



Ana Rita Santos
Rocha

Estudos experimentais de fluidos reoespessantes



Ana Rita Santos
Rocha

Estudos experimentais de fluidos reoespessantes

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestrado em Engenharia Mecânica, realizada sob orientação científica de Fábio António Oliveira Fernandes, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro, e de Ricardo José Alves de Sousa, Professor Auxiliar com Agregação do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

This work was supported by the projects UIDB/00481/2020 and UIDP/00481/2020 - FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia; and CENTRO-01-0145-FEDER-022083 - Centro Portugal Regional Operational Programme (Centro2020), under the PORTUGAL 2020 Partnership Agreement, through the European Regional Development Fund.

O júri / The jury

Presidente / President

Prof. Doutor Rui António da Silva Moreira

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Vogais / Committee

Prof. Doutor José Luís Soares Esteves

Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Prof. Doutor Ricardo José Alves de Sousa

Professor Auxiliar com Agregação da Universidade de Aveiro (co-orientador)

Agradecimentos / Acknowledgements

Em primeiro lugar, expresso o meu enorme agradecimento aos meus pais, pelo apoio incondicional, por estarem sempre do meu lado e por compreenderem os meus medos e inseguranças.

À minha família, em especial ao meu tio que tantas vezes me ajudou a encontrar o melhor caminho.

Um enorme agradecimento ao meu orientador, Professor Doutor Fábio Fernandes, e em especial ao meu co-orientador, Professor Doutor Ricardo Sousa, por toda a disponibilidade que sempre demonstraram, pelo acompanhamento e por todo o suporte dado desde o início do projeto.

Um agradecimento às empresas Polyanswer, Carel e Flexpur pelo fornecimento dos seus materiais que tornaram a realização deste estudo possível.

Agradeço também ao Engenheiro António Festas e ao Engenheiro Ricardo Beja pelo tempo despendido e pelos ensinamentos.

Ao Gabriel Serra, pela paciência e disponibilidade para ajudar em todos os momentos.

Ao Guilherme, obrigada pela preocupação constante, pelas horas investidas e pela bonita amizade que fica.

À Mariana, ao Luís Sousa, à Clara, à Inês, à Patrícia e à Teresa, obrigada por me acolherem de braços abertos e pela amizade.

Aos meus colegas de casa, em especial ao Luís Verdasca, por me levantarem nos momentos difíceis e por darem sentido ao verdadeiro significado da vida académica.

Ao Ricardo e à Sofia, obrigada por terem tornado o meu percurso mais feliz.

À Ana, à Rita, ao Nuno, ao André e ao Ismael por estarem sempre presentes e ouvirem os meus desabafos.

A todos os outros que posso não ter mencionado aqui mas que marcaram o meu percurso, obrigada.

Por último, dedico esta tese aos meus queridos avós António e Rosa, que onde quer que se encontrem, acredito que estejam a festejar esta vitória comigo. Em especial à minha avó, uma grande mulher e exemplo a seguir, que sempre me deu força para lutar pelos meus sonhos e que em muito ajudou a me tornar na pessoa que sou hoje.

Palavras-chave

Flúidos reospessantes; Compósitos verdes; Viscosidade; Cortiça; Resistência ao impacto; Proteções de segurança

Resumo

Os fluidos reospessantes são um tipo de fluidos cuja viscosidade aumenta consideravelmente quando sujeitos a uma carga exterior. O estudo destes fluidos tem se desenvolvido bastante nos últimos anos, de maneira a que uma das suas potenciais aplicações em engenharia é o desenvolvimento de amortecedores e de compósitos absorvedores de energia de impacto.

Com base nas necessidades de desenvolvimento sustentável globais, é cada vez mais crucial a busca de materiais sustentáveis e o seu emprego em diversos tipos de aplicações, substituindo recursos não renováveis. Nesta perspectiva, a dissertação segue no âmbito do estudo experimental de fluidos reospessantes. Isto traduziu-se no levantamento de fluidos já existentes na literatura, juntamente com a formulação de novos compósitos verdes aprimorados pelos mesmos, avaliando as suas propriedades reológicas. Assim, pretendeu-se garantir a utilização de materiais com menor impacto ambiental, que garantam identicamente a segurança associada a aplicações de proteção e de absorção de energia.

O tema foi estudado através da componente experimental, com a realização de testes dinâmicos e estáticos. Após a formulação dos novos compósitos verdes que juntam cortiça com fluidos reospessantes, avançou-se para a parte experimental. Esta foi executada por meio da utilização de uma torre de queda para testes de impacto, onde foram realizados ensaios de maneira a observar os danos causados e a obter valores da energia absorvida pelas amostras. Seguidamente foram realizados testes quasi-estáticos dos quais foram obtidos os valores necessários para se finalizar a caracterização mecânica dos compostos.

Os ensaios realizados permitiram concluir que quando a percentagem de fluido existente na amostra é superior a 20%, ocorre uma desaglomeração da mesma, fazendo com que os resultados sejam pouco interessantes e viáveis. Por outro lado, as amostras cuja percentagem de fluido é inferior à referida anteriormente apresentaram bons resultados, capazes de aguentar multi-impactos e cargas. Concluiu-se que apesar da impregnação de fluido na cortiça levar a uma diminuição da energia absorvida, permite uma possível alteração das suas propriedades mecânicas e, por consequência, uma adaptação desta a fins específicos.

Keywords

Shear thickening fluids; Green composites; Viscosity; Cork; Impact resistance; Security protections

Abstract

Shear thickening fluids are a type of fluid whose viscosity increases considerably when subjected to an external load. The study of these fluids has developed significantly in recent years, so that one of their potential applications in engineering is the development of shock absorbers and impact energy absorbing composites.

Based on global sustainable development needs, the search for sustainable materials and their use in different types of applications, replacing non-renewable resources, is increasingly crucial. In this perspective, the dissertation follows the scope of the experimental study of shear thickening fluids. This translates into the survey of existing fluids in the literature, together with the formulation of new green composites improved by them, evaluating their rheological properties. Thus, it was intended to guarantee the use of materials with less environmental impact, which identically guarantee the safety associated with protection and energy absorption applications.

The theme was studied through the experimental component, with dynamic and static tests. After the formulation of the new green composites that join cork with shear thickening fluids, the experimental part was advanced. This was performed through the use of a drop tower for impact tests, where tests were carried out in order to observe the damage caused and to obtain values of the energy absorbed by the samples. Next, quasi-static tests were performed, from which the necessary values were obtained to complete the mechanical characterization of the compounds.

The tests performed allowed us to conclude that when the percentage of fluid in the sample is higher than 20%, a deagglomeration occurs, making the results not very interesting and feasible. On the other hand, the samples whose percentage of fluid is lower than that mentioned above showed good results, able to withstand multi-impacts and loads. It was concluded that although the impregnation of fluid in cork leads to a decrease in the energy absorbed, it allows a possible alteration of its mechanical properties and, consequently, an adaptation of this to specific purposes.

Índice

I	Enquadramento	1
1	Introdução e Objetivos	3
1.1	Enquadramento	3
1.2	Organização do documento	4
1.3	Objetivos gerais	5
1.4	Estado de arte	5
1.4.1	Fluidos reoespessantes	5
1.4.2	Aplicações de segurança	14
1.4.3	Cortiça e sustentabilidade	15
II	Materiais e Métodos	29
2	Materiais e Métodos	31
2.1	Materiais	31
2.1.1	Cortiça	31
2.1.2	Fluido não newtoniano	31
2.1.3	Flexpur 280A	32
2.2	Produção de amostras	34
2.2.1	Misturas	34
2.2.2	Moldação	35
2.3	<i>DoE - Design of Experiments</i>	35
2.4	EDS e imagens SEM	37
3	Ensaio Mecânicos	39
3.1	Testes realizados	39
3.1.1	Testes de impacto	39
3.1.2	Testes quasi-estáticos	40
III	Resultados e Discussão	43
4	Discussão	45
4.1	Testes de impacto	45
4.1.1	Picos de força	46
4.1.2	Relação dos picos de força	48
4.1.3	Aceleração	48

4.1.4	Energia absorvida	49
4.2	Testes quasi-estáticos	54
4.2.1	Energia absorvida	55
5	Considerações Finais	61
5.1	Conclusões	61
5.2	Perspetivas de futuros trabalhos	62
	Bibliografia	63
A	Anexo: Ficha técnica Flexpur 280A	71
B	Anexo: Curvas tensão-deformação dos testes de impacto	73
C	Anexo: Curvas tensão-deformação dos testes quasi-estáticos	77

Lista de Tabelas

2.1	<i>Design of experiments</i> para a preparação dos compósitos de cortiça e STF.	36
4.1	Dados relativos aos testes de impacto efetuados nas amostras.	46
4.2	Resultados da densidade energética das amostras.	54
4.3	Resultados da densidade energética das amostras.	59

Lista de Figuras

1.1	Esquema de caracterização reológica de fluidos (Stake, 2016).	6
1.2	Variação da viscosidade em função da taxa de corte nos três estados diferentes (Hasanzadeh and Mottaghitalab, 2014).	7
1.3	Comportamento de espessamento de um fluido não newtoniano conforme diferentes frações de volume de partículas (Zarei and Aalaie, 2020).	8
1.4	Influência da razão de aspeto de partículas no desempenho de STF (Zarei and Aalaie, 2020).	9
1.5	Variação da taxa de corte crítica de um fluido não newtoniano de acordo com o tamanho de partículas da suspensão (Zarei and Aalaie, 2020).	10
1.6	Efeitos da distribuição granulométrica, mantendo o tamanho das partículas A e B e a respetiva fração de volume sólido (Gürgen et al., 2017).	10
1.7	Influência do peso molecular do meio líquido no comportamento de STFs (Zarei and Aalaie, 2020).	12
1.8	Influência da temperatura no comportamento de fluidos não newtonianos (Zarei and Aalaie, 2020).	13
1.9	Número de publicações sobre fluidos não newtonianos no início do século XXI (Hasanzadeh and Mottaghitalab, 2014).	13
1.10	Imagens SEM da amostra com 0% de STF: à esquerda com zoom de 180, à direita com zoom de 300.	17
1.11	Curva tensão-deformação de um material celular (Ashby, 2006).	18
1.12	Curvas tensão-deformação da cortiça sob compressão em 3 direções: radial (R), axial (A) e tangencial (T) (Pereira, 2007).	18
1.13	Produção mundial de cortiça (Amorim, 2021b).	24
1.14	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável abrangidos nesta dissertação (Nations, 2022).	26
2.1	Grãos de cortiça.	31
2.2	Fluido não newtoniano à temperatura ambiente.	32
2.3	Viscosidade do produto Flexpur 280A: à esquerda à temperatura ambiente; ao centro a 50°C; à direita a 80°C.	33
2.4	Recipiente do ligante 280A.	33
2.5	Balança digital.	34
2.6	Fluido não newtoniano em estado líquido, após aquecimento.	34
2.7	Molde utilizado: à esquerda aberto; à direita com tampa e cavilhas.	35
2.8	Forno utilizado.	36
2.9	Amostra após extração do molde.	36

2.10	Exemplos de cubos de densidade 240 km/m ³ com diferentes percentagens de STF.	37
2.11	Imagens SEM das diferentes amostras, com ampliações de 20, 60, 180 e 300.	38
3.1	Torre de queda.	40
3.2	Posição inicial da amostra na máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu AG 10 kN.	41
4.1	Gráfico demonstrativo do conjunto de dados fornecido após um testes de impacto.	45
4.2	Gráfico comparativo dos picos de força das várias amostras.	47
4.3	Amostras após testes de impacto com a respetiva indicação de percentagem de STF.	47
4.4	Gráfico comparativo das razões dos picos de força das várias amostras.	48
4.5	Amostras com 30% de STF após ensaios de impacto.	49
4.6	Gráfico comparativo dos picos de aceleração das várias amostras.	50
4.7	Curvas tensão-deformação das distintas amostras.	51
4.8	Curva tensão-deformação da amostra 0_1.	52
4.9	Curva tensão-deformação da amostra 10_1.	52
4.10	Curva tensão-deformação da amostra 20_1.	53
4.11	Curva tensão-deformação da amostra 30_1.	53
4.12	Curvas tensão-deformação das distintas amostras.	55
4.13	Curva tensão-deformação da amostra 0_1.	56
4.14	Curva tensão-deformação da amostra 10_1.	56
4.15	Curva tensão-deformação da amostra 20_1.	57
4.16	Curva tensão-deformação da amostra 30_1.	57
A.1	Ficha técnica do ligante Flexpur 280A fornecido pela Flexpur [®] , página 1.	71
A.2	Ficha técnica do ligante Flexpur 280A fornecido pela Flexpur [®] , página 2.	72
B.1	Curva tensão-deformação da amostra 0_2.	73
B.2	Curva tensão-deformação da amostra 10_2.	74
B.3	Curva tensão-deformação da amostra 20_2.	74
B.4	Curva tensão-deformação da amostra 30_2.	75
C.1	Curva tensão-deformação da amostra 0_2.	77
C.2	Curva tensão-deformação da amostra 10_2.	78
C.3	Curva tensão-deformação da amostra 20_2.	78
C.4	Curva tensão-deformação da amostra 30_2.	79

Lista de Acrónimos e Abreviaturas

APCOR Associação Portuguesa da Cortiça

DEM Departamento de Engenharia Mecânica

EG Etilenoglicol / *Ethylene Glycol*

ODS Objetivos de Desenvolvimento Sustentável / *Sustainable Development Goals*

ONU Organização das Nações Unidas / *United Nations*

PEG Polietilenoglicol / *Polyethylene Glycol*

PMMA Polimetilmetacrilato / *Polymethylmethacrylate*

SEM Scanning Electron Microscope

STF Fluidos Não Newtonianos / *Shear Thickening Fluids*

Parte I

Enquadramento

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

A temática da presente dissertação incide no estudo de fluidos reoespessantes a nível experimental. Ao longo deste capítulo são apresentados o enquadramento e objetivos gerais, o estado de arte e a motivação da dissertação, finalizando com um breve guia de leitura.

1.1 Enquadramento

Fluidos reoespessantes, também conhecidos como fluidos não newtonianos, são suspensões coloidais que mostram um aumento bruto de viscosidade quando aplicadas forças externas. Uma das características mais importantes e interessantes deste tipo de fluidos é o processo reversível que se pode observar quando as cargas deixam de ser empregues no meio, vendo-se uma diminuição da viscosidade e o regresso do fluido ao estado líquido inicial (Barnes, 1989; Gürgen and de Sousa, 2020; Lee and Wagner, 2003).

Devido a este comportamento único, vários foram os estudos realizados ao longo do tempo para se compreenderem as suas características reológicas e aplicá-las em áreas de engenharia. Estes fluidos dilatantes têm sido sugeridos para absorção de ondas de choque, sistemas de amortecimento e componentes estruturais, com intenção de melhorar os desempenhos dos sistemas em que estão integrados (Fischer et al., 2006; Galindo-Rosales et al., 2015; Pinto and Meo, 2017; Stake, 2016). Além disto, desde o início do século XXI que começaram a ser realizadas investigações relativamente a aplicações de proteção com o propósito de aumentar a sua eficiência, tornando-as também mais leves e flexíveis (Gürgen et al., 2017; Wagner and Brady, 2009). No entanto, o Kevlar, ou fibra de aramida, como também é conhecido, é o principal material utilizado em proteções corporais, não obstante o seu grande impacto ambiental. (Lee et al., 2003). Tal deve-se ao facto do mesmo ser fabricado com recursos não renováveis, não ser biodegradável e demorar cerca de quatro centenas de anos a decompor-se. Embora uma pequena percentagem deste tipo de fibras ser passível de se reciclar ou reutilizar em outros produtos, existe ainda um enorme desperdício devido à regularidade com que as proteções têm que ser substituídas. Surge assim a necessidade de melhorar a sustentabilidade existente no processo e nos materiais. Deste modo, várias equipas de investigação desenvolveram aquilo a que se chamam *Liquid Armours*, isto é, armaduras líquidas, através da utilização de tecidos de Kevlar impregnados com fluidos não newtonianos (Pinto and Meo, 2017).

No âmbito do desenvolvimento sustentável, tenciona-se utilizar granulado de cortiça juntamente com fluidos reoesspessantes, formando assim aglomerados que serão submetidos a testes de compressão. A cortiça é conhecida pelas suas incríveis características de comportamento mecânico, destacando-se a sua grande capacidade de resistência ao impacto e as suas baixas condutividades térmica e acústica. Contudo, é a nível ambiental que a cortiça se evidencia uma vez que se trata de um material 100% natural, reutilizável, reciclável e, tal como os sobreiros, tem potencial de absorção de CO₂ (Garcia et al., 2017; Zhuang et al., 2017).

No âmbito dos estudos experimentais desta dissertação, foram desenvolvidas várias parcerias com empresas com o objetivo de utilizar materiais correntes da indústria e assim tornar o estudo o mais aproximado da realidade possível. A empresa Polyanswer[®] forneceu algumas das suas soluções para utilização nos testes de impacto. Esta empresa apresenta fluidos dilatantes enquanto matéria-prima, que podem ser utilizados no seu estado bruto, aditivados a outros materiais, ou ainda fazendo parte da composição de diferentes polímeros (Polyanswer, 2016). A Carel - Campos & Resende, Lda.[®] é uma empresa fabricante de solas e palmilhas para a indústria do calçado, visando a qualidade, durabilidade e sustentabilidade dos seus produtos, sendo capazes de utilizar os mais variados materiais (Carel, 2014). Neste sentido, forneceram granulado de cortiça de diâmetro 0.5 a 1 milímetro. Uma última parceria foi realizada com a empresa Flexpur[®] uma vez que esta se dedica à produção de sistemas de poliuretano para diversas aplicações. Com o avançar dos anos e principalmente com o aumento da necessidade por parte da indústria corticeira, a empresa especializou-se também na produção de aglutinantes de poliuretano para aglomerados de cortiça. Foi então desenvolvido, e posteriormente fornecido, o produto Flexpur 280A que é um pré-polímero de poliuretano cuja aplicação se destina à produção de aglomerados de cortiça e cuja reatividade é adequada a processos mais rápidos tais como a moldação, processo esse que é realizado na parte experimental desta dissertação (Flexpur, 2013).

Deste modo, através da conjugação destes materiais, existe a possibilidade de se criarem soluções mais sustentáveis e com reduzidas emissões de carbono, para além de aumentar a reciclabilidade das aplicações de segurança. Esta proposta vai ao encontro da Agenda 2030, composta por dezassete Objetivos de Desenvolvimento Sustentável / *Sustainable Development Goals* (ODS), aprovada em setembro de 2015 pela Organização das Nações Unidas / *United Nations* (ONU). Cada um destes ODS possui vários indicadores, de maneira a ser possível confirmar, ao longo dos 15 anos, o progresso de cada meta (Nations, 2022). De entre estes objetivos, vários constataam a necessidade de impregnação de compósitos mais sustentáveis, tais como compósitos verdes para construção e compósitos naturais, onde se enquadram os materiais referidos anteriormente.

1.2 Organização do documento

Neste primeiro capítulo introdutório são apresentados o enquadramento do tema da dissertação, os objetivos gerais, o estado de arte onde se encontram explicitados todos os conceitos mais importantes e, por fim, o guia de leitura do documento.

A segunda parte da dissertação contém 2 capítulos. O primeiro é referente aos materiais e métodos empregues, enquanto que o segundo faz uma abordagem aos ensaios mecânicos realizados.

Por fim, a terceira e última parte, concentra-se na discussão de resultados dos testes de impacto e testes quasi-estáticos, colmatando com as considerações finais. Este capítulo engloba as conclusões retiradas do estudo realizado e ainda perspectivas de futuros trabalhos relacionados com o tema.

1.3 Objetivos gerais

O objetivo principal deste trabalho consiste em fornecer orientações para a utilização de compósitos verdes em conjunto com fluidos reoespessantes em aplicações de equipamentos de segurança. Assim, foram delineados alguns objetivos a alcançar durante o desenvolvimento da presente dissertação, tais como:

- Levantamento das informações e soluções já existentes na literatura;
- Identificar as razões e as causas que condicionam este estudo;
- Escolha da metodologia base a ter em conta;
- Recolha de informação relativa a equipamentos disponíveis para a realização deste projeto (*drop tower machine*) disponíveis no Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Universidade de Aveiro;
- Experimentar e formular novos compósitos naturais com características reoespessantes;
- Verificar e observar os resultados obtidos das sugestões desenvolvidas.

1.4 Estado de arte

Nesta secção é apresentada a revisão bibliográfica relativa aos principais tópicos abordados nesta dissertação.

1.4.1 Fluidos reoespessantes

Para uma melhor compreensão dos fluidos não newtonianos, existem conceitos fundamentais sobre Mecânica dos Fluidos que devem ser entendidos, assim como o comportamento reológico destes. Como tal, na Figura 1.1 encontram-se representados, através de um esquema, os diferentes tipos de fluidos, sendo que nesta dissertação de Mestrado o foco incide sobre os dilatantes.

Caracterização

Um fluido não newtoniano é um fluido que, tal como o nome indica, não se rege pela lei da viscosidade de Newton, isto é, não apresenta uma viscosidade constante independente da tensão. Repare-se que a viscosidade é considerada a resistência interna de um fluido ao escoamento, ou por outras palavras, a resistência oferecida pelo líquido quando uma camada se move em relação a outra camada subjacente (Marques, 2016). Apesar da viscosidade ser um conceito comumente estudado em Mecânica dos Fluidos com o objetivo de caracterizar fluidos newtonianos, esta não é suficiente no caso de fluidos não

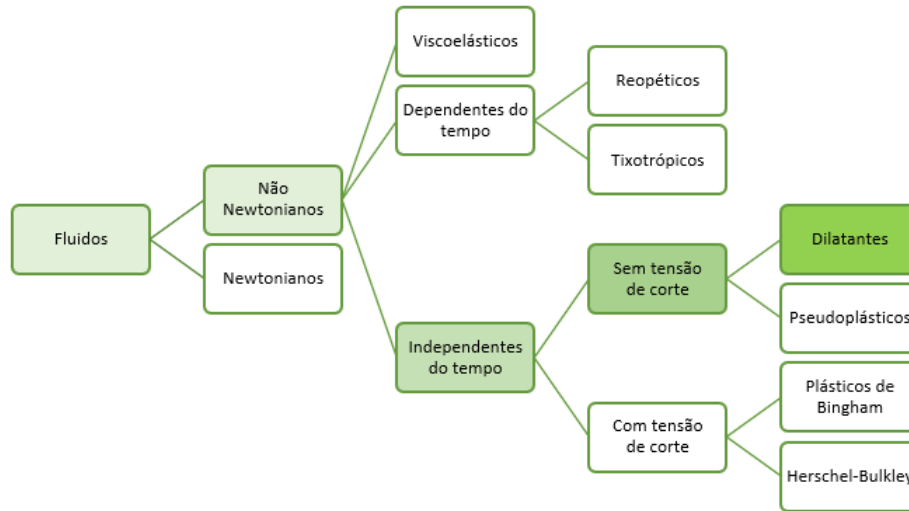


Figura 1.1: Esquema de caracterização reológica de fluidos (Stake, 2016).

newtonianos, pelo que devem ser analisadas outras propriedades reológicas, tais como a tensão de corte e a taxa de corte. Num fluido newtoniano, a relação entre estas duas é linear, sendo o coeficiente de viscosidade a constante de proporcionalidade entre ambos os valores. No entanto, este coeficiente não pode ser definido no caso de fluidos não newtonianos, devido à diferente relação entre a taxa de corte e a tensão de corte. Importa também não esquecer o facto de a viscosidade ter uma possível dependência do tempo.

Fluidos reoespessantes, também denominados de fluidos não newtonianos ou *Shear Thickening Fluids* (STF), são densas suspensões coloidais que exibem um aumento bruto na viscosidade quando a taxa de corte aumenta. Isto acontece quando uma força externa é aplicada sobre o fluido, sendo que a principal vantagem deste tipo de fluidos é o seu processo reversível, ou seja, o facto de os fluidos voltarem ao seu estado líquido inicial após a remoção da carga externa (Barnes, 1989; Gürgen et al., 2017; Lee et al., 2003).

Na Figura 1.2 é possível observar as variações de viscosidade em função da tensão de corte. Quando em estado de equilíbrio (*Equilibrium*), a viscosidade mantém-se constante. No entanto, o seu comportamento é oposto quando se trata de desbaste de corte (*Shear thinning*) e de espessamento de corte (*Shear thickening*). No primeiro estado, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de corte, enquanto que no segundo o aumento da viscosidade é proporcional à taxa de corte. Através das imagens constata-se que em equilíbrio as partículas se encontram dispersas pelo meio, mas que começam a criar camadas à medida que a taxa de corte aumenta, o que se deve ao estado desordenado criado pela carga externa aplicada. Após o momento em que é ultrapassada a taxa de corte crítica do fluido e o comportamento de espessamento começa, a desordem de estruturas em camadas e grupos de partículas, denominados de hidroaglomerados (*hydro-clusters*), tornam-se os responsáveis pela decisiva mudança de viscosidade. Um exemplo de um hidroaglomerado está representado na Figura 1.2 cujas partículas se destacam a preto.

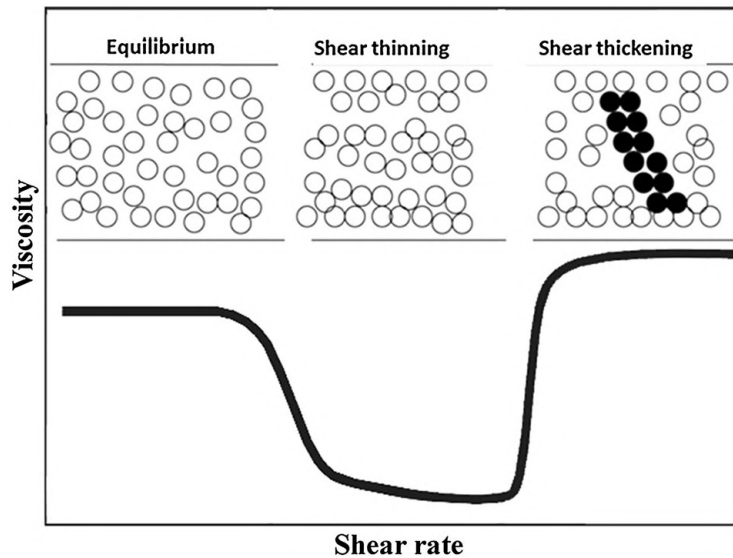


Figura 1.2: Variação da viscosidade em função da taxa de corte nos três estados diferentes (Hasanzadeh and Mottaghitlab, 2014).

Mecanismo e funcionamento

O comportamento de espessamento é observado em suspensões coloidais densas, sendo estas compostas por partículas sólidas heterogêneas em meios líquidos inertes. Estes meios são de natureza newtoniana, pelo que fica ao encargo das partículas o estímulo para que o mecanismo de espessamento do fluido seja ativado. O mecanismo deste tipo de fluidos é dependente de vários fatores e cada um deles é capaz de alterar o comportamento do fluido, sendo este tópico mais desenvolvido na subsecção 1.4.1 adiante.

Existem vários fluidos não newtonianos conhecidos do dia a dia, tais como o *Ketchup*, que se torna líquido quando agitado, ou o amido de milho quando misturado com água. Não obstante, para fins científicos e estudos de STF, os elementos utilizados são outros, sendo alguns dos mais comuns as partículas de sílica em suspensão de etilenoglicol (EG) (Lee et al., 2003), o polimetilmetacrilato (PMMA) em polietilenoglicol (PEG) (Kalman et al., 2007), a sílica pirogênica (*fumed silica*) em propilenoglicol (Raghavan and Khan, 1997) e a sílica suspensa em PEG, sendo que esta última junção tem sido vastamente investigada e relatada na literatura.

Propriedades reológicas e as suas influências

O comportamento reológico de um STF exhibe várias alterações conforme a mudança de diferentes parâmetros. A generalidade dos estudos realizados focam-se na mudança da taxa de corte crítica, no entanto, esta não é suficiente para um bom conhecimento da reologia dos fluidos. Por este motivo, são tidos em conta diversos fatores capazes de alterar o comportamento de STF, tanto como parte do fluido em si, como do meio onde este se encontra. De seguida, encontram-se explícitos os agentes causadores de mudanças e como estes alteram o comportamento reológico dos fluidos, seja através da supressão ou formação de hidroaglomerados, a alteração do espessamento de corte ou ainda o deslocamento da taxa de corte crítica para valores superiores ou inferiores

(Gürgen et al., 2017).

Fração de volume de partículas A fração de volume de partículas é um dos principais fatores sobre a reologia dos fluidos não newtonianos, sendo definida como a fração de volume total por volume de partículas. O autor de (Barnes, 1989) constatou que existe um valor limite inferior para a fração de volume de partículas que, apesar de variar conforme as propriedades dos materiais em questão, se estabelece num valor de 0.5 quando se principia o espessamento.

Todo e qualquer aumento da concentração de partículas numa suspensão faz aumentar as forças hidrodinâmicas devido à redução da distância entre partículas, sendo por isso necessária uma menor taxa de corte crítica (Zarei and Aalaie, 2020). Por outras palavras, a taxa de corte crítica diminui com o aumento da fração de volume de partículas. Assim, a taxa de espessamento aumenta, diminuindo o tempo de espessamento e comprovando que este melhora com o aumento da fração de volume. Por outro lado, o aumento da carga de partículas leva a um aumento considerável da viscosidade das suspensões de STF devido à restrição de movimentos entre partículas (Gürgen et al., 2017). Na Figura 1.3 é apresentado um gráfico onde é possível observarem-se as variações da viscosidade e da taxa de corte crítica em consequência do aumento da fração de volume de partículas.

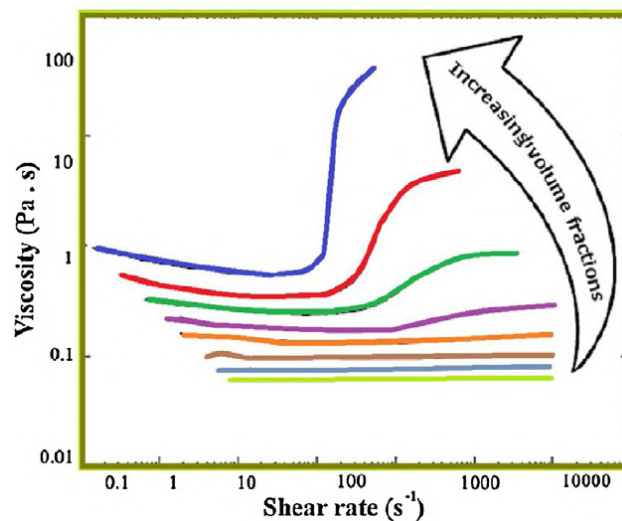


Figura 1.3: Comportamento de espessamento de um fluido não newtoniano conforme diferentes frações de volume de partículas (Zarei and Aalaie, 2020).

Razão de aspeto das partículas A estrutura e o aspeto da partícula também afetam as propriedades reológicas de um fluido dilatante. De acordo com estudos anteriormente realizados (Barnes, 1989), o formato em haste é o que mais beneficia o aumento da viscosidade e a diminuição da taxa de corte crítica, tal como se pode perceber pela análise da Figura 1.4. Isto deve-se ao facto de este formato de partículas em haste ter uma elevada relação de aspeto, criando encravamento entre as próprias partículas e dificuldade no movimento de rotação no fluxo (Gürgen et al., 2017; Zarei and Aalaie, 2020). Esta Figura 1.4 permite perceber como diferentes estruturas alteram o comportamento de espessamento de um fluido não newtoniano.

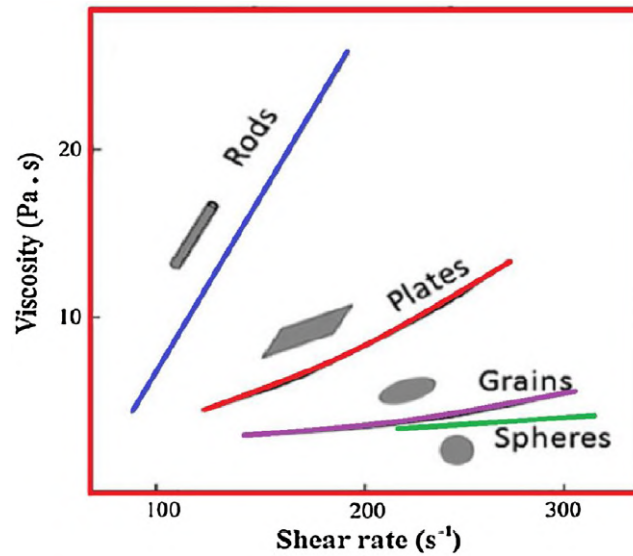


Figura 1.4: Influência da razão de aspecto de partículas no desempenho de STF (Zarei and Aalaie, 2020).

Tamanho das partículas O tamanho das partículas é um parâmetro de grande importância quando se trata do comportamento reológico de STF. Quanto menor for o tamanho das partículas da suspensão, menor será a taxa de corte crítica (Lee et al., 2009). Tal foi comprovado num estudo efetuado por (Maranzano and Wagner, 2001) onde foram preparadas cinco suspensões de sílica monodispersa, com iguais frações de volume e diferentes tamanhos de partículas. A comparação das curvas de fluxo demonstraram que as taxas de corte críticas se deslocavam para valores mais baixos com o aumento do tamanho das partículas. Efetivamente, o aumento do número de partículas por unidade de volume leva ao aumento da densidade da ligação entre partículas e, conseqüentemente, da viscosidade.

Distribuição granulométrica no meio Tal como o tamanho das partículas, a distribuição destas no meio também afeta a viscosidade da suspensão. O autor de (Barnes, 1989) afirma que quanto mais ampla for a distribuição granulométrica, maior será a taxa crítica de corte e menos intenso será o espessamento que se segue. Além disso, é referido que quando são retiradas as mais pequenas partículas de uma suspensão, a taxa de corte desloca-se para valores mais baixos.

Na Figura 1.6 é possível observar o efeito da distribuição granulométrica nas várias suspensões. Neste estudo, as suspensões foram preparadas com dois tamanhos diferentes de partículas, sendo A com $9,5 \mu\text{m}$ e B com $0,7 \mu\text{m}$ com uma fração de volume sólido total de 0,44. O rácio das partículas, correspondente a A:B, variou entre 0:100, 50:50 e 85:15. Na suspensão que contém unicamente partículas B é possível observar espessamento da viscosidade a baixas tensões de corte, no entanto, praticamente não se observou espessamento de corte quando há uma igual quantidade de partículas A e B. Através destes resultados e da observação da Figura 1.6 em questão, é possível concluir que a taxa de corte crítica é atingida em valores mais baixos quando há uma contração da gama de tamanhos de partículas. Por outro lado, o espessamento desloca-se para taxas de corte

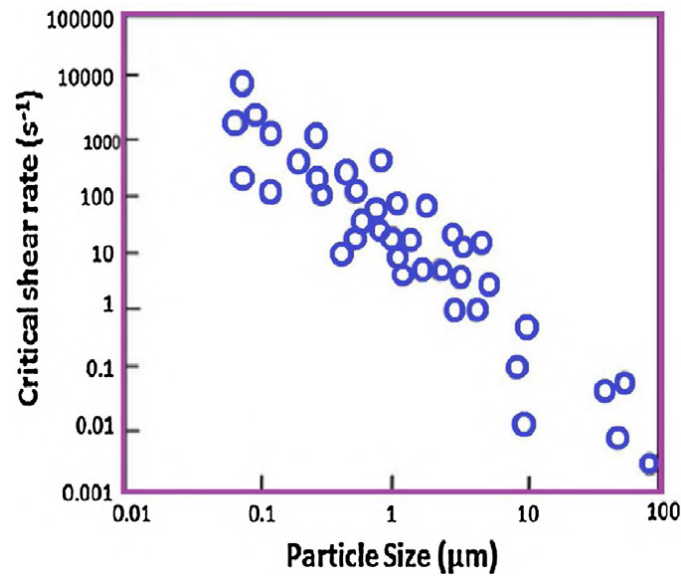


Figura 1.5: Variação da taxa de corte crítica de um fluido não newtoniano de acordo com o tamanho de partículas da suspensão (Zarei and Aalaie, 2020).

críticas superiores com distribuições mais amplas de tamanho de partículas (Srivastava et al., 2012). Deduz-se ainda que a adição de partículas mais grosseiras ou a substituição de uma pequena quantidade destas por partículas mais pequenas leva a uma redução do mecanismo de espessamento aquando de taxas de corte mais elevadas. Todavia, a substituição de uma reduzida porção de partículas menores por maiores não causa alterações significativas na viscosidade (D'haene and Mewis, 1994; Olhero and Ferreira, 2004).

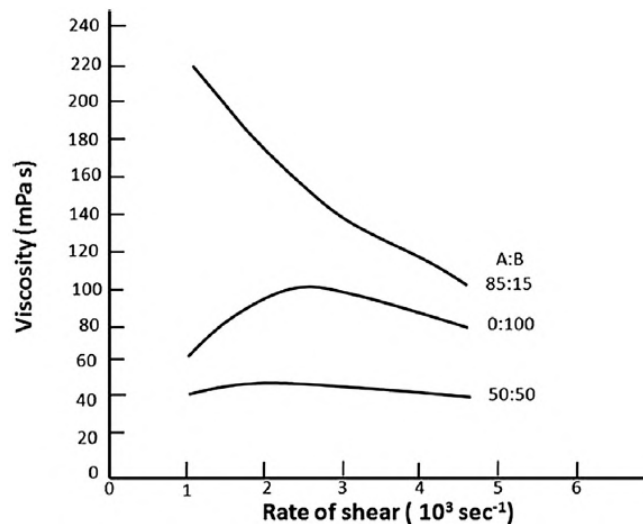


Figura 1.6: Efeitos da distribuição granulométrica, mantendo o tamanho das partículas A e B e a respetiva fração de volume sólido (Gürgen et al., 2017).

Interações entre partículas Interações entre partículas é outro fator que altera os valores do espessamento de corte. É de realçar que em suspensões de STF as partículas podem permanecer neutras ou repelir-se umas às outras devido a reações entrópicas ou estéricas. Em suspensões defloculadas, cuja sedimentação é lenta, ao contrário de suspensões floculadas, é exibida uma baixa viscosidade a baixas taxas de corte, mas que aumenta em função de taxas de corte mais elevadas. No caso de suspensões floculadas, a viscosidade é elevada mesmo a baixas taxas de corte e o comportamento de desbaste de corte é observado quando as suas taxas aumentam (Barnes, 1989).

Dureza das partículas Os autores de (Kalman et al., 2009) sugeriu que partículas com maior dureza eram mais eficazes para ativar o mecanismo de STF devido às suas boas propriedades mecânicas, através de um estudo no qual foi utilizada sílica dura e partículas mais macias de PMMA num meio de PEG. A diferença entre partículas mais duras ou mais macias é observada em altas taxas de corte, onde as últimas mencionadas não são capazes de aguentar o aumento de tensão e se começam a deformar. Isto resulta numa diminuição do espessamento de corte e, conseqüentemente, numa queda de viscosidade. Assim, partículas mais duras são benéficas para resistir às tensões exigidas entre partículas (Petel et al., 2015).

Rugosidade das partículas Poucos foram os estudos que analisaram a rugosidade das partículas, no entanto, este é um fator relevante. Partículas de sílica esférica e de sílica pirogênica foram comparadas a nível reológico. As suspensões de sílica esférica têm partículas lisas, pelo que apresentam baixa rugosidade na sua superfície. Por outro lado, os resultados demonstraram que a sílica pirogênica, cuja estrutura primária consiste em ramificações que aumentam a rugosidade da superfície, desenvolve mais facilmente o mecanismo de espessamento através da formação de hidroaglomerados decorrentes do aumento de contactos entre partículas. Assim, a taxa de corte diminui e a viscosidade das misturas aumenta.

Modificações das partículas A modificação de partículas é um método alternativo para a adaptação do comportamento de STF. Os autores de (Yu et al., 2012) trataram partículas de sílica através de moagem de esferas e um método químico, sendo de notar que após esse tratamento as partículas de sílica apresentaram uma melhor dispersão nas suspensões devido às reduzidas forças Van der Waals entre as próprias partículas. Deste tratamento de superfície resultou então uma menor viscosidade, um ligeiro aumento da taxa crítica de corte e um aumento significativo da fração de volume máximo das partículas de STF.

Num outro estudo foram utilizados nanotubos de carbono de múltiplas paredes revestidos por partículas de sílica, sendo que este processo reduziu a taxa de corte crítica para os STF. Concluiu-se ainda que a viscosidade das suspensões aumenta após a modificação dos nanotubos de carbono devido ao aumento da concentração de partículas.

Meio líquido Assim como referido anteriormente, o meio líquido da suspensão é um elemento deveras importante no comportamento de fluidos reoespessantes. Estudos anteriores analisaram as características reológicas de STF com base nos pesos moleculares dos fluidos transportadores (Baharvandi et al., 2016; Li et al., 2016b). Ficou provado

que fluidos com maior peso molecular exibem uma maior viscosidade, o que se justifica pelas cadeias moleculares serem mais longas e dificultarem o movimento relativo de camadas adjacentes do fluido. Independentemente do mecanismo de espessamento de corte, este fenômeno também pode ser observado em fluidos de transporte puros, como se pode observar na Figura 1.7, onde o PEG de maior peso molecular apresenta uma maior viscosidade do que aqueles de menor peso molecular.

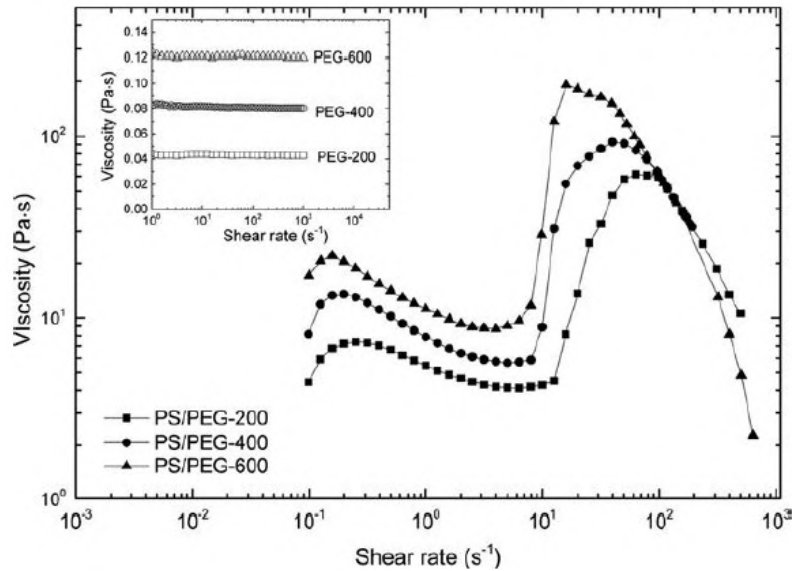


Figura 1.7: Influência do peso molecular do meio líquido no comportamento de STFs (Zarei and Aalaie, 2020).

Temperatura Alguns investigadores descobriram que a viscosidade e a taxa de corte crítica são afetadas pela temperatura. A viscosidade diminui à medida que a temperatura aumenta, tal como é possível observar na Figura 1.8, dado que as forças de ligação de hidrogénio entre as partículas e o meio líquido diminuem com altas temperaturas (Warren et al., 2015). O espessamento ocorre quando as forças hidrodinâmicas são superiores às forças repulsivas interpartículas, estimulando a formação de hidroaglomerados. Contudo, as forças repulsivas aumentam a temperaturas elevadas, sendo por isso necessárias maiores taxas de corte para se formarem hidroaglomerados. Por consequência, a taxa crítica de corte da suspensão aumenta também com temperaturas mais elevadas (Li et al., 2016a).

Estudos desenvolvidos

Ao longo do tempo têm sido desenvolvidos estudos de maneira a se compreender as características reológicas e as possíveis aplicações destes fluidos em diversas áreas de engenharia. Na Figura 1.9 está representado o número de publicações relativas a fluidos não newtonianos desde 2000 até 2012 (Hasanzadeh and Mottaghitalab, 2014). É possível observar que ao longo dos anos este número aumentou consideravelmente e, apesar da falta de informação da quantidade de publicações referentes à última década, é sensato afirmar que tanto a relevância destes fluidos, como a sua investigação continuam a

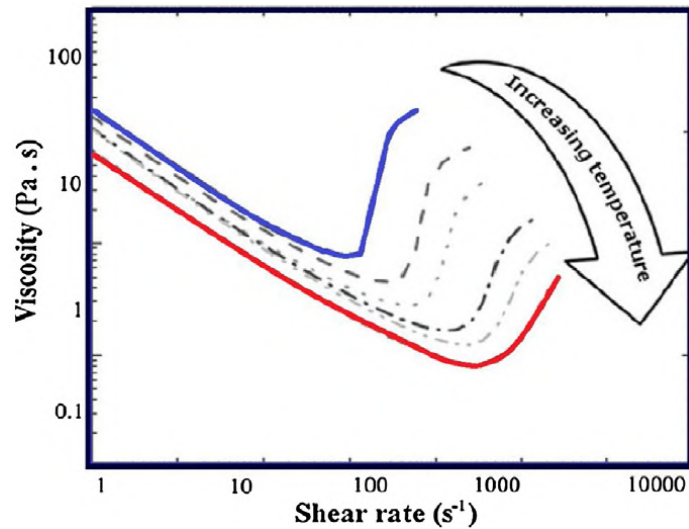


Figura 1.8: Influência da temperatura no comportamento de fluidos não newtonianos (Zarei and Aalaie, 2020).

expandir-se e a despertar o interesse de investigadores das mais diversas áreas (Zarei and Aalaie, 2020).

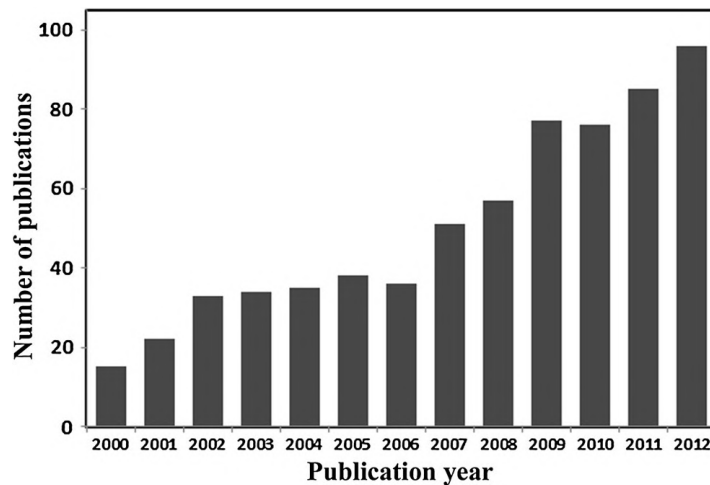


Figura 1.9: Número de publicações sobre fluidos não newtonianos no início do século XXI (Hasanzadeh and Mottaghitlab, 2014).

Além da eficiência comprovada em aplicações de proteção e de segurança, que irá ser referida mais adiante na secção 1.4.2, STF são também úteis na absorção de ondas de choque causadas por terremotos ou pelo vento (Seshimo, 1988) e na integração de sistemas de amortecimento de maneira a otimizar a performance destes (Fischer et al., 2006).

O interesse por STF tem sido despertado noutras áreas além da engenharia, tais como no desporto. Os autores de (Lammer et al., 2012) aplicaram STF numa raquete com o intuito de estudar as possíveis melhorias da sua performance. Observaram que o controlo da bola é facilitado aquando do impacto com a raquete, dado que os materiais com STF

endurecem, fazendo com que a raquete não se dobre tanto e proporcione uma maior potência no lançamento da bola. Após isso, dado que os fluidos voltam ao seu estado normal, a flexibilidade da raquete volta também ao seu estado inicial. Outra vantagem é ainda a absorção de energia e vibrações comuns quando ocorre um impacto contra a bola ou chão, criando uma barreira entre a zona de impacto e o braço do utilizador. Materiais com STF também são utilizados em calçado, tornando-se viscosos ou rígidos quando em contacto com o solo, superfícies ou objetos afiados, protegendo os pés de possíveis lesões. Para além disso, aumenta o tempo de vida útil do calçado e melhora a performance do utilizador através do amortecimento das vibrações. Alguns estudos provam ainda que a incorporação de fluidos reoespessantes em proteções desportivas de articulações permite diminuir o risco de lesões relacionadas com instabilidade de joelhos, tornozelos e cotovelos (Mourão, 2014). A empresa D3O[®] é pioneira na criação de produtos de segurança para soldados e atletas profissionais. Desde desportos de luta, ciclismo, desportos de neve, entre outros, a D3O[®] tem uma larga oferta de produtos e equipamentos de segurança prontos para todas as situações e pessoas, trabalhando também com algumas das marcas mais famosas a nível mundial, tal como a Adidas ou Fox (D3O, 2022).

Posteriormente e apesar da quantidade de estudos ser ainda bastante limitada comparativamente a estudos de fase única, começaram-se também a desenvolver sistemas multifase de STF de maneira a tirar proveito da inclusão de partículas aditivas nas suspensões. Fluidos não newtonianos de multifase correspondem a misturas de fase única com vários tipos possíveis de aditivos, tais como nanotubos de carbono e partículas metálicas ou cerâmicas. Assim, surge a oportunidade de se observar a influência destes aditivos na reologia destes fluidos inteligentes e de se aprimorar as suas características consoante o campo de aplicação pretendido.

1.4.2 Aplicações de segurança

Estudos desenvolvidos

Os estudos realizados sobre o desempenho de tecidos flexíveis sob impacto mecânico têm-se debruçado maioritariamente na variação dos aspetos físicos, mecânicos e reológicos dos materiais relacionados com o impacto em si, descurando a procura de novas fibras de alta-resistência. A busca pela inserção de fluidos não newtonianos em aplicações de segurança tem-se intensificado desde 2000, sendo que centenas de investigações foram levadas a cabo com o objetivo de adicionar leveza e flexibilidade aos sistemas de proteção, sem nunca negligenciar a sua eficiência.

Houghton et al. (Wagner et al., 2007) investigaram a resistência de tecidos impregnados por STF contra punção de agulha. Os resultados sugeriram que os tratamentos com STF melhoraram a resistência à perfuração de agulhas, sendo que conseguiram manter a espessura e flexibilidade naturais dos tecidos.

Pela primeira vez, e para melhorar a flexibilidade das proteções corporais convencionais, Young Lee (Lee et al., 2003) introduziu STF em tecido Kevlar, o que aumentou a sua performance balística contra impactos externos. Numa outra pesquisa foram analisadas as deformações e as energias de absorção de tecidos de Kevlar sob impacto, uns com tratamento de STF e outros sem (Majumdar et al., 2013). Os resultados sugerem que nos tecidos não tratados, os fios primários participam na partilha de carga de impactos e de absorção de energia. No entanto, no caso dos tecidos tratados com STF, este transformou-se num material sólido aquando do impacto, convertendo a rede de

fios numa única estrutura, o que facilita o suporte de cargas, a absorção de energia e a distribuição do impacto pelo tecido e não apenas pelos fios primários (Majumdar et al., 2013).

O tecido Twaron impregnado com STF foi analisado contra ondas de choque (Haro et al., 2016). O STF foi preparado através de uma combinação de nanopartículas de sílica pirogênica dispersas em PEG líquido. Os resultados demonstraram que o tecido impregnado com STF obteve melhor proteção contra as ondas de choque do que o tecido não tratado e o tecido impregnado com PEG. Os autores defendem que tecidos tratados com fluidos reoessantes podem ser usados não só para proteções de impacto balístico, mas também para a mitigação de ondas de choque.

Os autores de (Gürgen et al., 2017) estudaram sistemas de multifase STF para a absorção de impactos, demonstrando que o atrito entre fios é o principal mecanismo de absorção de energia de tecidos impregnados com STF. Provararam ainda que a adição de partículas aditivas mais grosseiras providenciam uma maior resistência contra impactos externos.

Na Wonjin e outros autores (Na et al., 2016) desenvolveram armaduras corporais com tecidos de aramida impregnados com STF preparadas para impactos balísticos e facadas. Dada a presença de STF, tanto a sensibilidade do tecido como a rigidez ao corte aumentaram. O fluido não-newtoniano multifásico foi fabricado com aditivos de SiC, também conhecido como carbeto de silício, adicionados em bases de sílica e de PEG. Os resultados demonstraram que a aplicação de STF impregnado nos tecidos com misturas multifásicas obteve melhores performances balísticas do que com STF de fase única. Por outro lado, a nível reológico, concluiu-se também que o espessamento de corte não está diretamente relacionado com as capacidades de defesa do tecido ou do STF. Isto é justificado pelo facto de que, em termos de comportamento de espessamento, o STF de fase única apresentar melhores resultados que o multifásico, mas na performance balística os tecidos impregnados com STF multifásico demonstrarem uma melhor atuação.

1.4.3 Cortiça e sustentabilidade

A enorme diversidade de materiais disponíveis nos dias atuais permite uma seleção muito precisa para finalidades específicas ou até para uma vasta gama de aplicações. As propriedades físicas tais como densidade, resistência à tração e compressão, tenacidade à fratura, condutividades térmica e elétrica, entre tantas outras, são algumas das principais características a ter em conta na seleção de um material para um determinado fim. Outras propriedades tais como a resistência ao atrito, o comportamento à prova de fogo, impermeabilidade e ainda se o material é renovável e reciclável, são igualmente importantes. Assim, um material deve ser definido não apenas por uma única característica, mas por todo um conjunto de propriedades capazes de satisfazer o seu propósito final.

Por conseguinte, nos seguintes subcapítulos irão ser explicitados alguns conceitos básicos sobre materiais celulares, sobre a cortiça em específico e as várias razões que levaram à escolha desta como material a ser empregue nesta dissertação.

Materiais celulares

"Quando o homem constrói grandes estruturas ele usa sólidos densos como o aço, betão e vidro. Porém, quando a natureza faz o mesmo, ela usa geralmente materiais celulares como madeira, ossos e corais. Deve haver boas razões para isto. Os materiais celulares

permitem a otimização simultânea da rigidez, resistência e massa de uma dada aplicação.
- Michael Ashby, 1983

Um sólido celular é um material composto por uma rede interconectada de suportes sólidos ou placas que formam as arestas e as paredes das células (Gibson and Ashby, 2014). Um material celular é constituído por duas fases: uma fase gasosa contínua ou descontínua (células ou poros) e uma fase sólida contínua (material de base ou matriz). Uma estrutura celular é classificada dessa forma se apresentar uma porosidade igual ou superior a 70%. A estrutura porosa interna deste tipo de materiais é formada por poros celulares abertos, se os poros partilharem entre si apenas as arestas, ou poros celulares fechados, se os poros celulares partilharem entre si tanto as arestas, como as paredes (Bhate et al., 2019).

Os materiais sólidos celulares podem ser classificados quanto à sua origem: naturais ou artificiais/bioinspirados; quanto ao material de base, quando se fala de materiais celulares artificiais: metálicos, poliméricos ou cerâmicos; quanto ao tipo de poro: abertos ou fechados e quanto à distribuição dos poros: estocástica ou periódica (Duarte et al., 2018). De entre as estruturas periódicas destacam-se as estruturas favo de mel (*honeycomb*), em treliça ou estruturas corrugadas.

Existem principalmente dois tipos de materiais celulares: funcionais ou estruturais. Os materiais celulares funcionais, por norma constituídos por células abertas, são materiais que apresentam uma elevada área superficial interna, uma elevada condutividade térmica e elétrica, uma boa capacidade filtrante e um bom isolamento sonoro. Por outro lado, os materiais celulares estruturais, constituídos habitualmente por poros fechados, apresentam uma elevada rigidez específica, uma tremenda capacidade de amortecimento de ruído e vibrações e um bom comportamento mecânico (Gibson and Ashby, 2014).

A cortiça é um material celular natural que apresenta uma notável combinação de propriedades. É leve mas resistente, é um ótimo isolador térmico e acústico, apresenta um alto coeficiente de atrito, é impermeável, quimicamente estável e resistente ao fogo (Gibson and Ashby, 2014). Ademais, a cortiça é capaz de absorver grandes quantidades de energia. Apresenta um comportamento maioritariamente viscoelástico, logo a sua resposta mecânica a impactos subsequentes é mantida praticamente inalterada. A resposta mecânica da cortiça a diferentes tipos de carga tem atraído a atenção de muitos investigadores que procuram novas aplicações para este material (Pereira et al., 1992; Rosa and Fortes, 1988a; Santos, 2016).

A cortiça é um material utilizado há milhares de anos, principalmente na construção de boias de pesca e de solas de sapatos. O exemplo de aplicação mais conhecido da cortiça são as rolhas de vinho. Foi no século XVII, em Hautvillers, que o método de conservar o vinho com rolhas de cortiça foi aperfeiçoado, pese embora este método seja utilizado desde a antiguidade (Mateus and Carvalho, 2015).

Cortiça enquanto material celular e a sua estrutura

A palavra cortiça deriva diretamente do latim, *Cortéx*, que significa casca de árvore. Tal como a sua etimologia indica, a cortiça é a casca da árvore do sobreiro (*Quercus Suber L.*), ou seja, é um tecido vegetal 100% natural (Dias, 2012). O sobreiro é uma árvore endémica da região mediterrânea que ocupa mais de 2 milhões de hectares por todo o mundo e com uma vida útil bastante longa, podendo variar entre os 150 e os 200 anos (ICSuro, 2021).

A parte exterior do sobreiro é composta por células mortas cujo formato é, por norma, de um prisma pentagonal ou hexagonal, sendo que todo o conjunto acaba por ter um aspeto estrutural alveolar característico. A altura de cada um desses prismas ronda os 40 a 50 micrómetros, sendo que os mais pequenos podem atingir apenas os 10 a 20 micrómetros. Em média existem cerca de 40 milhões de células em cada centímetro cúbico de cortiça, o que resulta em aproximadamente 800 milhões de células numa única rolha de cortiça. Na Figura 1.10 encontram-se duas imagens SEM da amostra produzida sem STF, onde é possível analisar a estrutura das células da cortiça, como referido anteriormente.

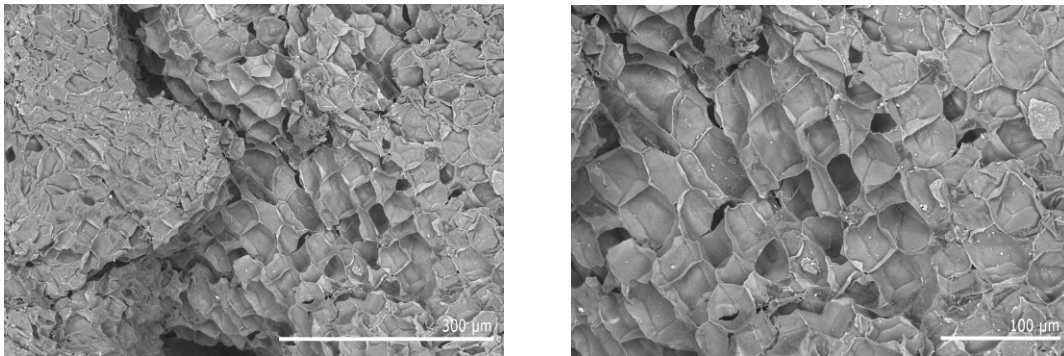


Figura 1.10: Imagens SEM da amostra com 0% de STF: à esquerda com zoom de 180, à direita com zoom de 300.

As imensas qualidades da cortiça podem ser compreendidas através da análise da sua composição química. Os seus principais constituintes são a suberina (45%), lignina (20 a 25%) e polissacarídeos (celulose e hemicelulose, 20%) (APCOR, 2018a; ICSuro, 2021). Destacam-se ainda alguns constituintes secundários tais como os taninos (6%), os ceróides (5%) e componentes inorgânicos (1%) (S.A., 2020).

O principal constituinte da cortiça, tal como visto anteriormente, é a suberina, uma mistura de ácidos orgânicos a partir dos quais são formadas as paredes das células, fornecendo-lhe impermeabilidade a líquidos e gases, tornando a cortiça um material hermético. A elasticidade característica da cortiça e a sua má condutibilidade térmica são, logicamente, consequência da presença dos gases da suberina nas células (APCOR, 2018a; S.A., 2020).

A lignina é o segundo maior constituinte e está presente não só na cortiça, como na maioria dos tecidos celulares secundários das plantas, de onde advém a sua característica isolante. A lignina juntamente com os polissacarídeos são ainda os constituintes responsáveis por conferir estrutura e rigidez às paredes celulares (APCOR, 2018a; Mateus and Carvalho, 2015). Os taninos, por sua vez, dão origem à cor da cortiça, sendo também responsáveis por proteger o material, enquanto que os ceróides são compostos hidrofóbicos, sendo por isso o motivo da impermeabilidade da cortiça (Mateus and Carvalho, 2015; S.A., 2020).

Comportamento mecânico da cortiça à compressão

Uma curva tensão-deformação de compressão unidirecional de um material celular apresenta três regiões distintas: uma zona linear elástica, uma zona de patamar e uma zona de densificação, tal como se pode observar na Figura 1.11. Importa também ressaltar

que devido à natureza anisotrópica da cortiça, se obtêm curvas diferentes consoante a direção do carregamento: radial, axial e tangencial, conforme demonstrado na Figura 1.12.

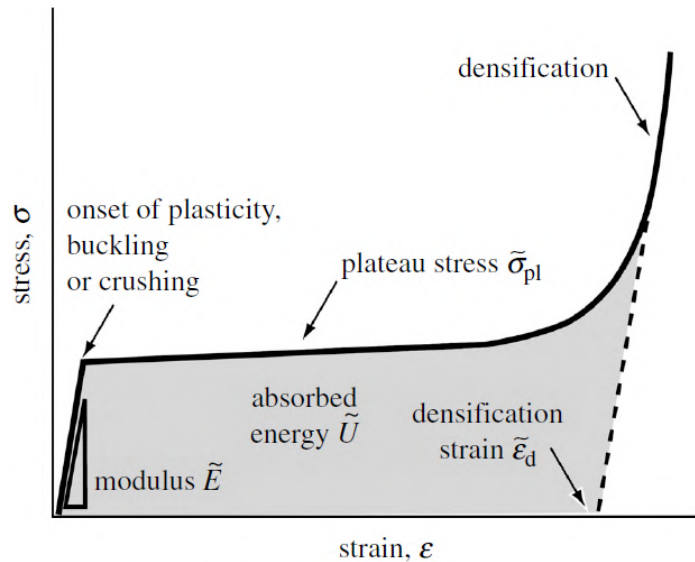


Figura 1.11: Curva tensão-deformação de um material celular (Ashby, 2006).

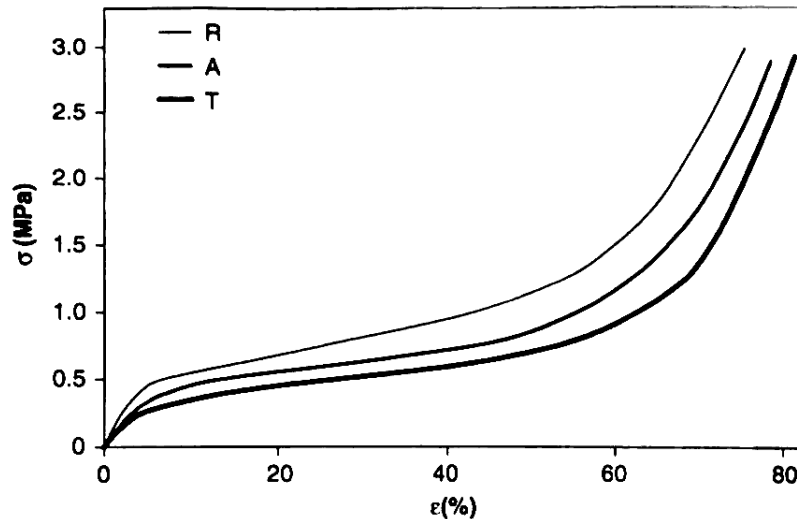


Figura 1.12: Curvas tensão-deformação da cortiça sob compressão em 3 direções: radial (R), axial (A) e tangencial (T) (Pereira, 2007).

Na primeira zona, na região linear elástica, a deformação elástica ocorre para tensões e deformações pequenas e resulta principalmente da flexão das paredes e das arestas das células. A deformação é praticamente reversível e ocorre uniformemente em toda a amostra, isto é, não há localização da deformação. O declive médio da curva nesta região é o módulo de Young (médio), podendo a tensão relacionar-se com a deformação pela Lei de Hooke. Contudo, o módulo de elasticidade depende da direção da compressão uma

vez que a cortiça apresenta um comportamento anisotrópico (Ashby, 2006; Gibson and Ashby, 1997).

Na segunda zona, a região de patamar, ao atingir-se a tensão de cedência ou de colapso, as células colapsam, por encurvadura das paredes celulares, acompanhadas de deformação permanente. Existe uma pequena catástrofe e a forma das células colapsadas é acentuadamente diferente da sua forma inicial, com as paredes dobradas e onduladas, podendo tocar-se umas nas outras, mas em geral, não fraturadas. Esta deformação não é reversível, no entanto, poderá haver alguma recuperação na descarga. A região de patamar caracteriza-se pelo aumento da deformação, até valores elevados, a uma tensão sensivelmente constante. Os mecanismos de deformação apresentam a designação habitual de encurvadura e correspondem à decomposição das forças de compressão nas paredes celulares (Ashby, 2006; Gibson and Ashby, 1997).

A última zona da curva de compressão caracteriza-se por um elevado declive. A zona de densificação considera-se para valores de deformação superiores à deformação de densificação, a partir da qual, devido ao quase total colapso das células, as paredes celulares começam a entrar em contacto, verificando-se um rápido aumento de tensão. As células que sofreram colapso por encurvadura plástica na região de patamar, são agora comprimidas adicionalmente. As paredes encurvadas começam a tocar-se progressivamente, havendo cada vez mais contactos. A rigidez vai aumentando e tenderá, no limite, para a rigidez do material das paredes celulares. No entanto, este limite não é geralmente alcançado uma vez que existem sempre espaços livres (vazios) (Ashby, 2006; Gibson and Ashby, 1997).

Efeito do ar no interior das células As células da cortiça estão cheias de gases que fica retido no seu lúmen, uma vez que não existem canais de comunicação intercelulares. Poderia pensar-se que estas bolsas de ar teriam um “efeito almofada” que contribuiria significativamente para o aumento da resistência à compressão. No entanto, alguns investigadores concluíram que para deformações normais, maiores que 70%, tal não ocorre (Rosa and Fortes, 1988b). Por exemplo, um automóvel que colide contra um muro deforma-se igualmente quer tenha as janelas abertas ou fechadas. O gás dentro das células é normalmente tratado como um gás perfeito, isto é, segundo a equação 1.1, pelo que o produto da pressão pelo volume deve ser constante se a temperatura se mantiver constante durante a compressão. Considerando uma pressão inicial de 0.1 MPa (em equilíbrio com a pressão atmosférica), se o volume se reduzir para metade (deformação = 50%), o valor da pressão dobra para 0.2 MPa. Contudo, este valor é muito pequeno comparado com a tensão necessária para deformar as paredes (1.5MPa para uma deformação de 50%). Deste modo, o efeito torna-se importante apenas para extensões superiores e o seu contributo para a resistência à compressão é apreciável (Pereira, 2015).

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

A recuperação dimensional e relaxamento da tensão A recuperação completa das dimensões após a remoção da tensão de compressão só se verifica em materiais totalmente elásticos. Na cortiça a reversibilidade dimensional não é totalmente dependente da componente viscosa da deformação. A cortiça apenas se aproxima a um comportamento elástico mas na verdade é um material viscoelástico (Mano, 2002).

No entanto, a deformação permanente da cortiça é muito pequena na região elástica e maior apenas para deformações acima da cedência. Grande parte da recuperação das dimensões é instantânea. Este processo de recuperação dimensional é acelerado pela temperatura (Pereira, 2007). Quando a cortiça é comprimida até uma certa deformação e esta deformação é mantida, verifica-se que existe um relaxamento da tensão ao longo do tempo, isto é, a tensão necessária para manter a deformação constante diminui com o tempo (Rosa and Fortes, 1988b).

Propriedades físicas e químicas e as suas influências

À semelhança dos fluidos reoessantes, também os materiais celulares exibem diferentes comportamentos conforme a alteração de parâmetros físicos e químicos. Assim, nos seguintes tópicos são abordados alguns fatores importantes que modificam o comportamento da cortiça, reforçando também algumas das suas melhores características, tais como a densidade, isolamento térmico, boa retardação de fogo, entre outras.

Densidade A densidade dos materiais celulares define-se como a fração entre densidade do sólido celular (ρ^*) e a densidade do sólido (ρ_s). Esta fração denomina-se, geralmente, por densidade relativa ou gravidade específica, e pode ser também expressa como fração volúmica do sólido. A densidade relativa de um material celular relaciona-se com a porosidade (p) através da Equação 1.2. A densidade da cortiça seca ao ar (densidade do sólido celular) é aproximadamente 150 a 160 kg/m³, tendo em conta que uma gama de valores mais ampla pode ser encontrada na natureza, dependendo de vários fatores. A densidade do sólido corresponde à densidade das paredes celulares, cujo valor é de 1250 kg/m³. Como a densidade da parede celular varia muito pouco, as diferenças de densidade derivam das suas características estruturais como o tamanho da célula, o enrugamento da parede celular, a extensão da porosidade e ainda descontinuidades e inclusões (Pereira, 2015).

$$\rho^*/\rho_s = 1 - p \quad (1.2)$$

O efeito do enrugamento das paredes laterais do prisma das células da cortiça varia conforme o parâmetro de ondulação. Isto é, o parâmetro de ondulação corresponde ao quociente entre o comprimento da parede corrugada e o comprimento da parede se esta for endireitada, pelo que quanto mais corrugadas forem as células, maior será a densidade. Existe a possibilidade de se realizarem tratamentos térmicos ou fervura em água com o objetivo de endireitar as paredes celulares, o que irá resultar numa diminuição da densidade da cortiça. Em oposição, os tratamentos que aumentam a ondulação celular permitem a criação de rolhas mais densas, como é o exemplo da compressão de uma rolha no gargalo de uma garrafa (Pereira, 2015).

Os canais lenticulares são estruturas que atravessam o tecido de suberina e permitem trocas gasosas entre a atmosfera e os tecidos vivos da árvore. Por norma, estes canais contêm um material de preenchimento e são delimitados por células mais espessas. Posto isto, a porosidade resultante dos canais lenticulares depende da quantidade e do tamanho destes. Quantos mais existirem e maiores forem, mais elevados serão os valores da densidade.

Flutuabilidade A cortiça é utilizada há milhares de anos como dispositivo de flutuação, quer na construção de boias de pesca, quer como flutuadores aplicados na construção de naus e caravelas na altura dos Descobrimentos (Mateus and Carvalho, 2015).

A flutuabilidade da cortiça deriva da sua baixa densidade e do facto de as suas células estarem fechadas e sem ligações abertas entre si ao nível do micrómetro. Note-se ainda que a difusão da água na cortiça é muito pequena, sendo que o seu coeficiente está estipulado entre $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Fonseca et al., 2013), $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a 20°C (Rosa and Fortes, 1993) e $7 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ a 20°C (Pereira, 2015).

Isolamento térmico As características estruturais da cortiça tornam a sua taxa de transferência de calor muito baixa, derivado da sua reduzida fração sólida e do gás contido nas suas células ter baixa condutividade térmica. Como referido anteriormente, no parágrafo 1.4.3, a microscópica dimensão das células e a sua natureza fechada elimina a possibilidade de existir convecção. À medida que a absorção e reflexão são repetidas nas inúmeras paredes celulares da cortiça, a importância do mecanismo da radiação tende a diminuir. Assim, esta tem uma muito baixa condutividade térmica, mesmo numa grande escala de temperaturas (Pereira, 2015).

Retardação de fogo A cortiça apresenta células mais pequenas, mas uma densidade mais elevada quando comparada com espumas isolantes sintéticas, sendo possível comparar as propriedades térmicas de ambos os materiais. As paredes celulares da cortiça apresentam uma composição química que lhe confere uma estabilidade térmica notável quando em comparação com polímeros sintéticos, como o poliestireno e o poliuretano, que se degradam e fundem a temperaturas mais baixas. Os responsáveis por estes comportamentos são a suberina, devido à sua estabilidade térmica e o baixo teor de polissacarídeos, que favorecem um melhor desempenho a altas temperaturas. Os autores de (Şen et al., 2012) constataram que a 350°C a estrutura celular da cortiça se mantém, no entanto são apresentadas células expandidas com paredes mais finas. Mais ainda, ficou comprovado que mesmo a temperaturas tão elevadas como 2000°C , a estrutura celular da cortiça se mantém, permitindo que esta seja empregue como camadas isolantes num caso de incêndio (Pereira, 2015).

Impermeabilidade A cortiça é impermeável a líquidos e praticamente impermeável a gases, devido à suberina e aos ceróides existentes na sua composição química, sendo assim muito utilizada para fins de vedação. Esta peculiar resistência à humidade é um dos principais fatores do envelhecimento da cortiça sem grande deterioramento.

A permeabilidade da cortiça ao hélio e outros gases não condensáveis foi estudada utilizando uma quantidade apreciável de amostras sem heterogeneidades macroscópicas (Pereira, 2015). Os resultados dos coeficientes de permeabilidade foram baixos, no entanto divergiram em três ordens de magnitude. A fervura em água é um pré-tratamento aplicado a todas as pranchas de cortiça crua que são submetidas para produção de rolha e concluiu-se que após este tratamento ser aplicado, a permeabilidade se torna inferior à que existia inicialmente. Aquando da permeação do oxigénio através da cortiça fervida, os resultados demonstraram que o pico de permeabilidade era cerca de 5 vezes inferior ao valor de pico da cortiça crua (Lequin et al., 2012).

Os autores de (Brazinha et al., 2013) estabeleceram o mecanismo de permeabilidade de gases como processos de transporte entre as células através dos pequenos canais de

plasmodesmos, sendo estes um tipo de interligação entre membranas de células vizinhas vegetais. No entanto, outros investigadores consideraram que o que limitava o transporte do oxigénio é a sua difusão nas paredes celulares (Lagorce-Tachon et al., 2014).

Por outro lado, a permeação de vapores e líquidos através da cortiça difere da permeação de gases não condensáveis. Os autores de (Fonseca et al., 2013) realizaram estudos com etanol e vapores de água, onde concluíram que estas espécies realizam a permeabilidade não só pelos canais dos plasmodesmos, mas também através das paredes de cortiça por difusão e sorção (ação que ocorre quando existe simultaneamente absorção e adsorção). Depreenderam ainda que a permeação global da água foi maior que a de etanol em aproximadamente 4 vezes enquanto vapor e 14 vezes superior na sua fase líquida. Adicionalmente, notou-se que a impermeabilidade da cortiça diminui irreversivelmente após a exposição a água líquida ou etanol, o que justifica a menor permeabilidade da cortiça fervida em água comparativamente a cortiça crua.

Extração e produção

De acordo com a APCOR, a Associação Portuguesa da Cortiça, o ciclo de vida da cortiça, como matéria-prima, inicia-se com a extração da casca dos sobreiros. Este processo denomina-se de descortiçamento e ocorre durante a fase mais ativa do crescimento da cortiça, de meados de maio ou inícios de junho a meados ou fim de agosto (APCOR, 2018a; S.A., 2020).

São indispensáveis 25 anos para um sobreiro começar a produzir cortiça de forma rentável. O perímetro da circunferência de cada tronco deve ser de cerca de 70 cm quando medido a 1,3 metros do solo. A partir desse momento, a sua exploração durará em média cento e cinquenta anos. Aquando do primeiro descortiçamento, a chamada desbóia, adquire-se uma cortiça com um arranjo bastante assimétrico e com uma elevada dureza, o que complexifica a utilização da cortiça. Esta cortiça virgem será empregue em diferentes produtos que não as rolhas, dado que não demonstra a excelência exigida a esse fim (APCOR, 2018a; S.A., 2020).

Nove anos volvidos, do segundo descortiçamento, resulta um material com uma estrutura mais estável, menos duro, mas ainda inadequado para a produção de rolhas. Apelida-se de cortiça secundária. Tanto a cortiça virgem, como a secundária são apropriadas para a concepção de pavimentos ou isolamentos. Somente no terceiro descortiçamento, e nos subsequentes, é que se atinge uma cortiça com as características necessárias para a produção de rolhas de qualidade, visto que já apresenta uma configuração regular com costas e barrigas planas. Esta cortiça denomina-se de cortiça amadia ou de reprodução. Após este momento, o sobreiro providenciará, a cada nove anos, aproximadamente, cortiça com adequada qualidade durante cento e cinquenta anos, resultando, sensivelmente, em quinze descortiçamentos durante o seu ciclo de vida (APCOR, 2018a; S.A., 2020).

O descortiçamento do sobreiro é um procedimento antiquíssimo que só deve ser realizado por mestres, denominados descortiçadores. O correto descortiçamento é efetuado em seis etapas (APCOR, 2018a):

1. **Abrir:** golpeia-se a cortiça verticalmente, selecionando a fissura mais acentuada do enguiado. Simultaneamente, gira-se o gume do machado para desassociar a prancha do entrecasco.

2. **Separar:** separa-se a prancha com inserção do fio do machado entre a barriga da prancha e o entrecasco. Seguidamente, efectua-se um movimento de torção do machado entre o tronco e a cortiça que se pretende desprender.
3. **Traçar:** através de um corte horizontal demarca-se a extensão da prancha de cortiça a remover e aquela que fica na árvore.
4. **Extraír:** a prancha é meticulosamente removida do sobreiro para não se fraturar. O valor comercial da prancha aumenta com o seu tamanho.
5. **Descalçar:** depois da remoção das pranchas, permanecem aderentes alguns resíduos de cortiça próximos da base do tronco. Para remover os potenciais parasitas que se encontrem nos calços do sobreiro, o descortizador confere um determinado número de pancadas com o olho do machado.
6. **Marcação:** por fim, marca-se a árvore, utilizando o último número do ano em que ocorreu a extração.

Posterior ao descortiçamento, as pranchas de cortiça necessitam de passar por um período de repouso. Assim, as mesmas são empilhadas. As pranchas devem ser colocadas sobre matérias-primas que não corrompam a cortiça e que impeçam o seu contacto com o chão, sendo que a madeira é categoricamente impedida por poder propagar fungos. No decorrer de este período de descanso dá-se o amadurecimento do material e a cortiça consolida-se. Este período não deve ser nunca menor que seis meses (APCOR, 2018a).

Relativamente à produção, ou percurso industrial, destacam-se duas aplicações principais: rolhas de cortiça ou materiais de construção, decoração e design (APCOR, 2018a).

No que às rolhas de cortiça diz respeito, a cortiça, inicialmente em forma de prancha, passa por uma gama variada de procedimentos que se diferenciam quanto ao género de rolha que se tenciona fabricar. As rolhas de cortiça natural são produzidas por brocagem a partir de uma prancha singular de cortiça, ao passo que as rolhas técnicas são fabricadas com base numa estrutura formada por aglomerado de grânulos de cortiça (APCOR, 2018a).

Por outro lado, a cortiça oriunda dos descortiçamentos preliminares, das podas e limpeza dos sobreiros, assim como a cortiça que não é empregue no fabrico de rolhas de cortiça, é utilizada na manufatura de produtos destinados à construção civil e outras indústrias, como por exemplo a indústria do vestuário e calçado e a indústria desportiva. Neste âmbito, os dois produtos dominantes são os aglomerados compostos e aglomerados puro expandido (APCOR, 2018a).

Importância Económica

O sobreiro é uma árvore oriunda da Bacia do Mediterrâneo, como já tinha sido referido no subcapítulo 1.4.3, o que torna Portugal o perfeito *habitat* para a sua espécie, sendo notável a sua presença por praticamente todo o território nacional em montados de sobreiro. Montados de sobreiro, ou apenas montados, é a denominação conferida a plantações de sobreiros aglomerados, dado que não se encontram colocados de forma dispersa, por norma. Portugal, apesar da sua pequena área, comparativamente a outros países, detém a maior área do mundo de montado de sobreiro, correspondendo a mais de 730 mil hectares (34% da totalidade). Tal área equivale a 22.5% de toda a área florestal nacional, sendo

o Alentejo a região com maior afluência de montado. São ainda produzidas 100 mil toneladas de cortiça em Portugal, o que corresponde praticamente a 50% da cortiça produzida em todo o mundo, como se pode verificar na Figura 1.13, seguido de Espanha com sensivelmente 31% (Amorim, 2021b; APCOR, 2018f).

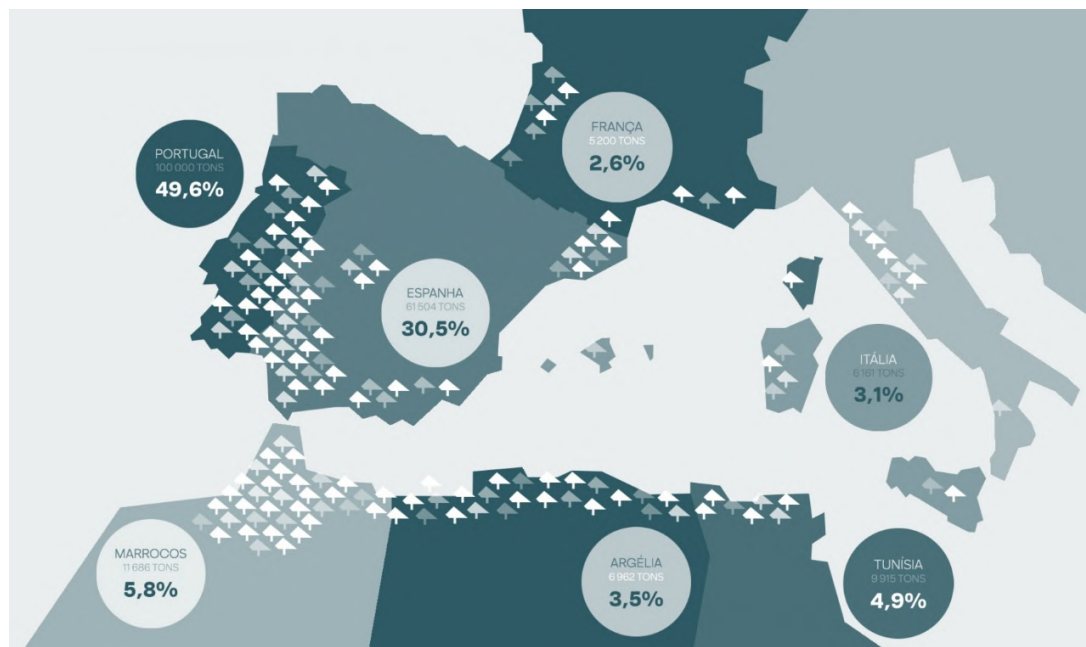


Figura 1.13: Produção mundial de cortiça (Amorim, 2021b).

Para além da produção e transformação de cortiça nacional, Portugal importa também cortiça, com o objetivo de a transformar nas indústrias nacionais para posteriormente a exportar. Como tal, as exportações portuguesas de cortiça representam cerca de 2% das exportações de bens portugueses e 1.2% das exportações totais, gerando um saldo de balança comercial de 815 milhões de euros (APCOR, 2018f).

Em 2016 verificou-se que a cortiça representou, ainda, 16.6% do volume de negócios das indústrias dos Setores da Madeira, da Cortiça e do Papel, 10.9% do número de empresas e 12.4% de pessoas ao serviço. Em 2014, destacou-se ainda mais no parâmetro das exportações, em virtude de assumir 70% do volume de negócios e 65% do número de pessoas ao serviço (APCOR, 2018f).

O principal fim corticeiro é a produção de rolhas de cortiça para a indústria vinícola, correspondendo a 73% da produção total, no entanto, a utilização de cortiça para materiais de construção e decoração têm obtido cada vez mais interesse. Como consequência, a produção de cortiça para estes fins tem vindo a aumentar, chegando a atingir um quarto da produção nacional (APCOR, 2018f).

Motivação e Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

Numa altura em que a sustentabilidade se apresenta como um dos desafios da sociedade, de modo a garantir a preservação do planeta Terra, a utilização e investigação de materiais renováveis, recicláveis e reutilizáveis torna-se uma prioridade. Quando estes materiais são de origem natural, o interesse é ainda maior, como é o caso da cortiça, que se

apresenta, assim, como uma excelente alternativa para reduzir a dependência de produtos não renováveis. Esta dissertação vai ao encontro disso e no que à escolha de materiais diz respeito, a cortiça é a opção mais viável e óbvia devido a todas as suas características e vantagens.

O sobreiro desempenha um papel fundamental no combate às mudanças climáticas já que para além de produzir oxigénio através da fotossíntese, ao regenerar a casca para a sua própria proteção, a sua estrutura celular permite uma maior fixação de CO₂, como consequência direta. Estima-se que cada montado pode fixar, anualmente, cerca de 6 toneladas de CO₂ por hectare, o que corresponde a mais de 4 milhões de toneladas de CO₂ por ano no caso de Portugal. É possível então concluir que os montados de sobreiro do Mediterrâneo (2.1 milhões de hectares) retêm sensivelmente 14 milhões de toneladas de CO₂ anualmente (Gil, 2014).

Além da sequestração de CO₂, a cortiça possui uma estreita relação com a manutenção da biodiversidade. Os montados de sobreiro albergam mais de 200 espécies de animais e mais de 135 espécies de plantas por km² (APCOR, 2018c,d). Tudo isto, coloca o montado do sobreiro como um dos 35 ecossistemas mais importantes do mundo para a preservação da biodiversidade, a par da Amazónia e da savana africana (APCOR, 2018b). Consequente, o sobreiro foi considerado património nacional em 2011 pela Assembleia da República, sendo protegido desde então e o seu abate proibido (APCOR, 2018e).

A aplicação de cortiça nesta dissertação vai ao encontro de 4 dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, que se encontram descritos de seguida e representados na Figura 1.14.

- **Objetivo 9 - Indústria, inovação e infraestruturas:** Através da substituição de materiais não renováveis por cortiça, promove-se uma industrialização sustentável com maior eficiência no uso de recursos limpos e ambientalmente corretos, fortalecendo-se também a investigação científica e a inovação quer dos recursos, quer das capacidades tecnológicas (Amorim, 2021a; Nations, 2022).
- **Objetivo 12 - Produção e consumo sustentáveis:** O uso eficiente da cortiça enquanto recurso natural reduz substancialmente a geração de resíduos por meio da reciclagem e reutilização, garante esforços para proteger e salvaguardar o património cultural e natural e para integrar os valores dos ecossistemas e da biodiversidade, além de uma gestão sustentável (Amorim, 2021a; Nations, 2022).
- **Objetivo 13 - Ação Climática:** Como referido anteriormente, o sobreiro tem a capacidade de sequestrar CO₂, fazendo com que o uso da cortiça crie uma neutralidade carbónica, reduza o impacto ambiental e reforce a capacidade de mitigação de riscos relacionados com o clima (Amorim, 2021a; Nations, 2022).
- **Objetivo 15 - Proteger a vida terrestre:** Assegurar a conservação e uso sustentável do montado enquanto ecossistema é também agir em conformidade com a redução de degradação de habitats naturais, travar a perda de biodiversidade e proteger as diversas espécies nele existentes (Amorim, 2021a; Nations, 2022).

Estudos desenvolvidos

Desde o início do século XXI, tem-se assistido a uma crescente preocupação com a economia de recursos, o que conduziu a uma maior procura por materiais naturais e recicláveis.



Figura 1.14: Objetivos de Desenvolvimento Sustentável abrangidos nesta dissertação (Nations, 2022).

A cortiça, sendo um material de elevada durabilidade que cumpre os requisitos referidos anteriormente, tem sido utilizada em diversas aplicações ao longo dos séculos. A sua utilização no estado natural sob a forma de aglomerados é extensa, sendo o principal fim a produção de rolhas para a indústria vinícola.

Não obstante, a comunidade científica tem demonstrado especial interesse nas últimas décadas. De seguida, são apresentados alguns estudos de diversas áreas onde a cortiça foi integrada.

Em 2000, Fujiwara e outros investigadores estudaram o campo sonoro em torno de um difusor *schroeder* através da distribuição da velocidade das partículas usando pó de cortiça fino (Fujiwara et al., 2000). Os autores de (Maroto et al., 2005) utilizaram a queda de bolas de cortiça em poços profundos de minas desativadas como método para determinar o coeficiente de arrasto para esferas lisas. Em 2005 os investigadores Mukaibo, Shirado, Konyo e Maeno desenvolveram um sensor de textura emulando dedos humanos para aplicação em robôs onde utilizaram superfícies de cortiça como material de teste. Estes foram projetados para medir os três tipos de textura humana: rugosidade, maciez e atrito (Mukaibo et al., 2005). Os autores de (Zhuang et al., 2017) utilizaram compósitos de pó de cortiça expandida, que foi reestruturada através de um método de impregnação a vácuo que preenche os poros da cortiça com sílica pirogénica. Graças a esta estrutura porosa única, os materiais híbridos resultantes demonstraram ter uma excelente propriedade de isolamento térmico e, por conseguinte, serem uma potencial aplicação para materiais de núcleo de painéis de isolamento a vácuo.

Os aglomerados de cortiça são utilizados como isolantes térmicos em telhados, paredes, pavimentos e tetos em edifícios. As aplicações industriais também são inúmeras, desde isolamentos de câmaras frigoríficas e tanques de armazenamento a revestimentos de tubagens. Como a cortiça proporciona um ótimo isolamento acústico, placas de cortiça expandida são empregues em ambientes ruidosos para a absorção de som, ou para isolar sons externos e reduzir a reverberação, como salas de cinema ou salas de conferência (Pereira, 2007).

A estética tão característica da cortiça despertou ainda o interesse da indústria têxtil que, quando combinada com alguma camada interior de tecido, pode ser utilizada em bolsas, carteiras e até em alguns itens de vestuário, como saias ou casacos (Pereira, 2007).

Comunmente se ouve falar da aplicação de cortiça em naves espaciais da NASA.

Devido às condições extremas a que as naves estão sujeitas no espaço, a cortiça tem sido usada nos seus revestimentos para prevenir o risco de a nave ficar carbonizada devido às temperaturas elevadas que atinge, auxiliando ainda a reduzir os choques e cargas acústicas a que está sujeita (Amorim, 2021d; Pereira, 2007).

O setor desportivo não se deixou atrasar em termos de inovação e perder oportunidades de negócio. Desde capacetes revestidos a cortiça para amortecer os impactos (Serra et al., 2021), pranchas de surf feitas de cortiça que permitem um maior equilíbrio entre peso, flexibilidade e velocidade (Correia et al., 2022), a cortiça utilizada em relvados de campos de futebol que permitem um maior amortecimento dos impactos e, por consequência, menores lesões nos jogadores (Amorim, 2021c).

Parte II

Materiais e Métodos

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os principais tópicos relativos aos materiais e métodos utilizados. Descrevem-se não só todos os materiais e as suas características, como também os procedimentos efetuados que conduziram à obtenção das diferentes amostras. Por fim, é apresentado o *Design of Experiments* e encontram-se ainda disponibilizadas imagens SEM das diferentes amostras produzidas.

2.1 Materiais

2.1.1 Cortiça

Os grãos de cortiça utilizados na componente experimental desta dissertação foram cedidos pela Carel - Campos & Resende, Lda.[®], uma empresa com mais de 30 anos de existência, fabricante de solas e palmilhas para a indústria do calçado. Esta visa a qualidade, durabilidade e sustentabilidade dos seus produtos, preocupando-se também com a satisfação dos seus clientes. Foi utilizado apenas um tipo de cortiça, estando essa representada na Figura 2.1. O tamanho dos grãos da mesma oscila entre 0.5 e 1.0 mm de diâmetro.



Figura 2.1: Grãos de cortiça.

2.1.2 Fluido não newtoniano

O fluido não newtoniano empregue nas misturas, inicialmente fornecido pela empresa Polyanswer[®], é proveniente de estudos anteriores (Polyanswer, 2016; Serra, 2021). Esta empresa apresenta várias soluções baseadas em fluidos não newtonianos, desde o fluido dilatante no seu estado bruto, aditivado a outros materiais ou ainda como componente

de diversos polímeros. Nesta dissertação, o fluido, que pode ser observado na Figura 2.2, foi utilizado no seu estado bruto de modo a facilitar a aglomeração, por parte do ligante, com os restantes materiais.



Figura 2.2: Fluido não newtoniano à temperatura ambiente.

De maneira a confirmar a sua funcionalidade e a alteração de viscosidade em função da temperatura, o produto foi testado no viscosímetro digital SNB-2-H da Thermo Scientific que se encontra disponível no TEMA. Este aparelho, assim como o nome indica, permite medir a viscosidade de fluídos através da rotação de um objeto mergulhado no fluido que se encontra num modo estacionário. O movimento criado pela rotação desse objeto cria um arrasto entre o fluido e a superfície, sendo essa a medida da viscosidade.

Deste modo, a viscosidade foi medida a três temperaturas diferentes. Primeiramente à temperatura ambiente, 20°C, depois a 50°C e, por último, a 80°C. Inicialmente o fluido apresentou valores aproximados a 95000 mPa·s. Após o primeiro aumento de temperatura, o valor da viscosidade diminuiu para 70850 mPa·s e por fim, a 80°C, a viscosidade apresentou-se próxima dos 50500 mPa·s. Estes valores podem ser observados na Figura 2.3, confirmando-se que o aumento de temperatura leva a uma diminuição da viscosidade presente no fluido reoessante, tal como esperado.

2.1.3 Flexpur 280A

De modo a que as misturas finais, constituídas por cortiça e STF, não sofressem o risco de se desintegrarem, houve a necessidade de adicionar um aglutinante. Esse ligante foi fornecido pela empresa Flexpur[®], empresa esta que se dedica à produção de sistemas de poliuretano para diversas aplicações (Flexpur, 2013). Nos últimos anos e com a crescente necessidade por parte da indústria corticeira, a empresa especializou-se na produção de aglutinantes de poliuretano para aglomerados de cortiça. Assim, o produto fornecido foi o Flexpur 280A. Este é designado como um pré-polímero de poliuretano resultante da reação entre polióis e diisocianato de tolueno e apresenta-se como um líquido transparente, incolor ou ligeiramente amarelado e sem materiais em suspensão, como pode ser observado na Figura 2.4.

A sua reatividade é adequada a processos mais rápidos tais como a moldação, processo esse que é realizado na componente prática desta dissertação. Como referido anteriormente na subsecção 1.4.1, a temperatura do produto influencia significativamente a sua



Figura 2.3: Viscosidade do produto Flexpur 280A: à esquerda à temperatura ambiente; ao centro a 50°C; à direita a 80°C.

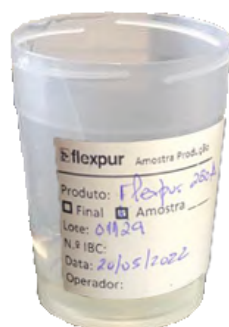


Figura 2.4: Recipiente do ligante 280A.

viscosidade pelo que, no momento da utilização, esta se deve enquadrar entre os 120°C e os 140°C. Outras informações relativas ao Flexpur 280A estão disponíveis na sua ficha técnica que se encontra presente na secção de anexos A.

2.2 Produção de amostras

2.2.1 Misturas

A produção de misturas foi obtida em três simples passos. O processo inicia-se pela pesagem de todos os materiais necessários para a mistura final, sendo eles a cortiça, o fluido não newtoniano, a cola e uma pequena percentagem de água. Para tal foi utilizada uma balança digital presente no departamento, que se pode observar na Figura 2.5. Esta apresenta um erro de ± 0.001 g, como indicado no próprio equipamento.



Figura 2.5: Balança digital.

Seguidamente, procede-se ao aumento da temperatura do STF através do seu aquecimento num microondas durante apenas uns segundos, de maneira a passar a um estado mais líquido, assim como se pode observar na Figura 2.6. Deste modo facilita-se a sua envolvimento com os restantes materiais e garante-se uma mistura final mais homogénea. O intervalo de tempo cujo fluido é colocado no microondas varia conforme a quantidade de fluido necessária para a mistura, sendo que o processo ideal seria observar o material e retirá-lo assim que estivesse no estado pretendido.



Figura 2.6: Fluido não newtoniano em estado líquido, após aquecimento.

Posto isto, coloca-se a água, o fluido não newtoniano e por fim, a cola, no recipiente onde se encontra a cortiça. Através de uma vara de bateadeira colocada no orifício de um berbequim, mexeram-se todos os materiais até se obter um composto que fosse o mais uniforme possível.

2.2.2 Moldação

Já com as misturas prontas, falta ainda o passo final e fulcral de lhes dar forma. Para isso, foi criado um molde que daria à mistura o formato de um paralelepípedo com 50 milímetros de altura, 100 milímetros de largura e 150 milímetros de comprimento. A mistura foi então colocada no molde que se encontra representado na Figura 2.7 e seguidamente foi prensada com o auxílio de uma prensa manual existente no Departamento de Engenharia Mecânica. Com o intuito de que o volume da mistura não se alterasse durante o restante do procedimento, o molde foi projetado de maneira a que existissem duas cavilhas no cimo da tampa do molde, fazendo com que esta não subisse e o volume final fosse o pretendido.



Figura 2.7: Molde utilizado: à esquerda aberto; à direita com tampa e cavilhas.

Dado o passo anterior como concluído, o molde foi colocado no forno (Figura 2.8) a 120°C durante duas horas. De seguida, foi retirado o molde do forno e só se extraiu a mistura do molde quando esta se encontrava à temperatura ambiente (Figura 2.9). Por fim, a mistura foi cortada em 6 cubos idênticos com medidas de $50 \times 50 \times 50$ milímetros, sendo que a área de impacto passa a ser 50×50 , isto é, 2500 mm^2 . Todos os testes realizados no âmbito desta dissertação, discutidos na secção 3.1, foram realizados utilizando estas amostras de dimensão mais reduzida.

2.3 DoE - Design of Experiments

O *Design of experiments* (DOE), em português design experimental, é um método sistemático e eficiente que permite estudar a correlação entre os diversos fatores de um estudo e as principais respostas adquiridas. Deste modo, e nesta dissertação em particular, foi elaborado um *Design of experiments* com o objetivo de avaliar a variação de parâmetros entre misturas a serem produzidas e de que modo a quantidade percentual de STF, e por consequência de cortiça, influencia os resultados. Como tal, e após a obtenção de respostas, os diferentes gráficos e valores podem ser comparados e analisados, com o objetivo de encontrar a mistura mais eficiente para a absorção de impactos.



Figura 2.8: Forno utilizado.



Figura 2.9: Amostra após extração do molde.

Relativamente aos materiais, as únicas variáveis sujeitas a alterações foram a percentagem de STF e de cortiça (consequentemente), sendo que as quantidades de ligante, 10%, e de água, 5%, se mantiveram constantes em todas as amostras. Desta forma, a quantidade de fluido não newtoniano variou de 0% a 30%, com aumentos graduais de 10% entre cada mistura. Em contrapartida, à medida que se aumenta a percentagem de fluido não newtoniano, a quantidade percentual de cortiça diminui proporcionalmente. Assim, a quantidade de cortiça variou entre 85% e 55% da massa total do composto.

Nesta dissertação a variação da densidade das amostras não é objeto de avaliação pelo que todas as amostras foram projetadas para ter uma densidade final constante de aproximadamente 240 kg/m^3 . Em seguida, na Tabela 2.1, podem ser encontradas, de forma explícita, as quantidades percentuais dos materiais presentes em cada amostra.

Tabela 2.1: *Design of experiments* para a preparação dos compósitos de cortiça e STF.

% STF	% Cork	% Binder	% Water	Density (kg/m^3)
0	85	10	5	240
10	75	10	5	240
20	65	10	5	240
30	55	10	5	240

2.4 EDS e imagens SEM

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia, também conhecida como EDS ou EDX, é uma técnica analítica que permite a caracterização química e análise elementar de materiais. Neste processo, a amostra é excitada por um feixe de elétrons que fornece energia suficiente para se ejetarem elétrons da camada central da amostra, causando uma emissão de raios X. Estes raios característicos possuem diferentes energias, pelo que fornecem picos em distintas posições no espectro. Assim, estes raios são detetados e medidos, permitindo identificar os elementos presentes na amostra. Este processo tem várias vantagens tais como não ser destrutivo na grande maioria dos casos, requerer uma pequena quantidade da amostra, tal como um esforço e tempo mínimo de preparação da mesma, sendo ainda capaz de rapidamente fornecer análises completas de amostras complexas. Como resultado, obtêm-se gráficos de energia com a composição elementar e ainda imagens SEM da amostra, sendo SEM o acrónimo de *Scanning Electron Microscope*, isto é, microscopia electrónica de varrimento (Vernon-Parry, 2000).

Assim, através de um microscópio electrónico de varrimento disponível no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) da Universidade de Aveiro, foi possível realizar análises microscópicas às diferentes amostras produzidas. Na Figura 2.10 exibem-se fotos de um cubo de cada amostra, antes de serem submetidas aos testes de impacto e quasi-estáticos. Destes foi retirada uma pequena porção para ser posteriormente analisada. Assim, na Figura 2.11 encontra-se uma tabela onde estão representadas as diferentes imagens SEM das amostras. Nas colunas é possível observar a % de STF de cada amostra, nomeadamente 0, 10, 20 e 30%. Nas linhas encontram-se as diferentes ampliações utilizadas, respetivamente 20, 60, 180 e 300. Note-se ainda que para a amostra de 30% não foram obtidas imagens com aproximação de 20, estando também assinalado Figura 2.11.



Figura 2.10: Exemplos de cubos de densidade 240 kg/m^3 com diferentes percentagens de STF.

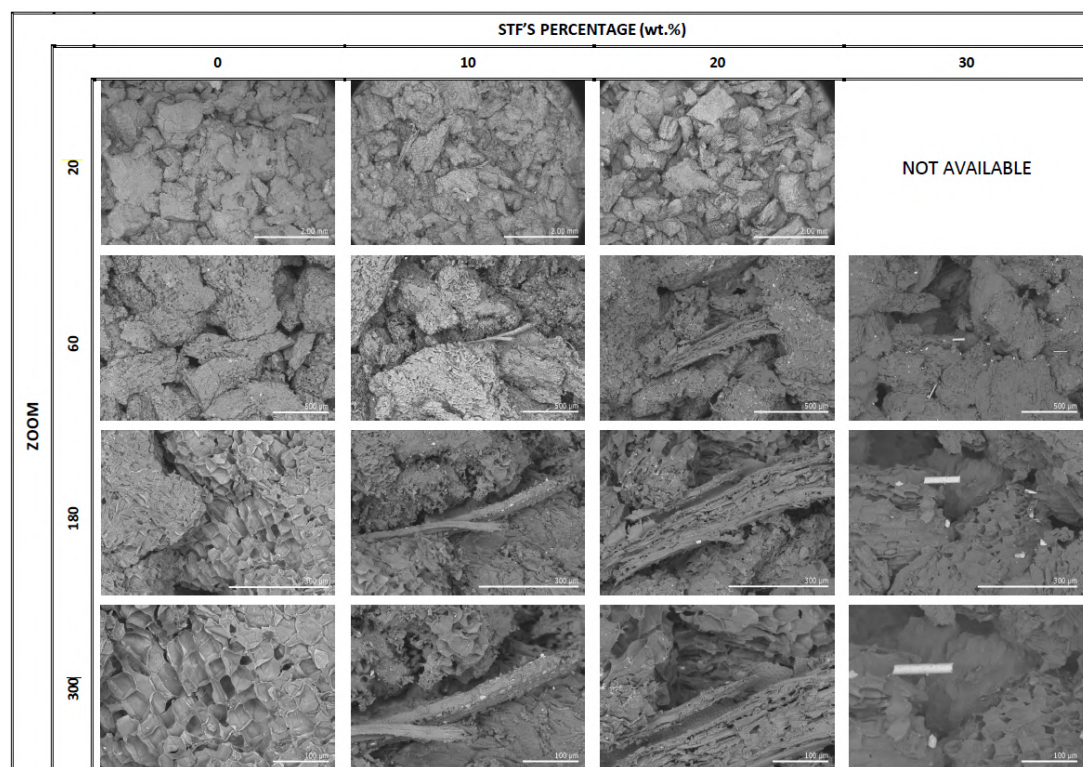


Figura 2.11: Imagens SEM das diferentes amostras, com ampliações de 20, 60, 180 e 300.

Capítulo 3

Ensaaios Mecânicos

Neste capítulo são apresentados os principais tópicos relativamente aos ensaios experimentais. Descrevem-se todos os procedimentos efetuados que levam à aquisição de resultados.

3.1 Testes realizados

A capacidade de absorção de energia e impactos são as características fundamentais dos equipamentos de proteção corporal. Neste sentido, torna-se essencial a realização de estudos e de ensaios que analisem, com rigor, quais as reações das amostras. As reações principais que se pretendem analisar são as tensões suportadas pelas amostras, as deformações que as mesmas atingem e o facto de as amostras serem capazes de suportar, ou não, impacto (ou múltiplos impactos). Com estes objetivos em mente, foram realizados testes de impacto (dinâmicos) e posteriormente, testes quasi-estáticos, com o objetivo de obter informações complementares e promover uma caracterização mecânica mais rigorosa das amostras.

3.1.1 Testes de impacto

Os testes de impacto de queda são, teoricamente, o tipo de teste mais adequado para avaliar quer as propriedades dos materiais constituintes das amostras, bem como o seu comportamento. O equipamento utilizado, para a realização dos testes, foi uma torre de queda disponível no laboratório de ensaios mecânicos do DEM. Os dados dos ensaios são obtidos através de um *encoder*, que mede os valores do deslocamento, e de uma célula de carga, que regista a força exercida nas amostras. Através destes dados é possível obter a curva de tensão-deformação da amostra e determinar o seu comportamento para os níveis de energia de impacto desejados.

Na Figura 3.1 encontra-se representado o impactor de aço de construção ao carbono, a célula de carga e a haste cilíndrica, cujo conjunto perfaz uma massa total de 20 kg. As amostras foram colocadas no centro da base de metal e garante-se que toda a energia é transmitida para a amostra, dado que a área da superfície atingida é menor que a área do impactador, cujo lado do quadrado é de 130 mm.

Com o objetivo de se atingir uma energia na ordem dos 100 Joules (J), a haste vertical foi colocada a uma distância de 510 mm da amostra. Assim que a haste é solta, ela cai livremente no sentido vertical até atingir a amostra. Durante a queda o *encoder* regista

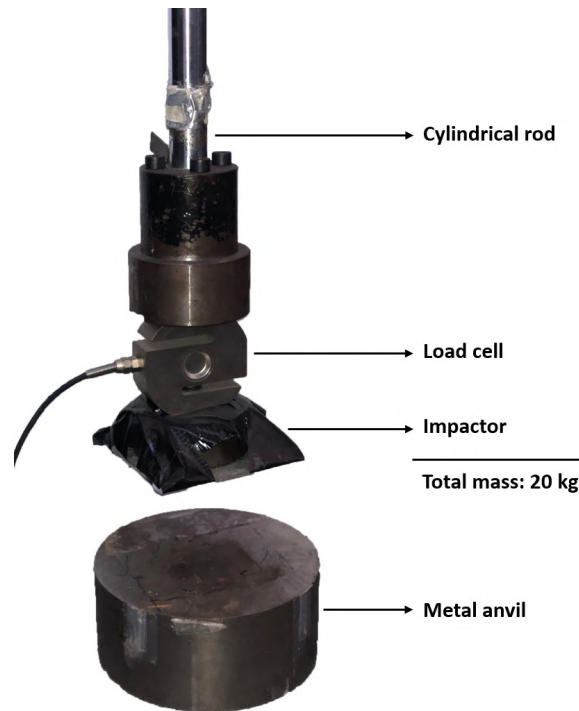


Figura 3.1: Torre de queda.

o deslocamento do sistema e aquando do impacto, a célula de carga mede a força do impacto. Ambos os dispositivos transformam as medidas num sinal elétrico de saída que são lidos pelo software NI Measurement & Automation Explorer, também conhecido como NI MAX, que posteriormente devolve os valores nas unidades de medida convencionais. Para se consolidarem os resultados obtidos, e de modo a tentar anular os erros aleatórios, foram efetuados os testes em dois cubos de cada amostra.

No momento de impacto existem algumas vibrações que causam ruído nos valores de saída fornecidos pela célula de carga. De maneira a se obterem gráficos mais limpos e com menores interferências, foi aplicado um filtro *Butterworth* nos dados brutos no Excel[®]. Assim, aplicou-se um corte de 100Hz, tal como sugerido pelo autor de um estudo anterior realizado na mesma torre de queda (Serra, 2021).

3.1.2 Testes quasi-estáticos

Os testes quasi-estáticos, ou ensaios mecânicos de compressão, consistem na aplicação uniaxial de uma carga compressiva num corpo de prova. Os resultados obtidos consistem na relação entre a deformação linear, obtida em função da distância entre as placas que comprimem o corpo, e a carga de compressão que é aplicada em cada instante. Este género de ensaios serve para observar o comportamento de materiais frágeis, principalmente quanto ao limite da resistência à compressão em transversão de duas direções que ocorre durante o ensaio. Assim como nos testes de impacto de queda, foram utilizados dois cubos de cada amostra para se realizarem os ensaios e assim obter resultados mais consolidados.

Os testes foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu

AGS-X 10 kN, que pode ser observada na Figura 3.2, onde se encontra também já uma amostra na posição inicial para se começarem os testes. As amostras foram cuidadosamente colocadas no centro da placa inferior e após se ajustar a altura da placa superior à respectiva amostra, procedeu-se à sua compressão com uma reduzida taxa de deformação de 10 mm/min. Os dados fornecidos pelo sistema foram curvas de força-deslocamento que permitiram calcular a densidade energética e as curvas tensão-deformação das amostras.

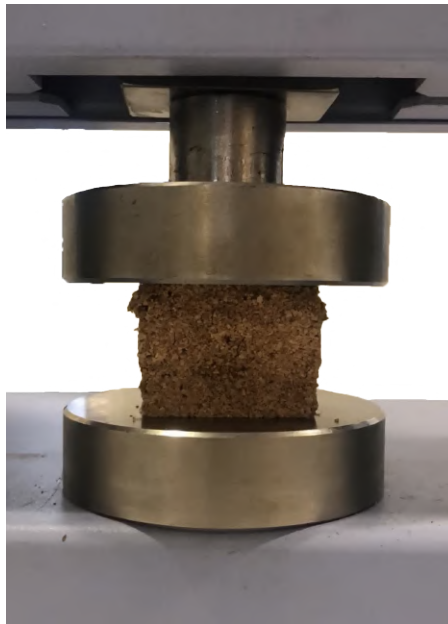


Figura 3.2: Posição inicial da amostra na máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu AG 10 kN.

Parte III

Resultados e Discussão

Capítulo 4

Discussão

Neste capítulo é realizada uma análise e posterior discussão dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados.

4.1 Testes de impacto

De uma maneira geral, os ensaios mecânicos de impacto fornecem os dados do deslocamento, isto é, da posição do impactor, e da aceleração em função do tempo. Deste modo, a Figura 4.1 demonstra essas duas saídas de um conjunto típico de dados para um ensaio mecânico de impactos de queda.

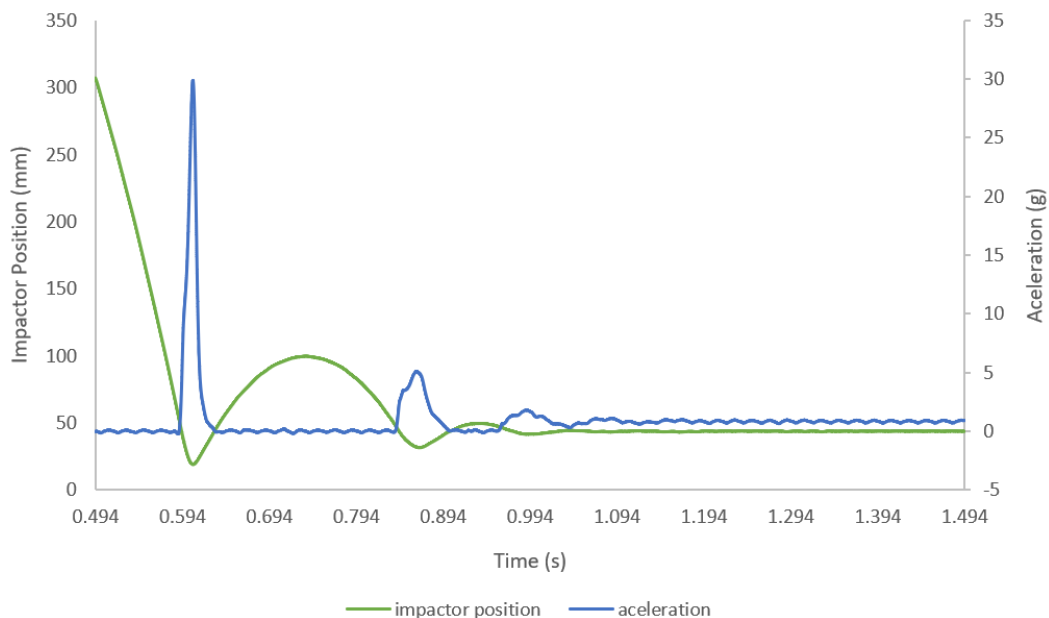


Figura 4.1: Gráfico demonstrativo do conjunto de dados fornecido após um testes de impacto.

Na realização dos testes, tal como referido anteriormente, foram utilizados dois cubos de cada amostra de maneira a se obterem resultados mais consolidados. Na Tabela 4.1 é possível observarem-se as várias designações dos cubos na primeira coluna, de modo

que o primeiro algarismo corresponde à percentagem de STF da respetiva amostra, e o segundo algarismo coincide com o primeiro ou segundo cubo da amostra. Por exemplo, na amostra com 10% de STF, o primeiro e segundo cubo teriam, respetivamente, as denominações 10_1 e 10_2. O mesmo se sucede para as restantes amostras.

Adicionalmente, encontra-se a informação relativa à massa total dos cubos, a massa de STF presente em cada cubo, a força correspondente aos dois primeiros picos de impacto, o tempo decorrido entre os mesmos e a razão entre o segundo e o primeiro pico. Este último fator é bastante significativo dado que reflete a quantidade de energia que foi dissipada no impacto. Foram acrescidos ainda os valores máximos da tensão, deformação e aceleração correspondentes a cada ensaio.

Tabela 4.1: Dados relativos aos testes de impacto efetuados nas amostras.

Sample	Total mass (g)	STF mass (g)	Peak 1 (N)	Peak 1 duration (ms)	Peak 2 (N)	Peak 2 duration (ms)	Peak 2 / Peak 1	Max. σ (MPa)	Max. ϵ	Max. aceleração (g)
0_1	30.044	0.000	5972.090	44.40	1015.016	64.48	0.170	2.373	0.622	198.780
0_2	30.051	0.000	5927.455	45.16	1135.704	64.76	0.192	2.339	0.624	197.295
10_1	30.000	3.000	6061.285	45.88	960.023	81.16	0.158	2.418	0.658	202.043
10_2	29.976	2.998	6050.639	47.04	1012.449	81.56	0.167	2.381	0.665	201.688
20_1	30.025	6.025	6618.676	49.16	797.164	84.24	0.120	2.583	0.734	220.438
20_2	30.048	6.010	6611.331	47.16	804.972	80.92	0.122	2.608	0.731	220.193
30_1	30.143	9.167	7797.342	41.96	827.696	84.52	0.106	3.081	0.778	258.676
30_2	30.093	9.028	8096.124	38.80	881.572	76.16	0.109	2.940	0.794	268.588

Nos seguintes subcapítulos irá ser determinada a influência do peso de STF presente nas amostras, através da análise dos picos de força, da relação entre o primeiro e segundo pico, da degradação dos cubos após os múltiplos impactos, os picos de aceleração, as curvas tensão-deformação e as respetivas densidades energéticas.

4.1.1 Picos de força

Na sequência de se terem efetuado dois testes a cada amostra, optou-se por representar num gráfico de barras apenas o teste com dados mais consolidados de cada amostra e prosseguir daqui em diante com as análises dos cubos escolhidos, uma vez que a diferença entre os valores dos cubos de uma mesma amostra podem ser considerados desprezáveis. O critério de seleção das amostras a serem tratadas foi a relação de picos de força com valor mais baixo, isto porque quanto menor for o valor da razão, maior é a capacidade do material para reduzir a amplitude de força entre o primeiro e o segundo pico.

Na Figura 4.2 encontram-se representados os dois primeiros picos de força de cada amostra. Começando por comparar a amostra sem nenhuma percentagem de STF com as restantes, é possível observar que esta tem um bom desempenho pois apresenta um valor de primeiro pico de força menor. Tal traduz-se numa boa absorção de energia, o que é expectável de uma amostra composta na sua totalidade por cortiça. Da análise da Figura 4.2 é possível reparar também que à medida que a quantidade de STF presente nas amostras aumenta, consequentemente o valor do primeiro pico de força também se amplifica, numa relação que aparenta ser exponencial. Esta tendência crescente do pico da força pode ser explicada pela natureza reoespessante do STF. Por outro lado, à medida que a percentagem de STF aumenta, o valor do segundo pico de força tende a diminuir. Este comportamento traduz-se numa maior quantidade de energia dissipada à medida que a percentagem de STF aumenta, o que é explicado pela fissuração que ocorre nas

amostras. Quanto maior a percentagem de STF, mais pronunciada é a fissuração na amostra, como se pode observar na Figura 4.3.

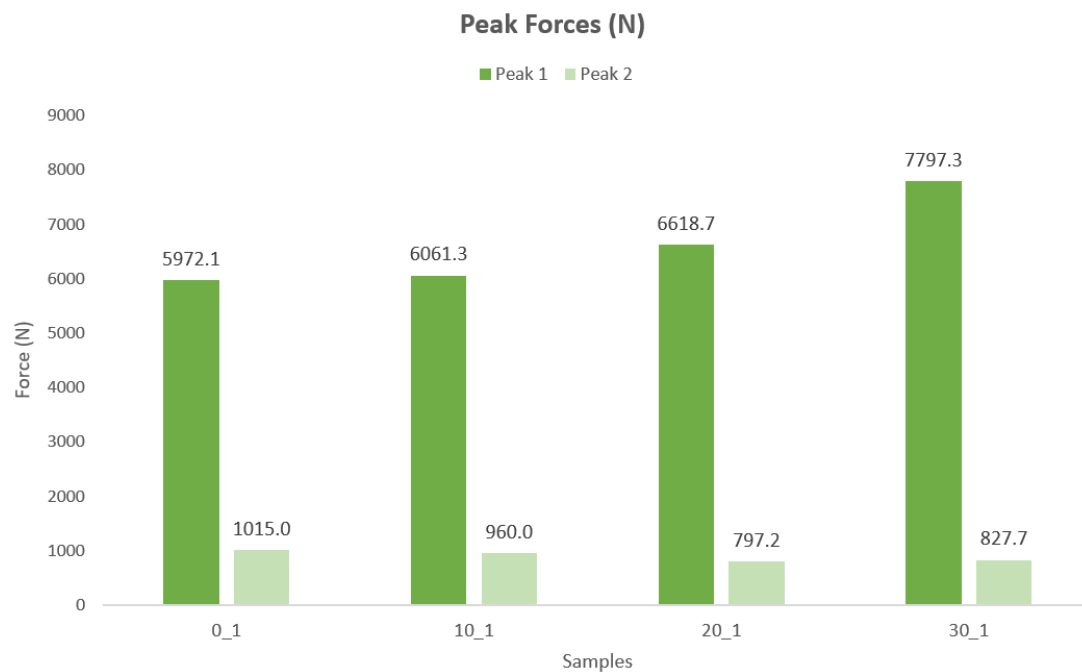


Figura 4.2: Gráfico comparativo dos picos de força das várias amostras.



Figura 4.3: Amostras após testes de impacto com a respetiva indicação de percentagem de STF.

4.1.2 Relação dos picos de força

Na Figura 4.4 exibem-se os valores da razão entre o segundo e o primeiro pico, das amostras previamente analisadas.

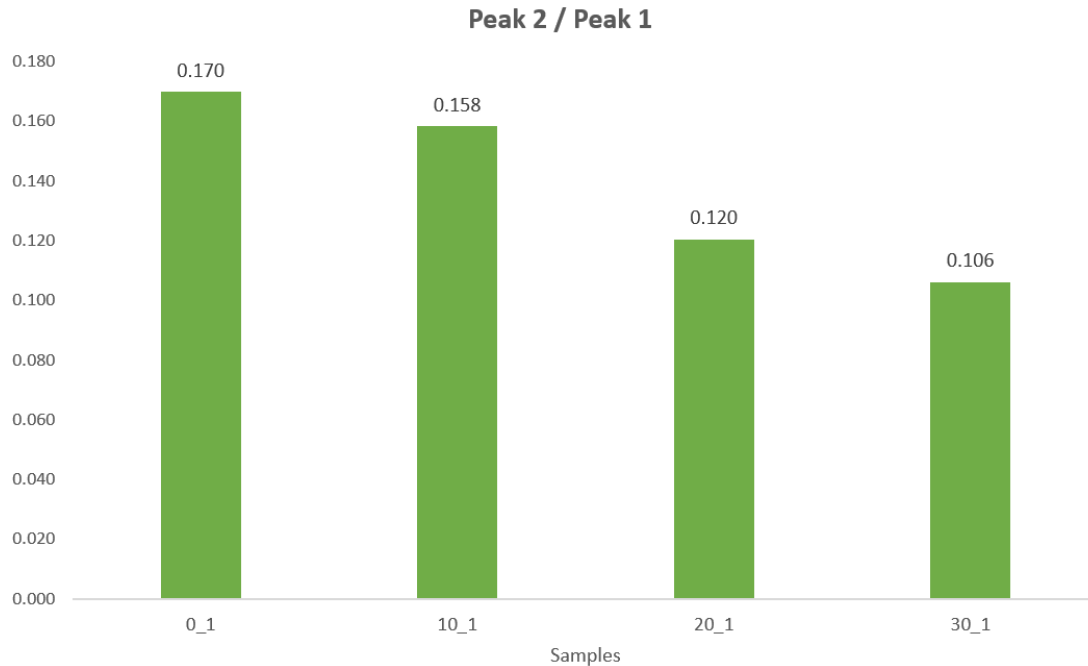


Figura 4.4: Gráfico comparativo das razões dos picos de força das várias amostras.

Apesar dos resultados anteriores favorecerem as amostras que não contêm STF e as que contêm 10% de STF, por apresentarem menores valores para o primeiro pico de força, o mesmo não acontece quando se estuda a relação entre o primeiro e o segundo pico de força. Neste caso, as melhores amostras são as que integram 20% e 30% de STF, uma vez que são as amostras que apresentam relações com menor valor. A amostra ideal será aquela que demonstre uma maior discrepância entre os valores do primeiro e do segundo picos de força. Isto demonstra que são capazes de dissipar uma maior quantidade de energia do primeiro para o segundo impacto, ou seja, amortecem de forma mais eficiente o impacto. No entanto, apesar de os valores medidos serem favoráveis, o mesmo não se pode afirmar do estado final das amostras, como já observado na Figura 4.3 e como se pode também constatar pela Figura 4.5. É viável afirmar que a desaglomeração destas amostras é consequência da insuficiente densidade das mesmas, o que impede que mantenham a sua forma original. Resumidamente, os resultados comprovam que a relação entre picos é um parâmetro que avalia a energia dissipada, visto que esta aumenta devido à fissuração ocorrida nas amostras. Esta fissuração é também gradualmente superior, conforme a percentagem de STF aumenta, como visto previamente.

4.1.3 Aceleração

Quando se utilizam materiais celulares em dispositivos de segurança, um dos principais fatores a se ter em conta é o valor da aceleração máxima, dado que este está correlacionado

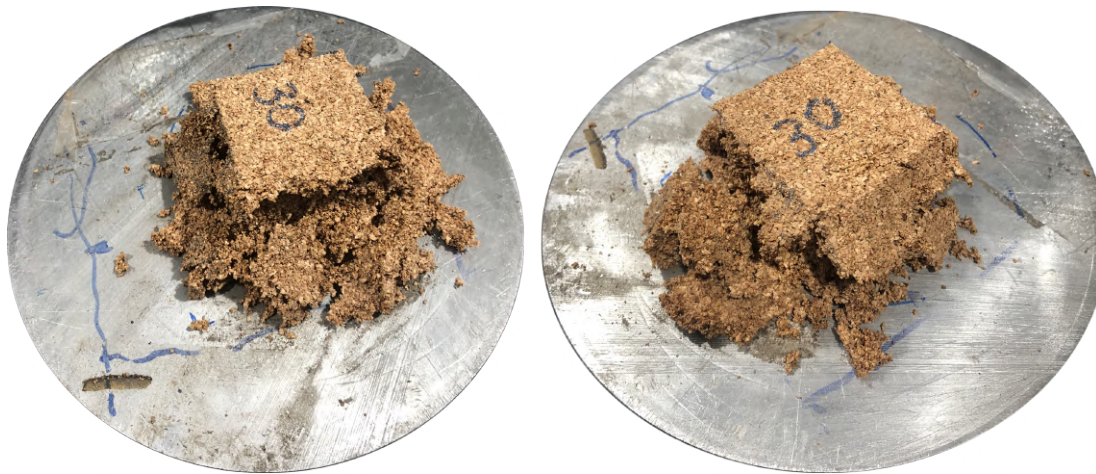


Figura 4.5: Amostras com 30% de STF após ensaios de impacto.

com a probabilidade de lesões sofridas. Deste modo, pretende-se obter picos de aceleração menores de modo a prevenir, idealmente, ou minimizar os danos ao utilizador.

De maneira semelhante ao que acontece com os picos de força (4.1.1) e observando a Figura 4.6, a primeira amostra sendo constituída unicamente por cortiça apresenta o comportamento pretendido, tendo o valor mais baixo de aceleração comparativamente às restantes amostras. Mais uma vez, isto pode ser justificado pela sua óptima absorção de impactos.

Em relação às restantes amostras, é plausível afirmar que à medida que a quantidade de cortiça diminui, e conseqüentemente se aumenta a porção de STF presente na amostra, os picos de aceleração se elevam no que parece ser uma ligação exponencial. Observando os valores de aceleração máxima na Figura 4.6, relativamente à amostra sem STF, nota-se um ligeiro aumento de 1.64% na amostra com 10% de STF, um aumento de 10.90% no espécimen com 20% de STF e um incremento de 30.13% no cubo de 30%. Esta predisposição para aumentar pode ser explicada pela natureza do fluido reoespessante, sendo que uma maior quantidade de STF leva a uma maior fissuração das amostras e, conseqüentemente, picos de aceleração superiores.

4.1.4 Energia absorvida

Neste subcapítulo irá ser averiguada a energia absorvida por cada exemplar testado. Inicialmente é apresentado um gráfico onde coincidem as curvas tensão-deformação das várias amostras analisadas, representado na Figura 4.7, juntamente com as isocurvas, a tracejado preto. Posteriormente, nas Figuras 4.8 a 4.11, encontram-se as curvas tensão-deformação de cada uma das amostras testadas. Estas curvas estão identificadas pela linha verde, juntamente com o polinómio de grau 6, identificado pela linha pontilhada preta, cuja equação se encontra abaixo do título. Este polinómio corresponde à equação da tensão em função da deformação.

A energia absorvida, ou mais corretamente, a densidade energética absorvida pela amostra corresponde à área abaixo da curva tensão-deformação. Existem várias estratégias para calcular esta área. É comum utilizar técnicas de integração numérica, de entre as quais a regra dos trapézios, no entanto, nesta dissertação, decidiu utilizar-se

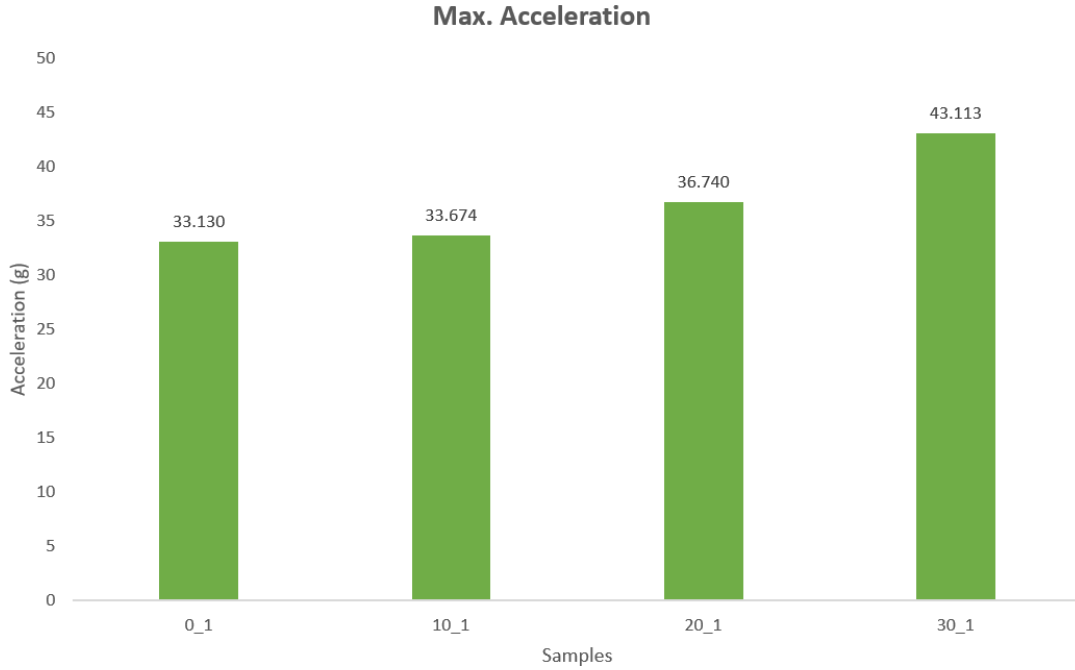


Figura 4.6: Gráfico comparativo dos picos de aceleração das várias amostras.

uma estratégia analítica, através equação 4.1.

$$E_v = \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (4.1)$$

Deste modo, conhecendo a equação da tensão em função da deformação, aproximada pelo polinómio de grau 6, é possível calcular a densidade energética absorvida pela amostra. O intervalo de integração definido, isto é, os valores de deformação que limitam horizontalmente a área foram 0 e 0.5, dado que é um intervalo comum a todas as amostras, obtendo-se deste modo um termo de comparação entre amostras. Não obstante, não é também invulgar definir os limites de integração entre 0 e a deformação de densificação.

Analisando as curvas tensão-deformação, presentes na Figura 4.7, e começando pelo primeiro estágio, a zona linear elástica, é possível observar que até 10% de STF o comportamento mantém-se bastante semelhante ao comportamento da amostra constituída apenas por cortiça. No entanto, das amostras seguintes, é possível testemunhar que o aumento da percentagem de STF conduz a uma diminuição do módulo de Young, o módulo de elasticidade longitudinal. Por outras palavras, a resistência da amostra à deformação elástica diminui com o aumento da percentagem de STF. Tal pode ser justificado pelo facto do aumento da percentagem de STF promover uma maior flexão das paredes e das arestas das células.

Atingida a tensão de cedência, entra-se na região de patamar, onde ocorre o colapso das células. É evidente, da análise da Figura 4.7, e dos argumentos apresentados no parágrafo anterior, que a tensão de patamar diminui com o aumento da percentagem de STF. A título de exemplo, a tensão de patamar da amostra constituída na sua totalidade por cortiça é cerca de 2.10 vezes maior que a tensão de patamar da amostra com 30% de STF. Todavia, o aumento da percentagem de STF gera maiores zonas de patamar.

A deformação de densificação para uma amostra com 30% de STF é cerca de 0.60 ao passo que a mesma deformação para uma amostra totalmente de cortiça é de aproximadamente 0.50. Regiões de patamar com uma maior amplitude de deformações podem ser interessantes para certas aplicações, onde se pretende uma absorção de energia mais gradual.

Finalmente, relativamente à zona de densificação, é óbvio que o aumento da percentagem de STF promove um retardamento do esmagamento das células. Amostras com maior percentagem de STF foram capazes de atingir deformações significativamente maiores que aquelas das amostras sem e com 10% de STF.

Porém, é importante ressaltar que a análise das curvas, principalmente das amostras com 20% e 30% de STF, pode ser errónea e conduzir a conclusões falsas uma vez que ocorreu fissuração e até desagregação das amostras após o impacto, tal como visto anteriormente, nas Figuras 4.3 e 4.5.

Note-se que neste capítulo apenas são apresentados os gráficos correspondentes às amostras analisadas até aqui. As restantes curvas tensão-deformação, também estudadas, encontram-se disponíveis no Anexo B.

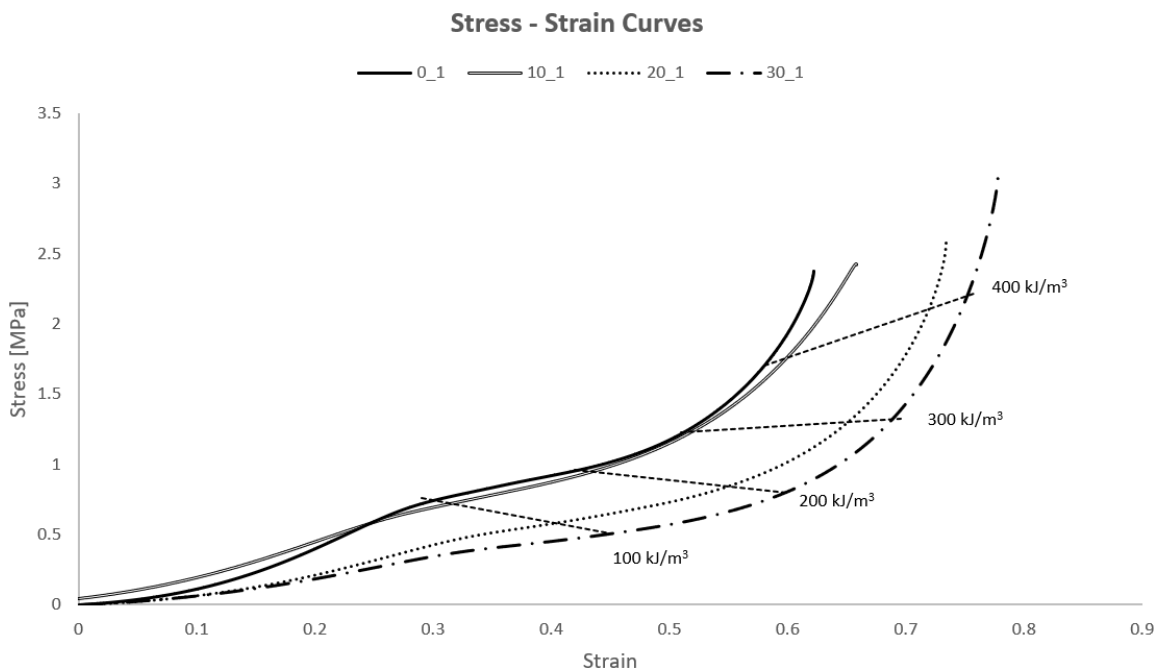


Figura 4.7: Curvas tensão-deformação das distintas amostras.

Foram ainda calculados quatro níveis de energia absorvida para as diferentes amostras, sendo eles de 100, 200, 300 e 400 kJ/m³. Esta energia absorvida corresponde à energia cinética do punção da máquina de ensaios transformada em energia viscoelástica (Gibson and Ashby, 2014).

Relativamente à análise das isocurvas da densidade energética, é possível observar que para valores de energia absorvida de 100 e 200 kJ/m³, as isocurvas apresentam um declive negativo. Tal significa que à medida que a percentagem de STF das amostras aumenta, menores são as tensões necessárias mas maiores as deformações para atingir os níveis energéticos pretendidos. Por outro lado, à medida que os níveis energéticos

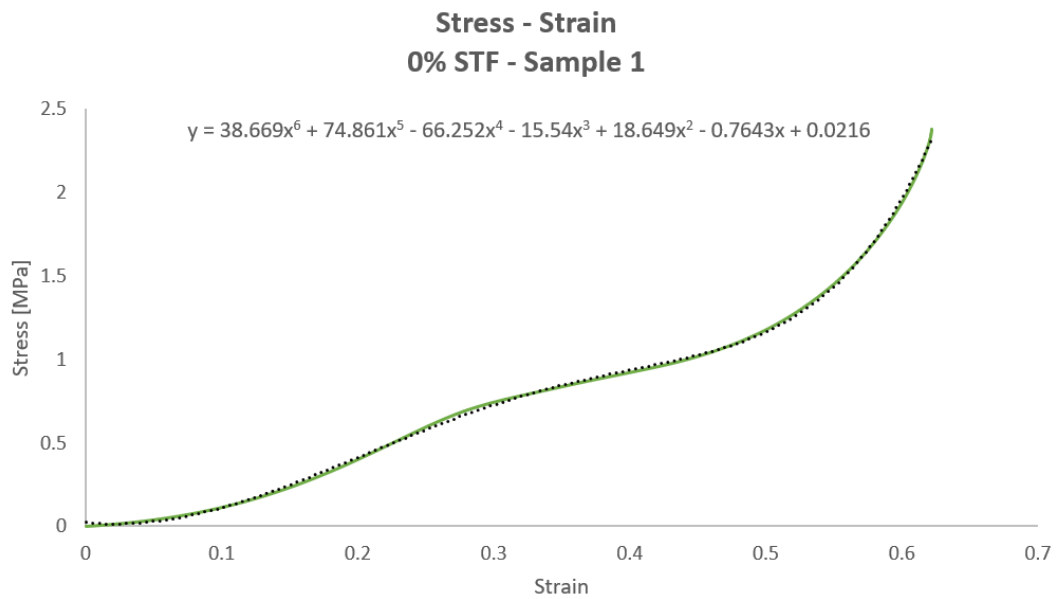


Figura 4.8: Curva tensão-deformação da amostra 0_1.

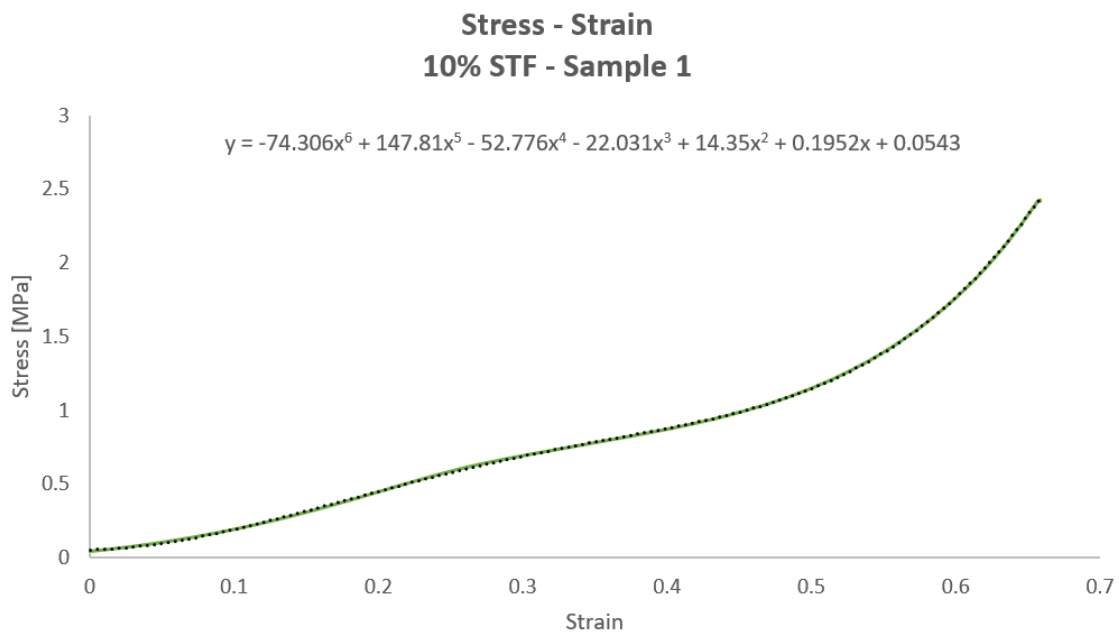


Figura 4.9: Curva tensão-deformação da amostra 10_1.

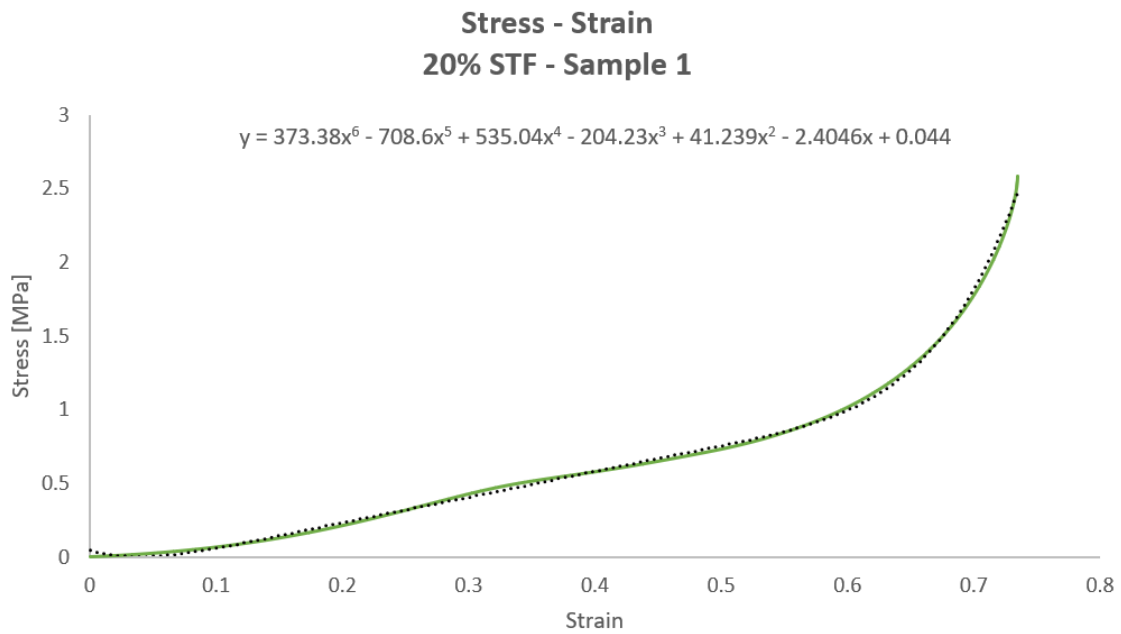


Figura 4.10: Curva tensão-deformação da amostra 20_1.

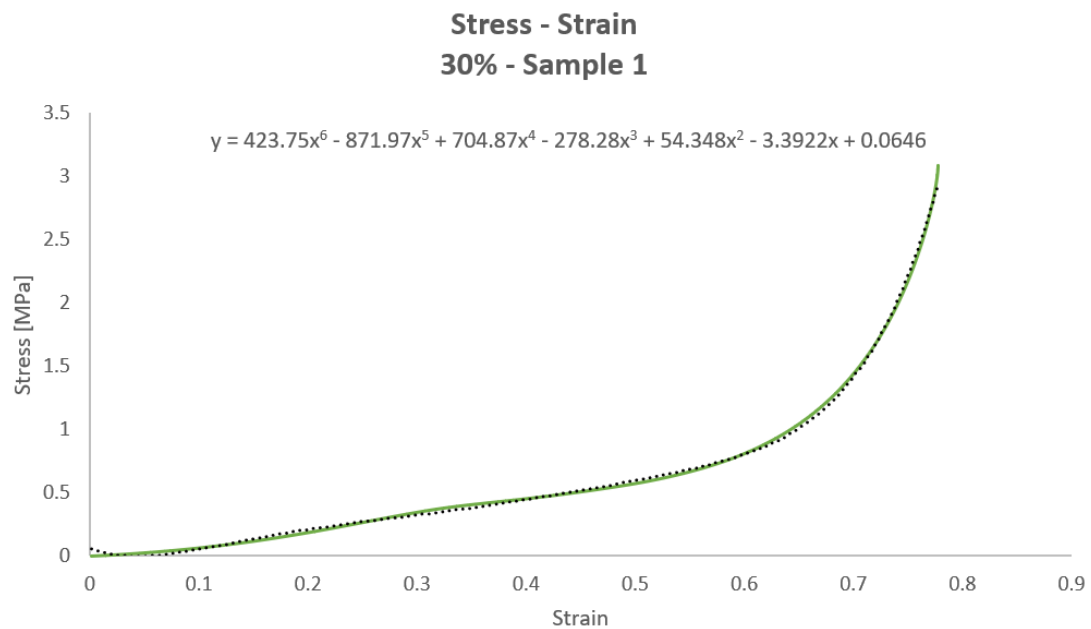


Figura 4.11: Curva tensão-deformação da amostra 30_1.

aumentam, em especial os valores de energia absorvida de 300 e 400 kJ/m³, as isocurvas começam a apresentar um declive positivo. Este declive positivo indica que quanto maior a percentagem de STF, maiores também as tensões e deformações necessárias para alcançar o valor da densidade energética pretendida.

Este tipo de gráfico, e em especial as isocurvas, permitem otimizar e melhorar o processo de seleção da amostra, caso se saiba qual a quantidade de energia a absorver para uma determinada aplicação. Verifica-se, por exemplo, que para valores de energia absorvida de 100 e 200 kJ/m³ a melhor amostra é a 30_1, ao passo que para densidades energéticas de 300 e 400 kJ/m³, a amostra 0_1 é a preferida. Neste caso em particular, entende-se por melhor amostra aquela que apresenta o menor valor de tensão para o valor de densidade energética, uma vez que um valor de tensão baixo implica um baixo valor de pico de aceleração, um dos parâmetros mais importantes neste tipo de ensaios. Todavia, dado que o objetivo da presente dissertação é avaliar o comportamento mecânico de amostras de cortiça impregnadas com STF, a amostra 0_1 não satisfaz esse requisito, e consequentemente, não pode ser a eleita. Por outro lado, os espécimens com 20% e 30% de STF desaglomeram-se devido à fissuração, pelo que também não são os candidatos ideais. Assim sendo, e dadas todas as condições, a melhor amostra aparenta ser a de 10% de STF.

Por fim, apresenta-se a Tabela 4.2 onde se corrobora mais uma vez que o aumento gradual da percentagem de fluido reoespessante nas amostras leva a menores densidades energéticas. Reconhece-se que na amostra 10_1 a densidade energética ainda é elevada, sendo a diferença para a amostra 0_1 quase que desprezável, mas que a partir dessa quantidade de fluido os valores são bastante mais reduzidos. Há a possibilidade de isto se justificar mais uma vez devido à desaglomeração da amostra, cuja densidade e aglomerante pode ser insuficiente para a manter intacta aos impactos. Outra possibilidade é o facto do limite superior de integração na equação 4.1 corresponder a diferentes zonas da curva tensão-deformação. Uma solução passaria por utilizar um limite superior correspondente à deformação de densificação para cada amostra. Importa ainda realçar a diferença entre energia dissipada e energia absorvida. As amostras com maior percentagem de STF dissipam maiores quantidades de energia, devido à fissuração, e consequentemente, absorvem menores quantidades de energia.

Tabela 4.2: Resultados da densidade energética das amostras.

Sample	Energy Density (kJ/m ³)
0_1	273.525
10_1	248.353
20_1	164.029
30_1	132.268

4.2 Testes quasi-estáticos

Os testes quasi-estáticos foram realizados com o objetivo de aprofundar o conhecimento e melhor avaliar os resultados obtidos nos ensaios mecânicos de impacto. Este procedimento é concretizado através da avaliação das propriedades mecânicas das amostras, das quais se destacam a densidade energética, os patamares de tensão e a deformação de

densificação. Para tal, sucede-se à análise e comparação das curvas tensão-deformação das amostras, assim como dos resultados de energia absorvida pelas mesmas.

4.2.1 Energia absorvida

De forma idêntica ao subcapítulo 4.1.4, as energias absorvidas pelas amostras irão ser analisadas e comparadas, através das suas respetivas curvas tensão-deformação. De seguida encontra-se a Figura 4.12 com o gráfico correspondente a todas as curvas e mais adiante os gráficos de cada curva isolada nas Figuras 4.13 a 4.16. De igual modo, as respetivas curvas encontram-se identificadas a verde e o polinómio de grau 6 a pontilhado preto. O método de cálculo da energia absorvida foi o mesmo, sendo o intervalo também igual, portanto de 0 a 0.5 de deformação.

À semelhança do capítulo anterior, apenas são apresentados os gráficos correspondentes às amostras analisadas até aqui. As restantes curvas tensão-deformação, também estudadas, encontram-se disponíveis no Anexo C.

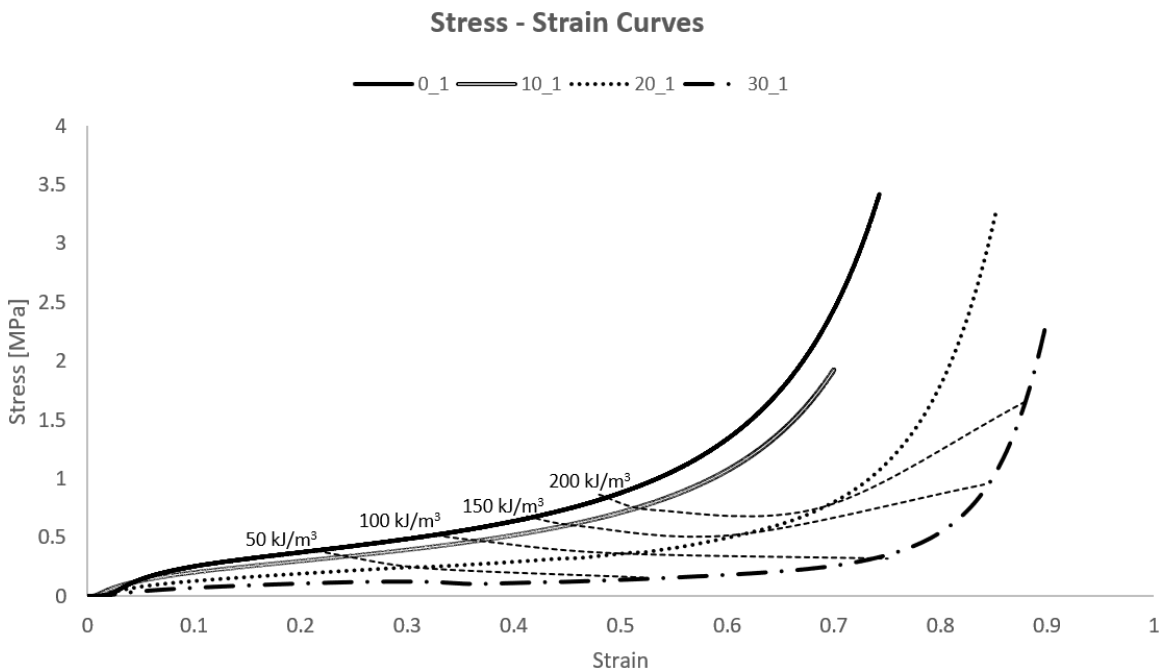


Figura 4.12: Curvas tensão-deformação das distintas amostras.

É importante começar por realçar que as curvas tensão-deformação para os ensaios quase-estáticos apresentam um comportamento mais semelhante ao de um material celular do que as curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios dinâmicos.

Analogamente à análise realizada para os ensaios dinâmicos, começa-se com a zona linear elástica, onde é possível observar que o aumento da percentagem de STF conduz a uma diminuição do módulo de Young, isto é, a resistência da amostra à deformação elástica diminui com o aumento da percentagem de STF. Ademais, é possível testemunhar que esta região para amostras com maior percentagem de STF é bastante diminuta. Este modesto aumento de tensão no início da curva tensão-deformação pode ser resultado do facto do fluido reoessante não demonstrar inicialmente o seu comportamento característico, uma vez que estes ensaios não provocam grandes tensões num curto intervalo

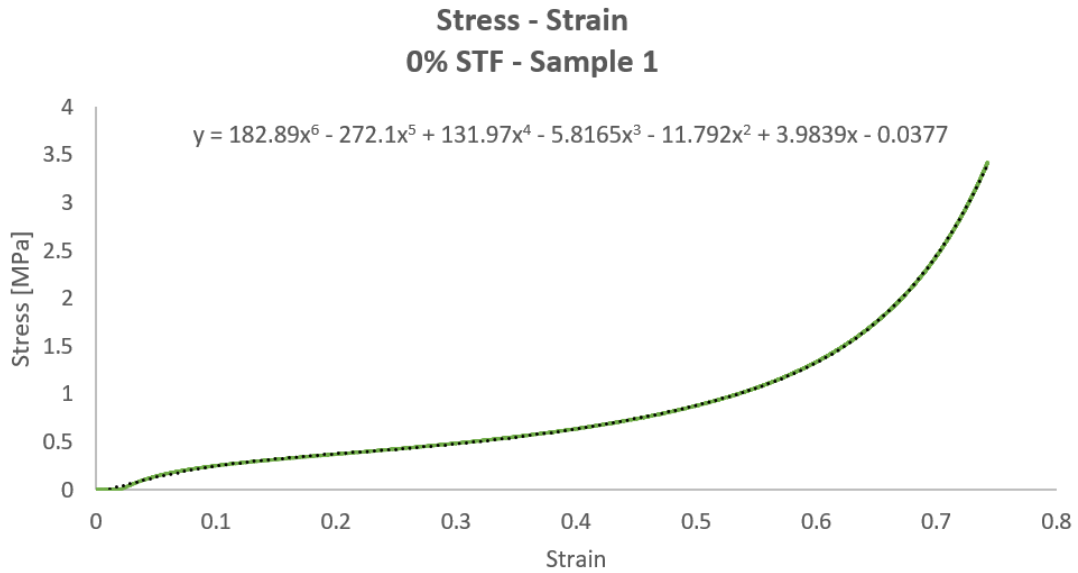


Figura 4.13: Curva tensão-deformação da amostra 0_1.

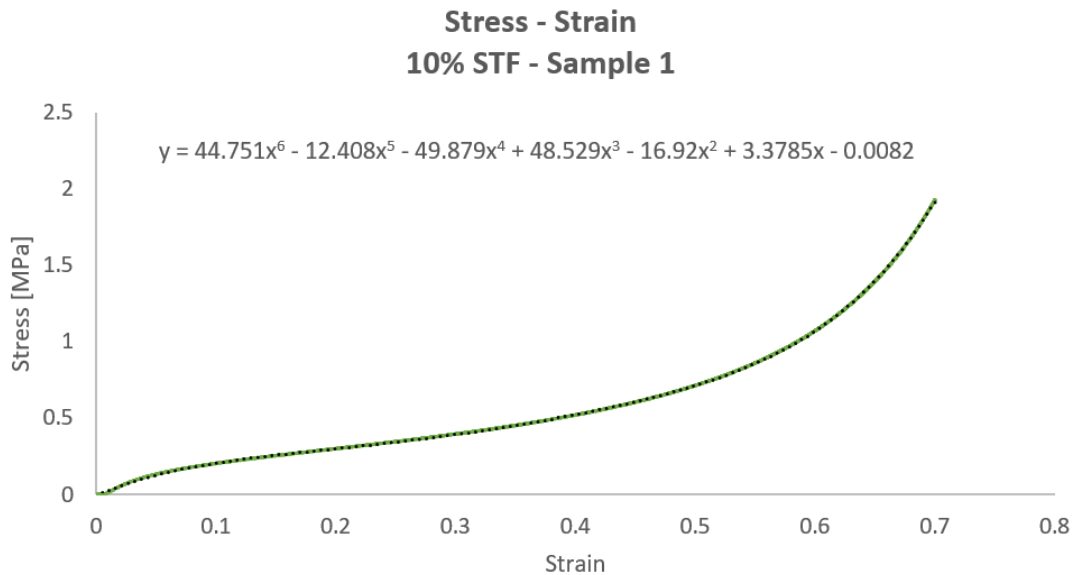


Figura 4.14: Curva tensão-deformação da amostra 10_1.

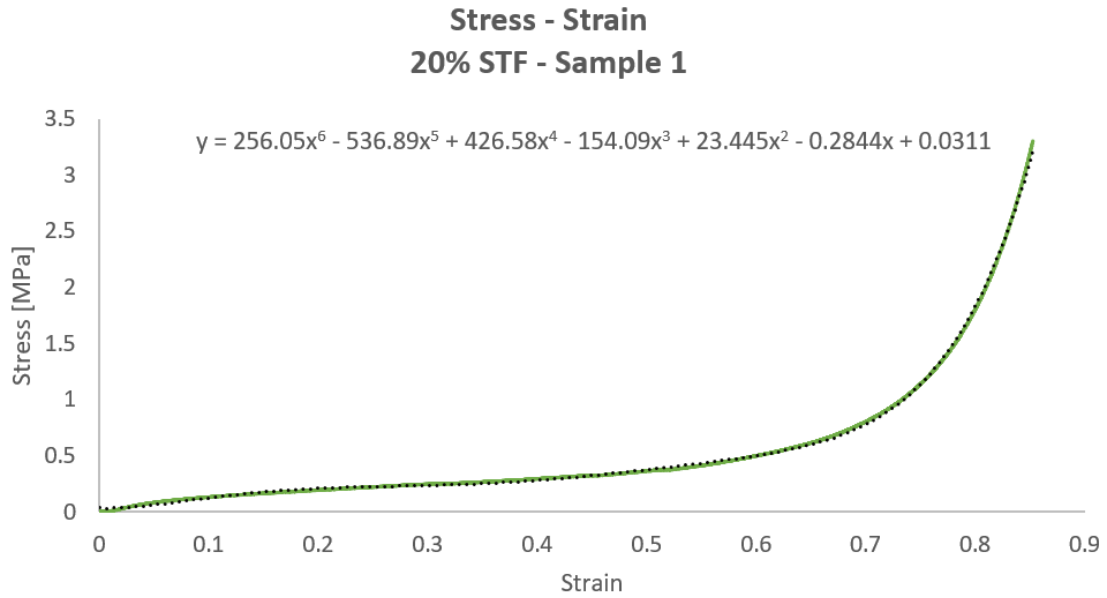


Figura 4.15: Curva tensão-deformação da amostra 20_1.

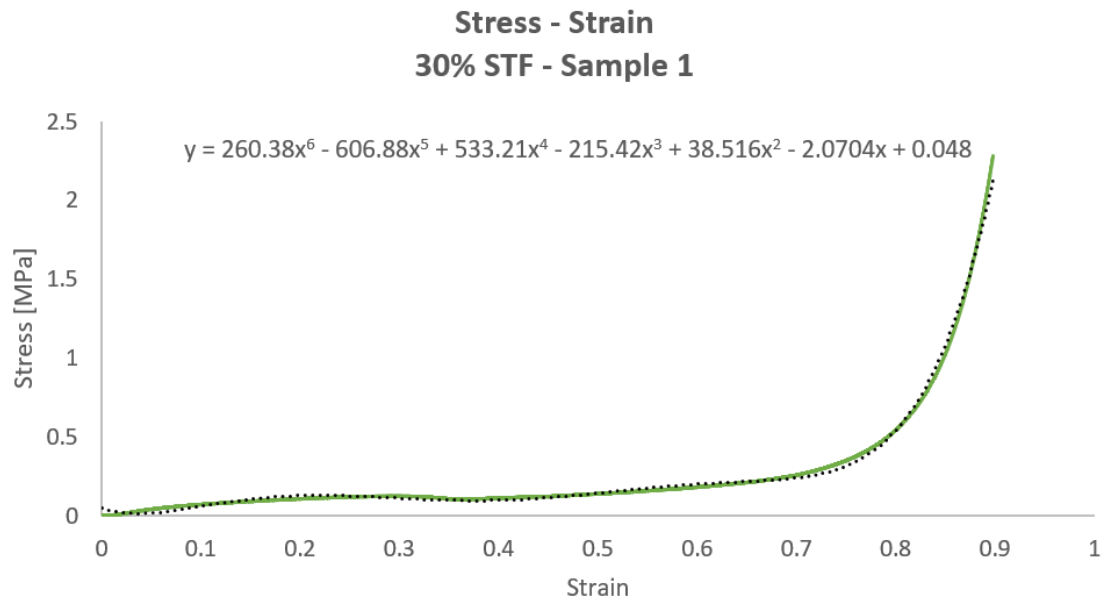


Figura 4.16: Curva tensão-deformação da amostra 30_1.

de tempo. Pelo contrário, estes ensaios proporcionam uma reduzida taxa de deformação ao longo de um largo intervalo de tempo.

Relativamente à região de patamar é interessante observar que à medida que a percentagem de STF aumenta, mais nivelado e alongado é o patamar. A título de exemplo, a deformação de densificação, deformação essa onde a região de patamar termina e começa a região de densificação, para uma amostra constituída apenas por cortiça é cerca de 0.60 ao passo que para uma amostra com 30% de STF essa deformação é de aproximadamente 0.80. Por outro lado, a tensão de patamar diminui também com o aumento da percentagem de STF. Zonas de patamar mais alongadas são interessantes para algumas aplicações onde se pretende uma absorção de energia mais prolongada e menos súbita.

Sobre a última zona, a região de densificação, da análise da Figura 4.12 é possível afirmar que o aumento da percentagem de STF nas amostras conduz a um atraso no esmagamento das células. Quanto maior a percentagem de STF nas amostras, maior a deformação atingida pelas mesmas.

Porém, e novamente, é crucial afirmar que a análise das curvas, principalmente das amostras com 20% e 30% de STF, pode conduzir a conclusões erróneas uma vez que ocorreu fissuração e desagregação das amostras durante o ensaio, tendo as amostras desaglomerado por completo.

Foram calculados quatro valores de densidade energética absorvida para as diferentes amostras, sendo eles de 50, 100, 150 e 200 kJ/m³. É interessante reparar que a forma das isocurvas para os ensaios quasi-estáticos é ligeiramente diferente da forma das isocurvas dos ensaios dinâmicos. Enquanto as isocurvas dos ensaios dinâmicos podiam ser aproximadas a retas, as isocurvas dos ensaios quasi-estáticos apresentam uma natureza mais parabólica, o que complica a análise das mesmas.

No entanto, para os valores de energia absorvida de 50 e 100 kJ/m³, é possível aproximar as isocurvas a retas com declive negativo, simplificando a análise. Um declive negativo reflete que à medida que a percentagem de STF aumenta, menores são as tensões necessárias mas maiores as deformações para atingir os valores energéticos cogitados. Contudo, para valores de densidade energética superiores, a natureza parabólica vincada das isocurvas impede a sua aproximação por retas, tornando assim a análise mais complexa. No entanto, para as isocurvas de 150 e 200 kJ/m³ é possível identificar facilmente o vértice da parábola, ponto a partir do qual, neste caso, a parábola começa a ter uma natureza crescente, algo que não é interessante, visto que implica maiores tensões e deformações para o mesmo nível energético.

As isocurvas de densidade energética são ferramentas extremamente importantes no processo de seleção da amostra, pese embora às vezes sejam de difícil interpretação. No contexto desta dissertação, e tal como discutido anteriormente, entende-se por melhor amostra aquela que demonstrar uma menor tensão para um certo nível energético.

Para os valores de energia absorvida de 50 e 100 kJ/m³, verifica-se que a melhor amostra é a 30_1. Para uma densidade energética de 150 kJ/m³, a amostra de 20_1 aparenta ser a melhor, uma vez que a isocurva de 150 kJ/m³ cruza precisamente a curva tensão-deformação da amostra no vértice da parábola. É a densidade energética de 200 kJ/m³ que levanta maiores questões. Tanto a amostra de 10_1 como a amostra de 20_1 apresentam valores semelhantes de tensão. A diferença entre as amostras encontra-se nas deformações correspondentes a este nível energético e assim, uma menor deformação é preferível. Ademais, a amostra de 10_1 foi aquela que, contendo STF, apresentou menor fissuração, pelo que aparenta ser de facto a melhor amostra.

Finalmente, através da Tabela 4.3, é possível corroborar, uma vez mais, que o aumento da percentagem de STF nas amostras conduz a menores densidades energéticas. Contudo, a amostra com 10% de STF apresenta um valor de energia absorvida relativamente aceitável, pese embora menor que o da amostra constituída totalmente por cortiça. A partir dos 10% de fluido reoessante os resultados tendem a diminuir drasticamente. Novamente, existe a possibilidade de explicar esta redução na capacidade de absorção de energia através da desaglomeração quase completa que as amostras de 20% e 30% de STF sofreram. Outra explicação plausível para esta redução drástica, e à semelhança dos ensaios dinâmicos, é o facto do limite superior de integração na equação 4.1, corresponder a diferentes zonas da curva tensão-deformação. A título de exemplo, para uma deformação de 50%, a amostra com 10% de STF encontra-se a iniciar a densificação ao passo que uma amostra com 30% de STF encontra-se na região central do patamar. Seria interessante calcular, adicionalmente, a densidade energética para uma deformação de densificação.

Tabela 4.3: Resultados da densidade energética das amostras.

Sample	Energy Density (kJ/m ³)
0_1	217.258
10_1	177.367
20_1	102.963
30_1	46.8443

Capítulo 5

Considerações Finais

5.1 Conclusões

Nesta dissertação foi aprofundado o estudo de aglomerados de cortiça, impregnados com fluidos não newtonianos, através de ensaios mecânicos dinâmicos e estáticos. Tais ensaios permitiram aprimorar o conhecimento sobre as suas propriedades mecânicas e das características que as influenciam, nomeadamente, como variam com a quantidade percentual de STF.

Ao longo de toda a parte experimental da dissertação, foi notória a desaglomeração das amostras com maior percentagem de STF, nomeadamente as de 20% e 30%, quer nos testes de impacto, quer nos quasi-estáticos. Deste sucedido, retira-se uma conclusão importante. É necessário e crucial que a quantidade de fluido utilizada seja ajustada para um valor ótimo. Assim dizendo, é imperial que essa quantidade se encontre entre um valor mínimo, que mantenha a integridade estrutural da amostra, e um valor máximo, que não danifique e ofusque as propriedades mecânicas da mesma. No que diz respeito aos testes de impacto, apesar de as referidas amostras se terem desaglomerado, é de notar que as amostras 0_1 e 10_1 foram capazes de suportar as cargas não só do primeiro, como também do segundo impacto sem demonstrar fissuração macroscópica ou consequências visíveis algumas. Isto comprova que respeitando a quantidade de fluido e a integridade estrutural, é possível produzir amostras capazes de aguentar multi-impactos, com uma maior minimização de danos ao utilizador e bastante mais sustentáveis do que as atualmente utilizadas em aplicações de segurança corporal.

A cortiça, como material celular que é, tem um comportamento típico à compressão. Confirmou-se que mesmo com a impregnação do fluido reoespessante, a amostra final apresenta também o mesmo género de curva de tensão-deformação, onde se podem observar as três regiões distintas: região linear elástica, região de patamar e região de densificação. Este estudo deixou claro que as propriedades mecânicas da amostra podem ser modificadas para um fim específico através da alteração da quantidade de STF presente. Resumidamente, quanto maior for a percentagem de massa do fluido, menor será o patamar de tensão e mais tardio será o estágio de densificação. O contrário acontece para o caso de se diminuir a quantidade percentual de fluido, ou seja, a tensão de patamar aumenta e acelera-se o estágio de densificação.

A nível energético, foram avaliadas as densidades energéticas das amostras, quer nos ensaios dinâmicos, quer nos quasi-estáticos. Em ambos os ensaios se confirmou que a presença de fluido não newtoniano conduz a uma redução da energia absorvida, uma vez

que diminui o módulo de elasticidade, a tensão de patamar, e conseqüentemente, a área abaixo da curva tensão-deformação.

Dada a atual necessidade de encontrar materiais sustentáveis para substituir os seus equivalentes sintéticos, esta dissertação fornece informações necessárias à adaptabilidade dos aglomerados de cortiça com STF para fins específicos.

5.2 Perspetivas de futuros trabalhos

A principal variável de estudo nesta dissertação foi a percentagem de massa do fluido reoespessante e, por consequência, a quantidade de cortiça. No entanto, vários outros fatores podem ser alterados de maneira a se estudarem as suas influências nos resultados finais de impacto ou até na própria aglomeração das amostras.

A densidade é um fator importantíssimo no que diz respeito ao estudo em questão. Como já referido anteriormente, algumas amostras com maior percentagem de fluido acabaram por sofrer impactos e desaglomerarem-se. Assim, uma maior densidade é aconselhada de maneira a que se possam estudar os efeitos do fluido na mesma, sem que esta se desaglomere. Uma menor densidade também é um possível fator de estudo, tendo em atenção o limite de peso aplicado para não ocorrer uma desaglomeração para valores de fluido ainda mais inferiores.

Relativamente também à desaglomeração das amostras, notou-se que as amostras de 10% eram resistentes aos multi-impactos, enquanto que nas de 20% já se notava fissuração. Por conseguinte, analisar amostras com 5% e 15% poderia ser uma boa solução para se atingirem melhores resultados sem fissurar as amostras.

Além da percentagem de fluido, também a percentagem de ligante pode ser alterada com o objetivo de verificar se uma maior quantidade irá favorecer a correta aglomeração das amostras para maiores quantidades de fluido não newtoniano. Por outro lado, nas amostras com menor percentagem de massa de STF, a diminuição dos 10% de ligante também são uma hipótese de estudo.

Uma primeira sugestão a nível prático, seria limitar as amostras de cortiça nas suas laterais, de maneira a que esta sofresse de igual modo o impacto, mas impedisse que se desaglomerasse. A ideia seria analisar se a fissuração ocorreria ou não, mesmo tendo um suporte lateral e de que forma a limitação do espaço influencia os resultados. Outras propostas seria o controlo de temperatura a que o STF é aquecido, de maneira a que este seja mantido sempre nas mesmas condições aquando da mistura com os restantes componentes, e ainda o estudo com um mínimo de três amostras nos testes práticos para garantir a conformidade entre valores de uma mesma amostra.

Outra variável de estudo seriam os próprios aglomerados de cortiça, isto é, alterar o tamanho dos grãos de cortiça ou aglomerados com aditivos, tais como o grafeno.

Os estudos efetuados também podem ser modificados, nomeadamente os ensaios mecânicos de impactos. Isto é, o processo ser o mesmo, mas alterar o valor de energia que é transmitida à amostra através da alteração da altura a que o impactor é largado, que por consequência, altera a velocidade de impacto, tendo em conta que maiores ou menores energias podem ser analisadas.

Os resultados obtidos permitiram ainda observar a relação dos fluidos não newtonianos com os aglomerados de cortiça, no entanto, devido aos dados insuficientes, não foi possível avaliar de que maneira ambos se relacionam. Assim, uma última sugestão de

trabalhos futuros seria avaliar se a relação entre picos de força e a percentagem de STF têm realmente uma relação cuja natureza é exponencial ou de outro tipo. Este estudo permitiria ainda avaliar se o valor continua a aumentar ou se eventualmente existe um ponto de inflexão.

Bibliografia

- Amorim (2021a). Estratégia e gestão - sustentabilidade - governação. <https://www.amorim.com/pt/sustentabilidade/governacao/estrategia-e-gestao/>.
- Amorim (2021b). Montado - cortiça. <https://www.amorim.com/pt/cortica/montado/>.
- Amorim (2021c). Negócio - aplicações da cortiça - desporto. <https://www.amorim.com/pt/negocio/aplicacoes-de-cortica/desporto/41/>.
- Amorim (2021d). Negócio - aplicações de cortiça - aeroespacial. <https://www.amorim.com/pt/negocio/aplicacoes-de-cortica/aeroespacial/39/>.
- APCOR (2018a). Cortiça – o que é. <https://www.apcor.pt/cortica/o-que-e/>.
- APCOR (2018b). Realcork – biodiversidade. <https://www.apcor.pt/montado/biodiversidade/>.
- APCOR (2018c). Realcork – fauna. <https://www.apcor.pt/montado/biodiversidade/fauna/>.
- APCOR (2018d). Realcork – flora. <https://www.apcor.pt/montado/biodiversidade/flora/>.
- APCOR (2018e). Realcork – sobreiro. <https://www.apcor.pt/montado/sobreiro/>.
- APCOR (2018f). Realcork – social e económica. <https://www.apcor.pt/montado/sustentabilidade/sustentabilidade-social-e-economica/>.
- Ashby, M. F. (2006). The properties of foams and lattices. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364:15–30.
- Baharvandi, H. R., Alebooyeh, M., Alizadeh, M., Heydari, M. S., Kordani, N., and Khaksari, P. (2016). The influences of particle–particle interaction and viscosity of carrier fluid on characteristics of silica and calcium carbonate suspensions-coated twaron® composite. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11:550–563.
- Barnes, H. A. (1989). Shear-thickening (“dilatancy”) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in newtonian liquids. *Journal of Rheology*, 33:329–366.
- Bhate, D., Penick, C. A., Ferry, L. A., and Lee, C. (2019). Classification and selection of cellular materials in mechanical design: Engineering and biomimetic approaches.
- Brazinha, C., Fonseca, A. P., Pereira, H., Teodoro, O. M., and Crespo, J. G. (2013). Gas transport through cork: Modelling gas permeation based on the morphology of a natural polymer material. *Journal of Membrane Science*, 428:52–62.

- Carel (2014). Carel. <http://carel.pt/>.
- Correia, J. M., Serra, G. F., de Sousa, R. J. A., Pereira, A. B., and Fernandes, F. A. (2022). Expanded (black) cork for the development of an eco-friendly surfboard: Environmental impact and mechanical properties. *Sustainability (Switzerland)*, 14.
- D3O (2022). D3O® impact protection. <https://www.d3o.com/>.
- D'haene, P. and Mewis, J. (1994). Rheological characterization of bimodal colloidal dispersions.
- Dias, P. M. F. (2012). Derivados de cortiça: Caracterização mecânica e anti-vibratória.
- Duarte, I., Peixinho, N., Andrade-Campos, A., and Valente, R. (2018). Special issue on cellular materials. *Science and Technology of Materials*, 30:1–3.
- Fischer, C., Braun, S. A., Bourban, P. E., Michaud, V., Plummer, C. J., and Manson, J. A. (2006). Dynamic properties of sandwich structures with integrated shear-thickening fluids. *Smart Materials and Structures*, 15:1467–1475.
- Flexpur (2013). Flexpur. <https://www.flexpur.pt/>.
- Fonseca, A. L., Brazinha, C., Pereira, H., Crespo, J. G., and Teodoro, O. M. (2013). Permeability of cork for water and ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61:9672–9679.
- Fujiwara, K., Nakai, K., and Torihara, H. (2000). Visualization of the sound field around a schroeder diffuser. *Applied Acoustics*, 60:225–235.
- Galindo-Rosales, F. J., Martínez-Aranda, S., and Campo-Deaño, L. (2015). Corkstffluidics - a novel concept for the development of eco-friendly light-weight energy absorbing composites. *Materials and Design*, 82:326–334.
- Garcia, A. R., Júlio, M. F., and Ilharco, L. M. (2017). A cork–silica xerogel nanocomposite with unique properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 83:567–573.
- Gibson, L. J. and Ashby, M. F. (1997). *Cellular Solids*. Cambridge University Press.
- Gibson, L. J. and Ashby, M. F. (2014). Cellular solids: Structure and properties, second edition. *Cellular Solids: Structure and Properties, Second Edition*, pages 1–510.
- Gil, L. (2014). Cork: a strategic material. *Frontiers in Chemistry*, 2.
- Gürgen, S. and de Sousa, R. J. A. (2020). Rheological and deformation behavior of natural smart suspensions exhibiting shear thickening properties. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 20.
- Gürgen, S., Kushan, M. C., Li, W., and Kushan, M. C. (2017). Shear thickening fluids in protective applications: A review. *Progress in Polymer Science*, 75:48–72.
- Haro, E. E., Odeshi, A. G., and Szpunar, J. A. (2016). The energy absorption behavior of hybrid composite laminates containing nano-fillers under ballistic impact. *International Journal of Impact Engineering*, 96:11–22.

- Hasanzadeh, M. and Mottaghitalab, V. (2014). The role of shear-thickening fluids (stfs) in ballistic and stab-resistance improvement of flexible armor. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23:1182–1196.
- ICSuro (2021). Cork, a sustainable material full of possibilities. <https://suropedia.icsuro.com/en/i-am-interested-in-cork-as-material/>.
- Kalman, D. P., Merrill, R. L., Wagner, N. J., and Wetzel, E. D. (2009). Effect of particle hardness on the penetration behavior of fabrics intercalated with dry particles and concentrated particle-fluid suspensions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1:2602–2612.
- Kalman, D. P., Schein, J. B., Houghton, J. M., Laufer, C. H. N., Wetzel, E. D., and Wagner, N. J. (2007). Polymer dispersion based shear thickening fluid-fabrics for protective applications. *Proceedings of SAMPE*, 52:1–9.
- Lagorce-Tachon, A., Karbowski, T., Simon, J. M., Gougeon, R., and Bellat, J. P. (2014). Diffusion of oxygen through cork stopper: Is it a knudsen or a fickian mechanism? *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62:9180–9185.
- Lammer, H., Rosenkranz, H., Kotze, J., and Schwenger, R. (2012). System and method of using shear thickening materials in sports products. (us 8105184 b2).
- Lee, B. W., Kim, I. J., and Kim, C. G. (2009). The influence of the particle size of silica on the ballistic performance of fabrics impregnated with silica colloidal suspension. *Journal of Composite Materials*, 43:2679–2698.
- Lee, Y. S. and Wagner, N. J. (2003). Dynamic properties of shear thickening colloidal suspensions. *Rheologica Acta*, 42:199–208.
- Lee, Y. S., Wetzel, E. D., and Wagner, N. J. (2003). The ballistic impact characteristics of kevlar woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid. *Journal of Materials Science*, 38:2825–2833.
- Lequin, S., Chassagne, D., Karbowski, T., Simon, J. M., Paulin, C., and Bellat, J. P. (2012). Diffusion of oxygen in cork. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60:3348–3356.
- Li, S., Wang, J., Cai, W., Zhao, S., Wang, Z., and Wang, S. (2016a). Effect of acid and temperature on the discontinuous shear thickening phenomenon of silica nanoparticle suspensions. *Chemical Physics Letters*, 658:210–214.
- Li, W., Xiong, D., Zhao, X., Sun, L., and Liu, J. (2016b). Dynamic stab resistance of ultra-high molecular weight polyethylene fabric impregnated with shear thickening fluid. *Materials and Design*, 102:162–167.
- Majumdar, A., Butola, B. S., and Srivastava, A. (2013). An analysis of deformation and energy absorption modes of shear thickening fluid treated kevlar fabrics as soft body armour materials. *Materials and Design*, 51:148–153.
- Mano, J. F. (2002). The viscoelastic properties of cork. *Journal of Materials Science*, 37:257–263.

- Maranzano, B. J. and Wagner, N. J. (2001). The effects of particle size on reversible shear thickening of concentrated colloidal dispersions. *Journal of Chemical Physics*, 114:10514–10527.
- Maroto, J. A., Dueñas-Molina, J., and Dios, J. D. (2005). Experimental evaluation of the drag coefficient for smooth spheres by free fall experiments in old mines. *European Journal of Physics*, 26:323–330.
- Marques, H. D. S. (2016). Desenvolvimento e caracterização de suspensões com potencial eletroreológico.
- Mateus, C. R. G. and Carvalho, A. P. O. (2015). Desenvolvimento de solução combinada de aglomerados com cortiça para subcamadas de revestimento e de lajeta com comportamento acústico otimizado.
- Mourão, R. F. F. (2014). Desempenho de proteção de sistemas têxteis flexíveis.
- Mukaibo, Y., Shirado, H., Konyo, M., and Maeno, T. (2005). Development of a texture sensor emulating the tissue structure and perceptual mechanism of human fingers. volume 2005, pages 2565–2570.
- Na, W., Ahn, H., Han, S., Harrison, P., Park, J. K., Jeong, E., and Yu, W. R. (2016). Shear behavior of a shear thickening fluid-impregnated aramid fabrics at high shear rate. *Composites Part B: Engineering*, 97:162–175.
- Nations, U. (2022). Objetivos de desenvolvimento sustentável - onu portugal. <https://unric.org/pt/objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel/>.
- Olhero, S. M. and Ferreira, J. M. (2004). Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. *Powder Technology*, 139:69–75.
- Pereira, H. (2007). *Cork: Biology, Production and Uses*. Elsevier, first edition edition.
- Pereira, H. (2015). The rationale behind cork properties: A review of structure and chemistry. *BioResources*, 10:1–23.
- Pereira, H., Graca, J., and Baptista, C. (1992). The effect of growth rate on the structure and compressive properties of cork.
- Petel, O. E., Ouellet, S., Loiseau, J., Frost, D. L., and Higgins, A. J. (2015). A comparison of the ballistic performance of shear thickening fluids based on particle strength and volume fraction. *International Journal of Impact Engineering*, 85:83–96.
- Pinto, F. and Meo, M. (2017). Design and manufacturing of a novel shear thickening fluid composite (stfc) with enhanced out-of-plane properties and damage suppression. *Applied Composite Materials*, 24:643–660.
- Polyanswer (2016). Polyanswer. <http://polyanswer.com>.
- Raghavan, S. R. and Khan, S. A. (1997). Shear-thickening response of fumed silica suspensions under steady and oscillatory shear. *Journal of Colloid and Interface Science*, 185:57–67.

- Rosa, M. E. and Fortes, M. A. (1988a). Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork.
- Rosa, M. E. and Fortes, M. A. (1988b). Stress relaxation and creep of cork. *Journal of Materials Science*, 23:35–42.
- Rosa, M. E. and Fortes, M. A. (1993). Water absorption by cork. *Wood and Fiber Science*, 25:339–348.
- S.A., A. C. C. (2020). Amorim cork composites - porquê a cortiça. <https://amorimcorkcomposites.com/pt/porqu>
- Santos, P. M. T. (2016). Estratégias para o melhoramento das propriedades mecânicas de compósitos baseados em cortiça aglomerada.
- Serra, G. F. (2021). Head protection for electric micromobility.
- Serra, G. F., Fernandes, F. A., Noronha, E., and de Sousa, R. J. (2021). Head protection in electric micromobility: A critical review, recommendations, and future trends. *Accident Analysis and Prevention*, 163.
- Seshimo, K. (1988). Viscoelastic damper.
- Srivastava, A., Majumdar, A., and Butola, B. S. (2012). Improving the impact resistance of textile structures by using shear thickening fluids: A review.
- Stake, L. (2016). Reologia dos fluidos.
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13:40–44.
- Wagner, N. J. and Brady, J. F. (2009). Shear thickening in colloidal dispersions. *Physics Today*, 62:27–32.
- Wagner, N. J., Houghton, J. M., Schiffman, B. A., Kalman, D. P., Wetzel, E. D., and Wagner, N. J. (2007). Hypodermic needle puncture of shear thickening fluid (stf)-treated fabrics.
- Warren, J., Offenberger, S., Toghiani, H., Pittman, C. U., Lacy, T. E., and Kundu, S. (2015). Effect of temperature on the shear-thickening behavior of fumed silica suspensions. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7:18650–18661.
- Yu, K., Cao, H., Qian, K., Sha, X., and Chen, Y. (2012). Shear-thickening behavior of modified silica nanoparticles in polyethylene glycol. *Journal of Nanoparticle Research*, 14.
- Zarei, M. and Aalaie, J. (2020). Application of shear thickening fluids in material development. *Journal of Materials Research and Technology*, 9:10411–10433.
- Zhuang, J., Ghaffar, S. H., Fan, M., and Corker, J. (2017). Restructure of expanded cork with fumed silica as novel core materials for vacuum insulation panels. *Composites Part B: Engineering*, 127:215–221.
- Sen, A., Miranda, I., and Pereira, H. (2012). Temperature-induced structural and chemical changes in cork from quercus cerris. *Industrial Crops and Products*, 37:508–513.

Apêndice A

Anexo: Ficha técnica Flexpur 280A

Flexpur 280A



FICHA TÉCNICA

DATA: JULHO DE 2017
REVISÃO: 6

DESCRIÇÃO

O Flexpur 280A é um pré-polímero de poliuretano resultante da reação entre polióis e diisocianato de tolueno (TDI). Apresenta-se como um líquido transparente, incolor ou ligeiramente amarelado e sem materiais em suspensão.

APLICAÇÕES

O Flexpur 280A é destinado à produção de rolhas aglomeradas de cortiça. A reactividade do produto é adequada a processos mais rápidos como moldação.

Para a produção de aglomerados de cortiça, recomenda-se a utilização das seguintes condições:

- Flexpur 280A: no mínimo 8 a 12 kg por 100 kg de cortiça, podendo ser necessária maior quantidade dependendo do tamanho e qualidade do granulado e do tipo de processo.
- Humidade do granulado: 6 a 10%;
- Tempo máximo aconselhado de consumo da mistura: 1 hora, dependendo das condições ambientais (humidade e temperatura);
- Temperatura de trabalho: 120 a 140°C.

A temperatura do produto influencia significativamente a sua viscosidade (Figura 1) pelo que, no momento da utilização, deverá situar-se acima dos 20°C, para que a mistura com o granulado seja eficiente.

No processo de extrusão, aconselha-se uma velocidade de 3 a 5 cm/min, dependendo do tipo de granulado e das condições do processo.

ESPECIFICAÇÕES

Parâmetro	Valor	Método
Viscosidade a 25°C [cP]	3000 – 8000	JQL PUR 002
Teor em NCO [%]	2,5 – 3,5	JQL PUR 003
Teor em extraíveis [%]	10 – 14	JQL PUR 009
Teor em TDI livre [%]	< 1,0	*

* Análise externa.

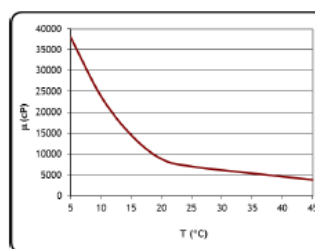


FIGURA 1. VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE DO PRODUTO COM A TEMPERATURA.

Flexpur 280A



FICHA TÉCNICA

DATA: JULHO DE 2017

REVISÃO: 6

ARMAZENAMENTO

O Flexpur 280A deve ser armazenado nos recipientes originais ao abrigo de humidade e da luz solar directa. Sob condições de armazenamento adequadas e quando conservado nas embalagens originais seladas, a qualidade do produto é assegurada por um período de 6 meses. A temperatura de armazenamento deverá ser mantida entre os 15 e os 30°C. Sob temperaturas muito baixas, a viscosidade aumenta significativamente, o que poderá provocar dificuldades de processamento.

Consultar a ficha de dados de segurança para informação detalhada acerca do manuseamento, armazenamento e eliminação do produto.

MANUSEAMENTO

O Flexpur 280A apresenta na sua composição uma quantidade residual de TDI. Como tal, deve-se manusear o produto em locais com boas condições de ventilação e/ou com extracção de ar, principalmente quando usado a temperaturas elevadas. Respeitar sempre as boas práticas relativas à Higiene e Segurança durante o manuseamento de produtos químicos. Evitar o contacto com os olhos e a inalação de vapores. Evitar o contacto prolongado ou repetido com a pele.

Antes de utilizar o produto, consultar a ficha de segurança para informação detalhada sobre Higiene, Segurança e Saúde relacionada com o Flexpur 280A.

CONTACTO ALIMENTAR

As matérias-primas usadas para a produção do Flexpur 280A encontram-se nas listas da FDA (21 CFR, secção 175.105) e/ou na legislação europeia relativas a materiais que podem ser usados para contacto alimentar. O controlo rigoroso das fontes de contaminação durante o processo de produção asseguram que o Flexpur 280A, após completa reticulação, possa ser usado para o fabrico de artigos destinados a entrar em contacto com alimentos. Os relatórios das análises de verificação da conformidade alimentar do produto encontram-se disponíveis.

EMBALAGEM

O Flexpur 280A pode ser fornecido em tambores metálicos de 225 kg ou em contentores plásticos de 1000 kg.

Para qualquer informação adicional, contactar:

Flexpur – Polímeros de Poliuretano, S.A.

Rua da Estrada Nova, 785

3885-456 Esmoriz – Portugal

Tel.: +351 256 750 800

Fax.: +351 256 754 900

e-mail: flexpur@mail.telepac.pt

O conteúdo desta Ficha Técnica baseia-se no estado actual do nosso conhecimento e experiência. A informação é fornecida a título orientativo e, como tal, não implica qualquer garantia, expressa ou implícita, relativa à aptidão do produto para determinados fins específicos nem iliba os clientes de efectuarem os seus próprios testes ou análises para verificarem a viabilidade de utilização no seu processo.

FCG PUR 001

Página 2 de 2

Figura A.2: Ficha técnica do ligante Flexpur 280A fornecido pela Flexpur[®], página 2.

Apêndice B

Anexo: Curvas tensão-deformação dos testes de impacto

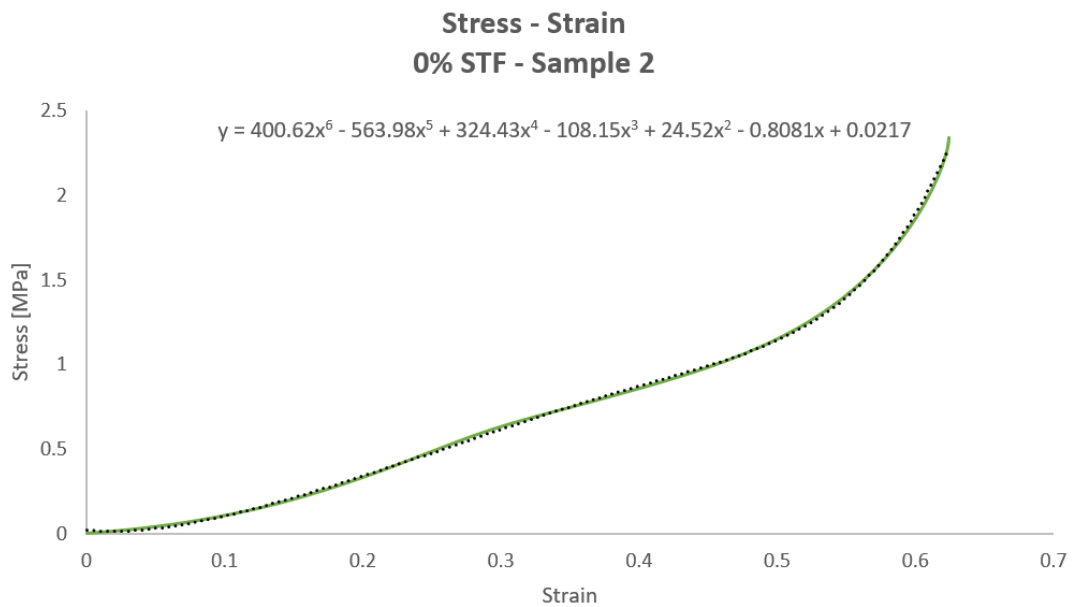


Figura B.1: Curva tensão-deformação da amostra 0_2.

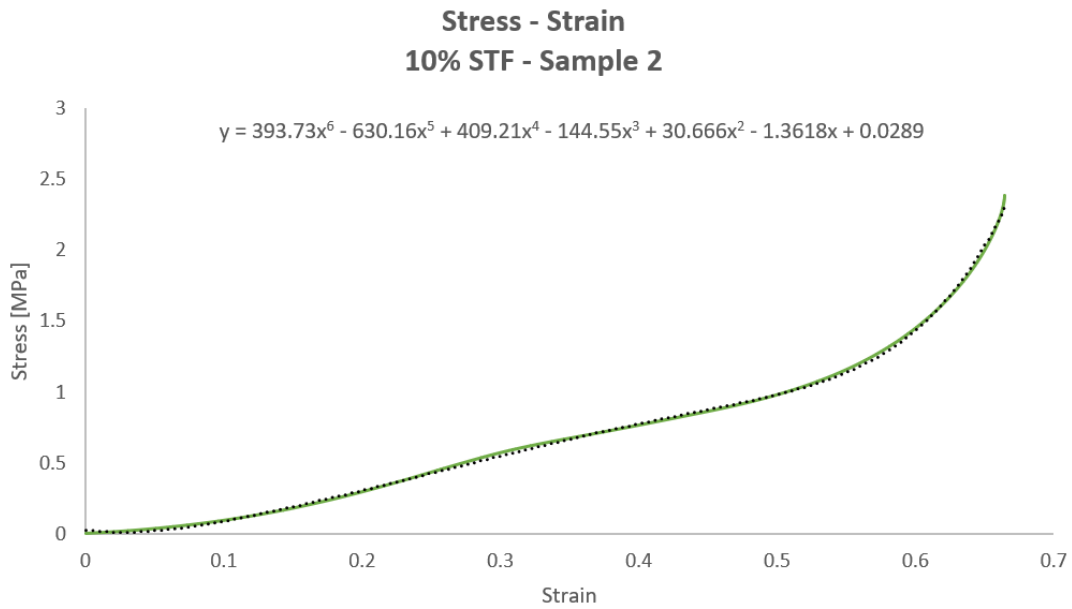


Figura B.2: Curva tensão-deformação da amostra 10_2.

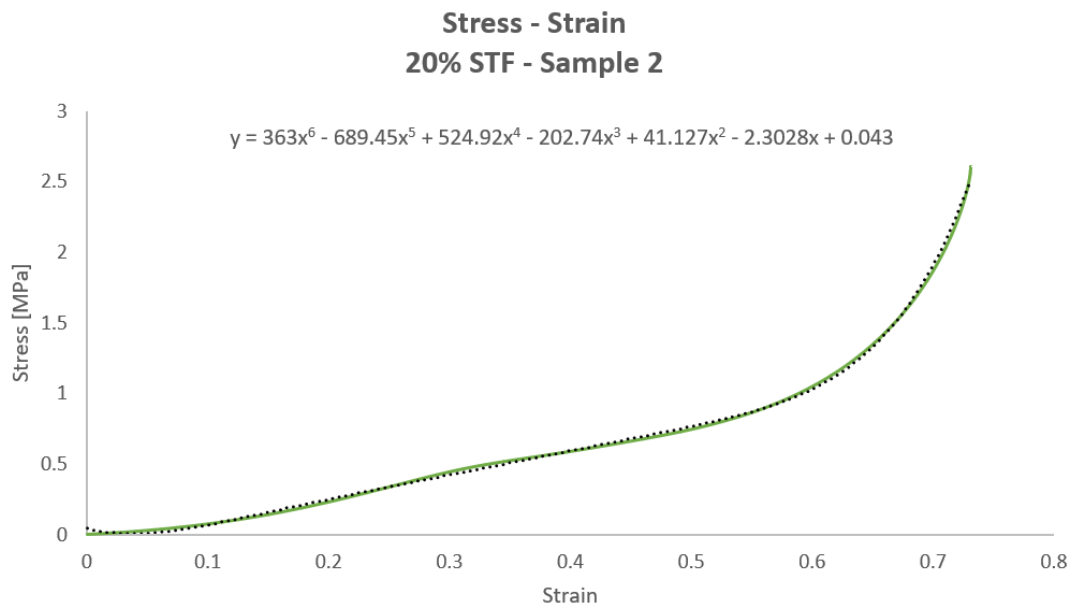


Figura B.3: Curva tensão-deformação da amostra 20_2.

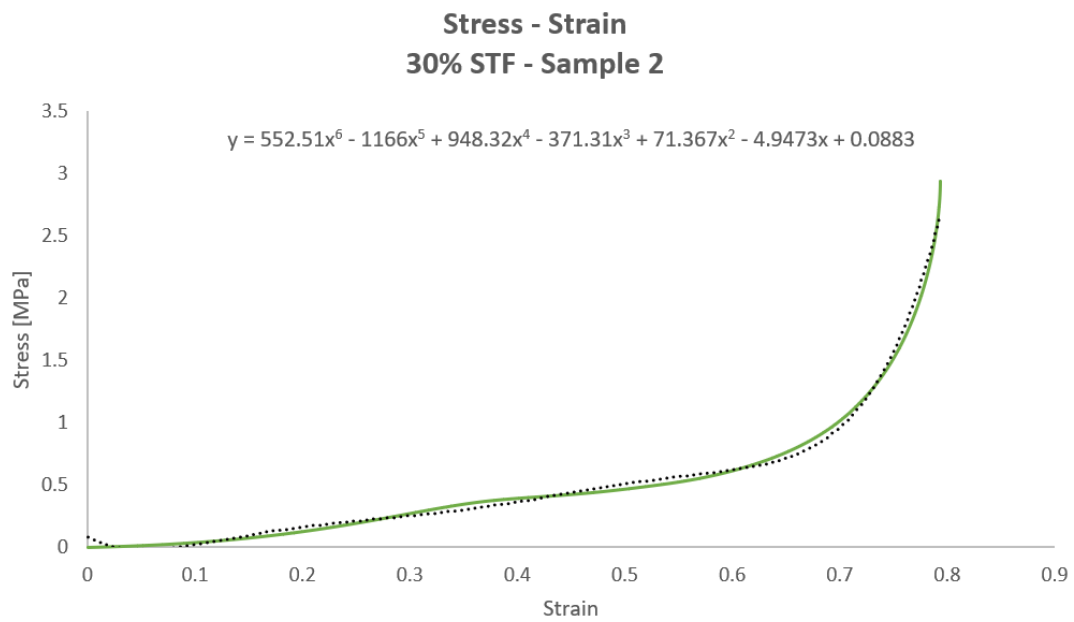


Figura B.4: Curva tensão-deformação da amostra 30_2.

Apêndice C

Anexo: Curvas tensão-deformação dos testes quasi-estáticos

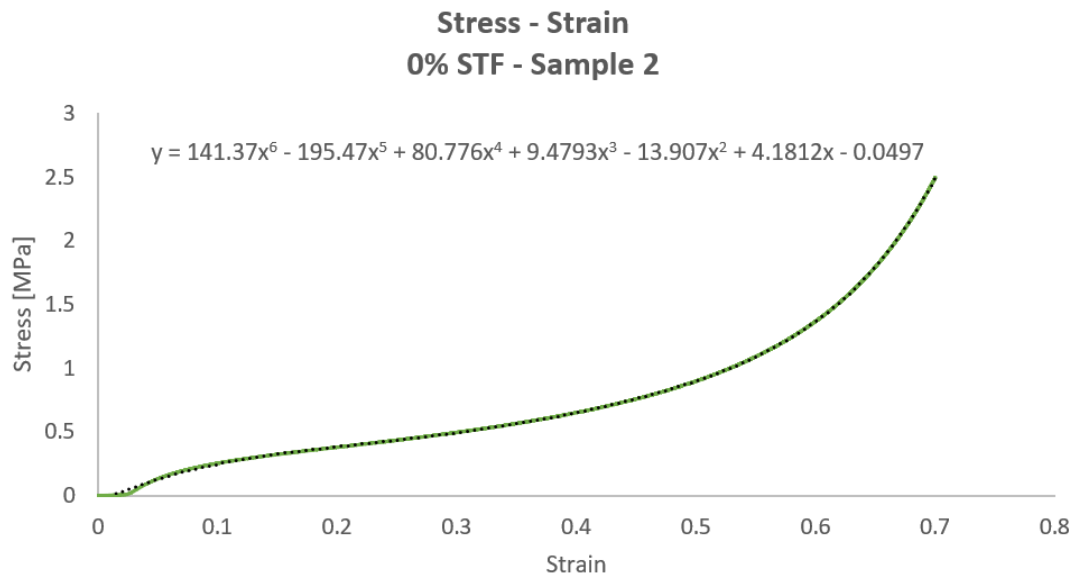


Figura C.1: Curva tensão-deformação da amostra 0_2.

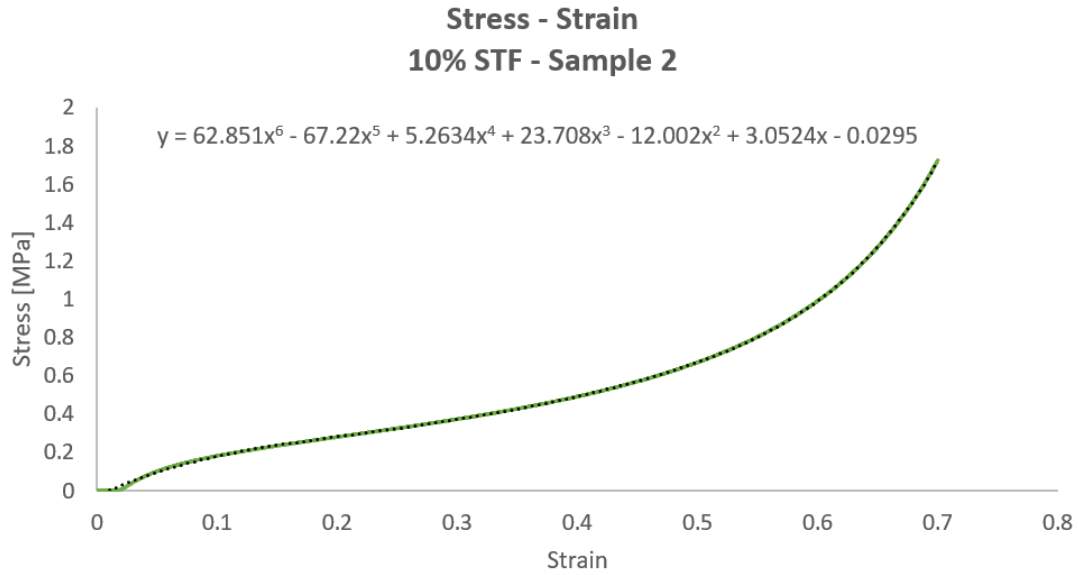


Figura C.2: Curva tensão-deformação da amostra 10_2.

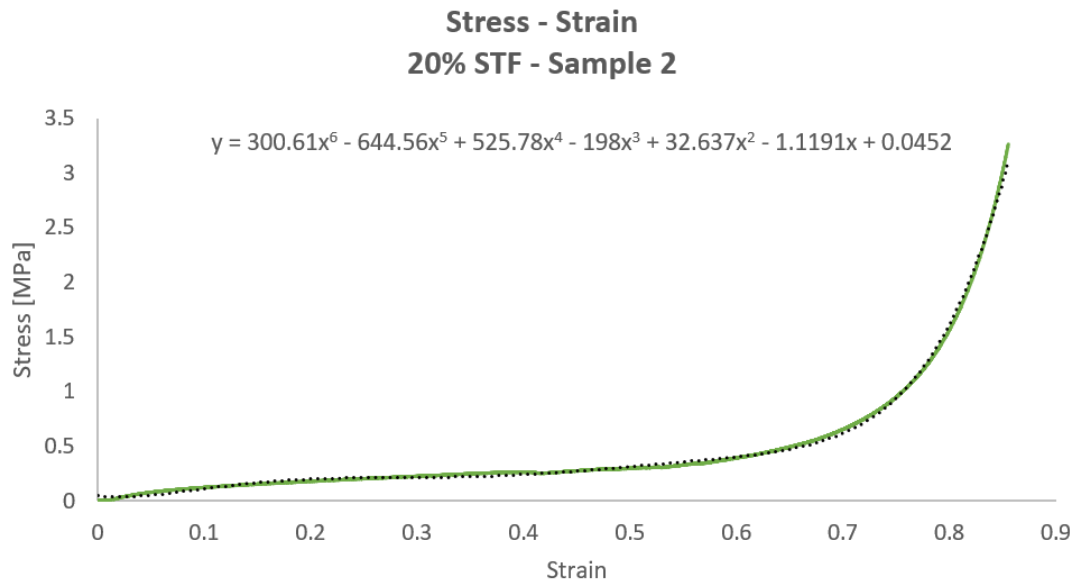


Figura C.3: Curva tensão-deformação da amostra 20_2.

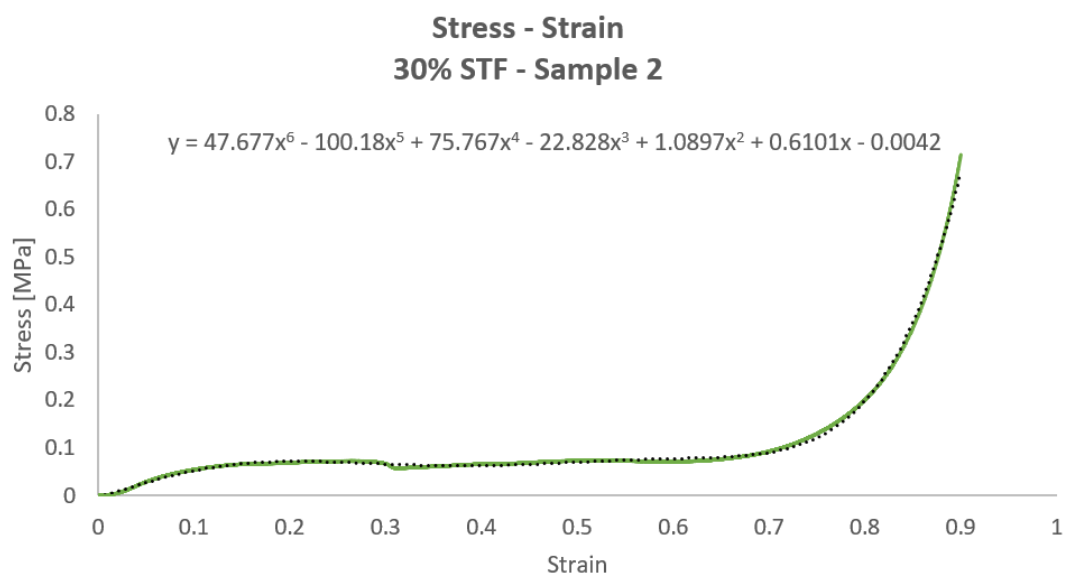


Figura C.4: Curva tensão-deformação da amostra 30_2.