior for a incorporação de cortiça, maior será o encurvamento dos compósitos;
  - A incorporação de 3% de óleo de soja nos CPCs provocou redução do encurvamento dos compósitos.
- Os níveis de absorção de água dos compósitos dependem dos teores de cortiça e de fibra incorporada, assim como da interação com a matriz polimérica. A cortiça desempenha um papel mais relevante nesta propriedade comparativamente com a fibras de madeira, provavelmente devido a maior incompatibilidade com a matriz polimérica.

# 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos sugerem que a quantidade de cortiça nos compósitos e a heterogeneidade da mistura afetam de modo significativo as propriedades dos materiais desenvolvidos. Neste sentido, sugere-se como trabalho futuro:

- Introdução de um processo após a mistura a seco e pré-prensagem, por exemplo, a extrusão, de forma a promover uma melhor homogeneidade da mistura ao ser distribuída na tela rolante.
- Controlo da humidade da fibra, visto esta apresentar um elevado valor.
- Redução do teor de cortiça para 5% e redução do teor de fibra de madeira, além da realização de um estudo com ambos componentes com os teores reduzidos num compósito, de forma a perceber as influências nas propriedades em questão.
- Estudo da densidade dos compósitos pela “Regra das Misturas”, de forma a verificar a presença de espaços vazios nos compósitos.
- Otimização do teor do óleo de soja como estratégia de mitigação do encurvamento dos provetes, visto a incorporação de 3% de óleo de soja ter reduzido o encurvamento em algumas das composições estudadas.
- Redução do tamanho de partícula da cortiça, visto a existência de um intervalo maior comparativamente a granulometria da matriz polimérica e das fibras de madeira aquando a mistura a seco.
- Caracterização experimental do coeficiente de Poisson das matérias-primas.

# Referências Bibliográficas

- [1] “Revestimentos, Unidades de Negócio - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/unidades-de-negocio/revestimentos/>. [Accessed: 06-Jan-2020].
- [2] Corticeira Amorim S. G. P. S., “The art of cork,” pp. 35, [2], 2014.
- [3] F. L. Matthews and R. D. Rawlings, *Composite materials: engineering and science*, 1st ed. Chapman & Hall, 1994.
- [4] Krishan K. Chawla, *Composite Materials*, 3rd ed. Springer, 2013.
- [5] M. A. Fortes, M. E. Rosa, and H. Pereira, *A Cortiça*, 2ª Edição. Lisboa: Press, 2004.
- [6] W. Callister, *Engenharia e Ciência dos Materiais: Uma Introdução*. 1991.
- [7] R. M. Miranda, “Desenvolvimento de uma estrutura sanduíche de base polimérica, produzida com resíduos das indústrias de mineração e metalurgia, para aplicação como painel divisório de ambientes internos na construção civil”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pará, 2016.
- [8] F. C. Campbell, *Structural composite materials*. ASM International, 2010.
- [9] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, and L. C. de S. Maria, “Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 13, pp. 1–13, 2003.
- [10] P. M. A. de Melo, “Compósitos particulados de polietileno de alta densidade e concha de molusco: efeito do teor e da granulometria”, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraíba, 2013.
- [11] “2 Propriedades gerais do polietileno e sua aplicação atual na fabricação de tubulações ,” PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0521456/CA.

- [12] C. Passaia, "Incorporação de reforço mineral e plastificante de fontes renováveis em filmes de polietileno reciclado", Projeto de Licenciatura, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [13] F. M. P. Brites, "Compósitos de cortiça e plástico para impressão 3D", Tese de Mestrado, ISEC - Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, 2017.
- [14] G. Sung, "Granta CES EDUPACK 2019 - HDPE.", *software CES EduPack2019*.
- [15] A. G. Supri, R. N. Farahana, and P. L. Teh, "Effect of Filler Loading and Benzyl Urea on Tensile , Water Absorption , and Morphological Properties of Recycled High-Density Polyethylene / Ethylene Vinyl Acetate / Calcium Carbonate ( rHDPE / EVA / CaCO 3 ) Composites," *J. Adv. Res. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 20–29, 2015.
- [16] T. L. Alwardt, "An Investigation of Recycled High Density Polyethylene Reinforced by Short Glass Fibers", Masters thesis, Eastern Illinois University, 1994.
- [17] H. M. da Costa, V. D. Ramos, M. C. de Andrade, and P. da S. R. Q. Nunes, "Análise térmica e propriedades mecânicas de resíduos de polietileno de alta densidade (PEAD) TT - Thermal analysis and mechanical properties of high-density polyethylene (HDPE) scraps," *Polímeros*, 2015.
- [18] M. Pinheiro, "Compósitos avançados reforçados com fibras naturais para construção", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2008.
- [19] T. F. Fernandes, "Preparação e caracterização de novos materiais compósitos baseados em fibras de celulose", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2005.
- [20] O. J. Shesan, A. C. Stephen, A. G. Chioma, R. Neerish, and S. E. Rotimi, "Fiber-Matrix Relationship for Composites Preparation," *IntechOpen*, p. 31, 2016.
- [21] N. M. B. G. Almeida, "Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta", Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia

- da Universidade do Porto, 2012.
- [22] D. N. S. D. da Silva, “Estudo e Caracterização Mecânica de Compósitos de Matriz Polimérica Reforçado com Fibras de Eucalipto”, Tese de Mestrado, Universidade do Porto, 2017.
- [23] S. Knapic, V. Oliveira, J. S. Machado, and H. Pereira, “Cork as a building material: a review,” *Eur. J. Wood Wood Prod.*, vol. 74, no. 6, pp. 775–791, 2016.
- [24] E. Silva, “Controlo de Qualidade de Rolhas de Cortiça Microaglomeradas”, Tese de Mestrado, Universidade do Porto, 2014.
- [25] Amorim, “A ARTE DA CORTIÇA.” .
- [26] “O que é, A Cortiça - Corticeira Amorim, Líder Mundial Setor Cortiça.” [Online]. Available: <https://www.amorim.com/a-cortica/o-que-e/>. [Accessed: 21-Nov-2019].
- [27] R. Lu, “A cortiça na construção”, Tese de Mestrado, Técnico de Lisboa, 2014.
- [28] R. J. B. Pereira, “Análise estrutural de vigas sandwich de alumínio-aglomerado de cortiça”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2014.
- [29] N. M. A. Cordeiro, “Fraccionamento da cortiça e caracterização dos seus componentes: estudo de possibilidades de valorização suberina”, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, 1998.
- [30] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, and R. L. Reis, “Cork-polymer biocomposites: Mechanical, structural and thermal properties,” *Mater. Des.*, vol. 82, pp. 282–289, 2015.
- [31] M. A. de Oliveira and L. de Oliveira, *The cork*. Grupo Amorim, 1991.
- [32] H. Pereira, “Cork: Biology, Production and Uses,” Elsevier Science, 2007, p. 346.
- [33] A. F. O. da Silva, “Novos aglomerados de cortiça com outros materiais”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2015.

- [34] F. M. C. Martins, “Aglomeração de cortiça por compressão a quente”, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2015.
- [35] E. A. dos Santos, “Avaliação mecânica e microestrutural de compósitos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais”, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
- [36] T. G. T. Pereira, “Compósitos produzidos com resina poliéster e fibras de eucalipto tratadas termicamente”, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, 2016.
- [37] A. T. A. Carneiro, “Inclusão de materiais naturais em matrizes poliméricas com desempenho estético e funcional para interior automóvel”, Tese de Mestrado, Universidade do Porto, 2016.
- [38] J. G. Couto, “Termoformação em transformação de compósitos de cortiça”, Projeto Industrial, Universidade de Aveiro, 2019.
- [39] E. M. Fernandes, V. M. C. da Silva, J. A. M. das Chagas, and R. L. G. dos Reis, “Compósitos à base de cortiça reforçados com fibras,” PT 104704 A, 2011.
- [40] C. E. Pontel, “Síntese e propriedades do óleo de soja funcionalizado com grupos hidroxílicos para aplicação em poliuretano”, Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2016.
- [41] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. A. M. Chagas, J. F. Mano, and R. L. Reis, “Properties of new cork-polymer composites: Advantages and drawbacks as compared with commercially available fibreboard materials,” *Compos. Struct.*, vol. 93, no. 12, pp. 3120–3129, 2011.
- [42] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, and R. L. Reis, “Polypropylene-based cork-polymer composites: Processing parameters and properties,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 66, pp. 210–223, 2014.
- [43] E. M. Fernandes, V. M. Correlo, J. F. Mano, and R. L. Reis, “Novel cork-polymer composites reinforced with short natural coconut fibres: Effect of fibre loading and coupling agent addition,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 78, pp. 56–

62, 2013.

- [44] A. Garcia, J. A. Spim, and C. A. dos Santos, *Ensaio dos Materiais*, 2nd ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2012.
- [45] J. M. Hodgkinson, “Mechanical Testing of Advanced Fibre Composites,” Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2000, pp. 124–142.
- [46] Amorim Revestimentos, “Instrução - Determinação da estabilidade dimensional e encurvamento ao calor.” .
- [47] S. R. Pathare, R. D. Lahane, and M. K. Upadhyay, “Coefficient of linear thermal expansion,” *Phys. Educ.*, pp. 135–149, 2009.
- [48] M. F. Ashby, “Materials Selection in Mechanical Design,” 1999.
- [49] Amorim Revestimentos, “Instrução - Determinação da espessura de inchamento após imersão em água.” .
- [50] J. B. Koldsø, P. Kruse, and R. H. Jermiin, “Using Calcium Carbonate to Alter the Mechanical Properties of Recycled High Density Polyethylene,” pp. 1–8.
- [51] S. Chariyachotilert, N. Kooudomrut, and W. Rittisith, “Properties of Recycled Plastics from HDPE Drinking Water Bottles,” *Agric. Nat. Sci.*, vol. 40, no. 5, pp. 166–171, 2006.
- [52] E. D. E. A. Silva, “Processamento e caracterização de compósitos de polipropileno/carbonato de cálcio (PP/CaCO<sub>3</sub>) para possível utilização na indústria automobilística”, Tese de Mestrado, Fundação Oswaldo Aranha, 2017.
- [53] Y. Ngothai and T. Ozbakkaloglu, “Effect of CaCO<sub>3</sub> size on the mechanical properties of recycled HDPE,” no. January 2009, 2014.
- [54] P. Bazan, P. Nosal, B. Kozub, and S. Kuciel, “Biobased Polyethylene Hybrid Composites with Natural Fiber: Mechanical, Thermal Properties and Micromechanics,” *Materials (Basel)*., vol. 13, 2020.
- [55] K. B. Adhikary, S. Pang, and M. P. Staiger, “Dimensional stability and

mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE),” *Compos. Part B Eng.*, pp. 807–815, 2008.

- [56] S. K. Najafi, M. Tajvidi, and E. Hamidina, “Effect of temperature, plastic type and virginity on the water uptake of sawdust/plastic composites,” *Holz Roh Werkst*, pp. 377–382, 2007.