



M 2018

# DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE CORTIÇA A PARTIR DE ESPUMAS TÉCNICAS

**NELSON MOREIRA DIAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 11/07/2018

ENGENHARIA QUÍMICA

---

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Desenvolvimento de compósitos de cortiça a partir de espumas técnicas*

### Dissertação de Mestrado

de

**Nelson Moreira Dias**

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em



Orientador na FEUP: Doutor **Gabriel Bernardo**

Orientadora na Amorim Cork Composites: Eng<sup>a</sup> **Marta Reinas**



**Departamento de Engenharia Química**

**Julho de 2018**

---

## Agradecimentos

Um grande obrigado à minha orientadora da ACC, Eng<sup>a</sup> Marta Reinas, por me estender a sua mão amiga sempre que tenha sido necessário durante a elaboração deste estágio, além de ter a capacidade de me motivar após cada semana de trabalho.

Agradeço ao meu orientador de faculdade, Doutor Gabriel Bernardo, por defender sempre os meus melhores interesses e colocar-me a ritmo de conseguir obter uma tese concisa até ao tempo de entrega.

Um forte abraço à equipa de inovação, nomeadamente ao Ivo França, Álvaro Batista, Nuno Monteiro, Lurdes Libório e João Carvalho pelo *feedback*, ajuda constante e de manter-me em bons espíritos.

Por todos os cafés partilhados e problemas em comum debatidos, agradeço aos meus colegas do programa de estágios *Cork Potential*.

À Doutora Diana Paiva e à Eng<sup>a</sup> Ana Rita Arnaldo do LEPABE, por me acompanharem com os ensaios de compressibilidade e de SEM, respetivamente.

Uma palavra especial para o Doutor Fernão Magalhães e para a Doutora Joana Barbosa, por me darem a oportunidade de trabalhar num contexto de investigação com tópicos semelhantes antes de ter feito a transição para a indústria.

Aos meus amigos e família, por me ajudarem a descarregar stress durante os tempos livres.

Finalmente, ao Tiago Araújo e à Celina Fernandes, por terem partilhado comigo todos os momentos desta viagem de 4 meses até à “Mozelândia”.

Este trabalho foi parcialmente sustentado pelos projetos POCI-01-0145-FEDER-006939 - *Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy* - LEPABE e NORTE-01-0145-FEDER-000005 - LEPABE-2-ECO-INNOVATION, financiado por fundos FEDER através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e Programa Operacional Regional do Norte (NORTE2020) além de fundos nacionais através da FCT - Fundação para a Ciência e a Tecnologia.



## Resumo

O trabalho desenvolvido separou-se em duas vertentes, tendo a primeira consistido no estudo da viabilidade do esponjamento de resinas acrílicas para produção de compósitos com cortiça de desempenho mecânico variável. A segunda vertente consistiu no esponjamento de aglomerante de grânulos de cortiça, um pré-polímero de poliuretano, para produção de compósitos flexíveis, podendo ser utilizados como *underlays*.

Para os compósitos de cortiça com resinas acrílicas, foram efetuados os seguintes estudos: (i) efeito de estabilizantes, (ii) mistura de resinas acrílicas, (iii) otimização do tipo e quantidade de cortiça, (iv) otimização do teor de estabilizante, (v) efeito e otimização de teores de cargas, (vi) adição de filme ao compósito. Em escala laboratorial, estas amostras são curadas numa estufa a 100 °C durante 90 minutos. Efetuou-se o *scale-up* das amostras em equipamento piloto e abordou-se um possível processo industrial para a produção destes compósitos.

Foram produzidos dois protótipos finais de compósito resina acrílica/cortiça. O primeiro, não contendo cargas, tem como aplicação um *Glass Pad*, enquanto que o segundo, com 33,3%, em massa, de uma carga, tem o intuito de ser utilizado como um *underlay*. São ambos protótipos que utilizam cortiça em pó, aproveitando assim uma matéria-prima de baixo custo e com poucas aplicações existentes. Os protótipos apresentam boas propriedades quando comparados aos da concorrência.

As otimizações efetuadas durante o desenvolvimento da formulação de compósitos de cortiça com poliuretano foram as seguintes: (i) razão água/pré-polímero, (ii) teor de cortiça, (iii) tipo de cortiça. Finalmente foi feito um protótipo que foi comparado a uma referência de mercado.

O protótipo final de poliuretano contém 12,5%, em massa, de cortiça. Após comparação das propriedades caracterizadas e do preço de matéria-prima em relação a uma referência de mercado, decidiu-se que este não é viável. Isto deve-se ao elevado custo associado à matéria-prima, às propriedades não diferenciadoras do material e à falta de tecnologia implementada na fábrica da ACC.

### Palavras Chave:

Compósitos de cortiça, espumas, *underlay*.

## **Abstract**

This dissertation project is split in two major sections, the first one consists on studying the viability of sponging acrylic resins to produce cork composites of varied mechanical performance. The second section consists in the sponging of cork granule binders (a polyurethane pre-polymer) to produce flexible composites, which can be used as underlays.

For composites of cork and acrylic resin, the following studies were performed: (i) effect of stabilizer, (ii) mixture of acrylic resins, (iii) optimization of type and quantity of cork, (iv) optimization of stabilizer content, (v) effect and optimization of filler addition, (vi) addition of film to the composite. At a laboratory scale, these sample materials are cured in a convection oven at 100 °C for 90 minutes. A possible industrial process was theorized to produce these composites and scale-up samples were successfully reproduced in pilot equipment.

Two final prototypes were made for acrylic resin and cork composites. The first prototype has no fillers and can be used as a glass pad, while the second prototype, with a content of 33,3% in weight of filler, finds its use as an underlay. Both prototypes have a reduced content of cork (circa 3%), both use cork dust, which is a cheaper type of cork with limited applications. The prototypes also showcase good mechanical properties when compared with competitors.

The optimizations carried on during the preparation of the formulation for cork and polyurethane composites were the following: (i) ratio between water and pre-polymer, (ii) content of cork, (iii) type of cork. A final prototype was produced and compared against a market reference.

The polyurethane prototype contains 12,5% in weight of cork. After comparing its properties and raw material costs with a market reference, the prototype was determined to be economically unfeasible. This is due to the high cost of raw materials, the non-differentiating material properties and the lack of an implemented process in ACC's factory to produce these kinds of composites.

### **Keywords:**

Cork composites, foams, underlay.

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

(Nelson Moreira Dias, 02 de Julho de 2018)

# Índice

|          |                                                  |           |
|----------|--------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução.....</b>                           | <b>1</b>  |
| 1.1      | Enquadramento e Apresentação do Projeto .....    | 1         |
| 1.2      | Apresentação da Empresa .....                    | 1         |
| 1.3      | Contributos do Trabalho .....                    | 2         |
| 1.4      | Organização da Tese .....                        | 2         |
| <b>2</b> | <b>Contexto e Estado da Arte .....</b>           | <b>3</b>  |
| 2.1      | A Cortiça .....                                  | 3         |
| 2.2      | Espumas poliméricas .....                        | 5         |
| 2.2.1    | Agentes de Expansão .....                        | 7         |
| 2.2.2    | O Mercado de Espumas Poliméricas.....            | 8         |
| 2.2.3    | Poliuretanos.....                                | 10        |
| 2.2.4    | Resinas acrílicas .....                          | 13        |
| 2.2.5    | <i>Underlays</i> .....                           | 14        |
| <b>3</b> | <b>Materiais e Métodos .....</b>                 | <b>15</b> |
| 3.1      | Compósitos de Cortiça com Resinas Acrílicas..... | 18        |
| 3.1.1    | Materiais.....                                   | 18        |
| 3.1.2    | Métodos .....                                    | 19        |
| 3.2      | Poliuretanos.....                                | 20        |
| 3.2.1    | Materiais.....                                   | 20        |
| 3.2.2    | Métodos .....                                    | 20        |
| <b>4</b> | <b>Resultados e Discussão.....</b>               | <b>22</b> |
| 4.1      | Compósitos de Cortiça com Resinas Acrílicas..... | 22        |
| 4.1.1    | Otimização de Formulação .....                   | 22        |
| 4.1.2    | Protótipos finais.....                           | 37        |
| 4.1.3    | <i>Scale-Up</i> do Processo de Fabrico .....     | 38        |

|            |                                                                                                                 |           |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.2</b> | <b>Compósitos de Cortiça e Poliuretano .....</b>                                                                | <b>41</b> |
| 4.2.1      | Otimização de Formulação .....                                                                                  | 41        |
| 4.2.2      | Protótipo Final.....                                                                                            | 47        |
| <b>5</b>   | <b>Conclusões .....</b>                                                                                         | <b>49</b> |
| <b>6</b>   | <b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>                                                                     | <b>50</b> |
| 6.1        | Objetivos Realizados .....                                                                                      | 50        |
| 6.2        | Limitações e Trabalho Futuro .....                                                                              | 50        |
| 6.3        | Apreciação Final .....                                                                                          | 50        |
| Anexo 1    | Caracterização e uso dado aos diferentes tipos de cortiça .....                                                 | 53        |
| Anexo 2    | Determinação estequiometria para a preparação de espumas de poliuretano                                         | 54        |
| Anexo 3    | Determinação de diâmetro de poros para compósitos de cortiça e poliuretano                                      | 56        |
| Anexo 4    | Determinação de diâmetro de poros para compósitos de cortiça e resinas acrílicas                                | 57        |
| Anexo 5    | Ensaio de Absorção de Água .....                                                                                | 58        |
| Anexo 6    | Histórico de temperatura de espuma durante cura em equipamento piloto ..                                        | 60        |
| Anexo 7    | Ensaio de compressibilidade a 50% de deformação para protótipos preliminares de cortiça e resina acrílica ..... | 62        |
| Anexo 8    | Ensaio de envelhecimento para protótipos de cortiça e resina acrílica.....                                      | 63        |

## Notação e Glossário

|               |                           |                                  |
|---------------|---------------------------|----------------------------------|
| $\rho$        | Densidade                 | $\text{kg m}^{-3}$               |
| $k$           | Condutividade térmica     | $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  |
| $\sigma_e$    | Condutividade elétrica    | $\text{S m}^{-1}$                |
| $K$           | Resistividade acústica    | $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ |
| $C_p$         | Calor específico          | $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| $D$           | Coefficiente difusão água | $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$       |
| $E$           | Módulo de <i>Young</i>    | MPa ou kPa                       |
|               |                           | $\text{mm}^{-1}$                 |
| $\sigma_r$    | Tensão de Rotura          | MPa                              |
| $d$           | Diâmetro                  | mm ou $\mu\text{m}$              |
| $C$           | Compressibilidade         | %                                |
| $R$           | Recuperação               | %                                |
| $\varepsilon$ | Alongamento               | %                                |
| $u$           | Velocidade                | $\text{m s}^{-1}$                |
| $\Phi$        | Porosidade                | %                                |
| $\mu$         | Viscosidade               | mPa s                            |
| $V$           | Volume                    | mL                               |
| $s$           | Rigidez Dinâmica          | $\text{MN m}^{-3}$               |
| $t$           | Tenacidade                | kPa mm                           |
| $T$           | Temperatura               | $^{\circ}\text{C}$               |
| $P$           | Preço                     | € $\text{kg}^{-1}$               |
| $r$           | Resolução                 | dpi                              |

### Lista de Siglas

|        |                                                                                  |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------|
| ACC    | Amorim Cork Composites                                                           |
| SGPS   | Sociedades Gestoras de Participações Sociais                                     |
| S.A.   | Sociedade Anónima                                                                |
| CFC    | Clorofluorocarbonetos                                                            |
| HCFC   | Hidroclorofluorocarbonetos                                                       |
| HFC    | Hidrofluorocarbonetos                                                            |
| ADC    | Azodicarbonamida                                                                 |
| PVC    | Cloreto Polivinilo                                                               |
| COV    | Compostos Orgânicos Voláteis                                                     |
| TDI    | Diisocianato de Tolueno                                                          |
| MDI    | Metileno Difenil Diisocianato                                                    |
| EVA    | Acetato-Vinilo de Etileno                                                        |
| SEM    | <i>Scanning Electron Microscopy</i>                                              |
| LEPABE | <i>Laboratory for Process Engineering, Environment, Biotechnology and Energy</i> |
| PET    | Politereftalato de Etileno                                                       |
| TNT    | Tecido não tecido                                                                |

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Esta dissertação insere-se na conclusão do grau de mestre em Engenharia Química pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Após uma pesquisa teórica e análise de mercado geral de espumas poliméricas, foram estudados os seus processos de formação e as suas principais características e aplicações. De seguida foram desenvolvidos compósitos de cortiça a partir de um aglomerante utilizado em processos existentes na fábrica, por forma a obter compostos com propriedades com potencial, onde a presença da cortiça seja valorizada e que satisfaçam os requisitos do mercado. Paralelamente também foi estudada a viabilidade da cortiça nos processos de esponjamento de resinas acrílicas. Todos os materiais desenvolvidos foram testados e caracterizados através de ensaios mecânicos e posteriormente comparados entre si e com potenciais concorrentes no mercado. No caso dos protótipos de compósitos de resinas acrílicas com cortiça, foi efetuado um *scale-up* piloto.

## 1.2 Apresentação da Empresa

A Corticeira Amorim SGPS, S.A. lidera o setor mundial de produtos de cortiça, a sua proposta de valor consiste num acréscimo de valor económico à cortiça, de forma competitiva, diferenciada e inovadora, em perfeita harmonia com a natureza. Com 146 anos de liderança no setor e mais de 46 patentes registadas, a Corticeira Amorim SGPS, S.A. encontra-se estruturada em 5 unidades de negócio autónomas diferentes, a Amorim Florestal (responsável pela armazenagem e preparação da matéria-prima), a Amorim & Irmãos (produção de rolhas de cortiça), Amorim Revestimentos (distribuição de revestimento de pisos e paredes em cortiça), Amorim Isolamentos (produção de materiais de isolamento) e a Amorim Cork Composites.

Celebrando neste momento 55 anos de atividade, a Amorim Cork Composites (ACC) é a unidade de negócio mais científica da Corticeira Amorim, aproveitando a cortiça não utilizada no resto das unidades de negócio para desenvolver e produzir novas soluções de compósitos de cortiça.

As atividades principais da ACC consistem na produção de aglomerados técnicos de cortiça, granulados e produtos de cortiça com borracha, aproveitando da melhor maneira as propriedades apelativas da cortiça [1].

### **1.3 Contributos do Trabalho**

Este trabalho insere-se num projeto de investigação dentro do departamento de inovação da ACC no qual estou apenas eu inserido sobre a orientação da Eng<sup>a</sup> Marta Reinas. Os objetivos deste projeto já tinham sido previamente estudados antes da minha chegada à empresa, no entanto, dado que se foca na produção de amostras do qual de momento não existe tecnologia na fábrica da empresa para reproduzir, acredito que seja dada maior prioridade a outros projetos de investigação em relação a este. Os processos inicialmente utilizados revelavam pouca experiência com este tipo de materiais, no entanto foram otimizados processos de produção para todas as amostras desenvolvidas. As formulações associadas a cada tipo de compósito também “partiram do zero”, estando agora também finalmente otimizadas, dependendo da aplicação do compósito.

### **1.4 Organização da Tese**

Além deste capítulo de introdução, esta tese separa-se em cinco capítulos. O primeiro, denominado “Contexto e Estado da Arte”, começa por explicar a relevância da cortiça como matéria-prima, a sua origem, propriedades e composição química e física. De seguida é feita uma introdução às espumas poliméricas, a sua caracterização e o seu mercado. É depois explicada a química por detrás das espumas utilizadas, os seus processos de produção e aplicações.

O segundo capítulo, “Materiais e Métodos”, explica todas as caracterizações dos materiais efetuadas, além dos processos de produção e matérias-primas por detrás dos protótipos obtidos.

No capítulo “Resultados e discussão” são detalhados todos os processos de otimização efetuados e a explicação passo-a-passo de como se obteve os eventuais protótipos finais. Os protótipos finais foram de seguida comparados com referências de mercado de modo a determinar a sua viabilidade.

Finalmente, nos últimos dois capítulos, é feita uma apreciação de todo o trabalho desenvolvido e as conclusões retiradas deste projeto.

## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 A Cortiça

Normalmente conhecida pela sua utilização como rolhas e revestimentos, a cortiça consiste na casca do sobreiro (*Quercus suber L.*) [1], uma matéria-prima natural e renovável com propriedades únicas, tendo como função biológica a proteção das células vivas da planta ao ambiente exterior. Esta árvore necessita de uma grande quantidade de luz solar e ao mesmo tempo alta humidade, estando o seu crescimento restrito à área mediterrânica. Existem cerca de 2 200 000 hectares de floresta de sobreiro no mundo, sendo a produção anual de cortiça cerca de 200 mil toneladas. Portugal encontra-se como o maior produtor mundial com uma quota de 49,6%, seguindo-se a Espanha com 27% e Marrocos com 5,8%, outros produtores com uma quota apreciável incluem a Argélia, Tunísia, Itália e França [2].

A cortiça é retirada do sobreiro a cada nove anos (após esta chegar a um diâmetro de 25 cm) sem o corte da árvore e com um cuidado assegurado de modo a que a árvore não sofrerá problemas adversos no futuro. Após plantado, o sobreiro demora 25 anos até poder ser descortiçado pela primeira vez, no entanto existe uma irregularidade significativa entre a 1ª cortiça colhida (cortiça virgem), a 2ª colheita (cortiça secundária) e as colheitas seguintes, denominadas de amadia, tendo finalmente a qualidade necessária para ser utilizada para a produção de rolhas. As aplicações para as diferentes colheitas de cortiça podem ser encontradas no anexo 1.

A cortiça é uma espuma natural composta por pequenas células de forma hexagonal arranjadas de modo a que não haja espaço entre células, a sua densidade pode variar entre cerca de 80 kg/m<sup>3</sup> até 240 kg/m<sup>3</sup>, dependendo de uma grande quantidade de fatores, como idade e o seu tratamento. Uma densidade alta é em parte causada por paredes de célula mais espessas e enrugadas (dado que as paredes celulares em si têm uma densidade de 1200 kg/m<sup>3</sup>). Esta enrugação pode ser parcialmente eliminada com a fervura da cortiça, que também aumenta a sua porosidade, resultando numa densidade menor e maior uniformidade.

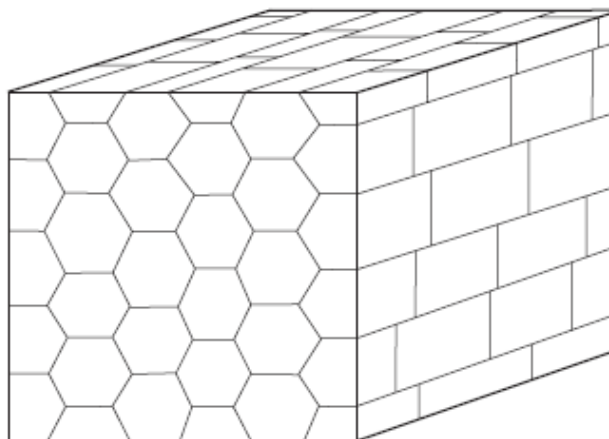


Figura 1 - Estrutura tridimensional da cortiça [4]

Tal como na sua densidade, a composição química da cortiça também apresenta uma variabilidade alta, dependendo de fatores como qualidade da terra, clima, idade e origem genética. Uma composição típica para cortiça amadia é mostrada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição Química da cortiça amadia [5]

| Componente      | Percentagem |
|-----------------|-------------|
| Suberina        | 42%         |
| Lignina         | 21,5%       |
| Polissacarídeos | 16%         |
| Extratáveis     | 13%         |
| Outros          | 7%          |

A suberina é o componente estrutural principal das paredes celulares da cortiça, é um polímero cuja composição química exata ainda está por definir, no entanto a sua unidade repetente é exclusivamente linear e formam uma estrutura enfiada, conferindo assim as propriedades elásticas à cortiça, prevenindo o colapso das paredes celulares [3].

A lignina é um polímero isotrópico reticulado responsável pela rigidez estrutural das células e pela sua resistência à compressão. Os polissacarídeos na cortiça incluem celulose e hemicelulose e partilham a mesma função que a lignina na sua estrutura. Os extratáveis são componentes que podem ser solubilizados sem causar uma variação nas propriedades da cortiça, estes incluem taninos (compostos fenólicos extraídos por solventes polares) e diversas ceras (extraídos por solventes apolares).

As aplicações da cortiça encontradas no dia-a-dia devem-se às suas propriedades gerais e mecânicas excecionais, que estão resumidas na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas e físicas da cortiça [6]

| Propriedade                                                 | Valor                         |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Densidade ( $\text{kg m}^{-3}$ )                            | 80-240                        |
| Condutividade térmica ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )   | 0,045 (cortiça)<br>0,025 (ar) |
| Condutividade elétrica ( $\text{S m}^{-1}$ )                | $1,2 \times 10^{-10}$         |
| Resistividade acústica ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) | $1,2 \times 10^5$             |
| Calor específico ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )       | 350                           |

|                                                         |                            |
|---------------------------------------------------------|----------------------------|
| Coeficiente difusão água ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) | $4 \times 10^{-10}$        |
| Esforço de compressão (MPa)                             | 8-20 (crua)<br>6 (fervida) |
| Módulo de <i>Young</i> (MPa)                            | 38                         |
| Tensão de Rotura (MPa)                                  | 1                          |
| Alongamento de Rotura                                   | 5%                         |

Quando comparado a outras espumas, a cortiça tem uma pequena variação de propriedades devido à sua estrutura definida, embora seja pouco rígida, a cortiça é bastante forte e destaca-se principalmente pela sua baixa condutividade térmica e elevado esforço de compressão. Esta combinação de propriedades confere à cortiça características únicas, sendo assim utilizados como vedantes, conforto térmico e mecânico ao andar sobre pisos, isolamento térmico e acústico, entre outros.

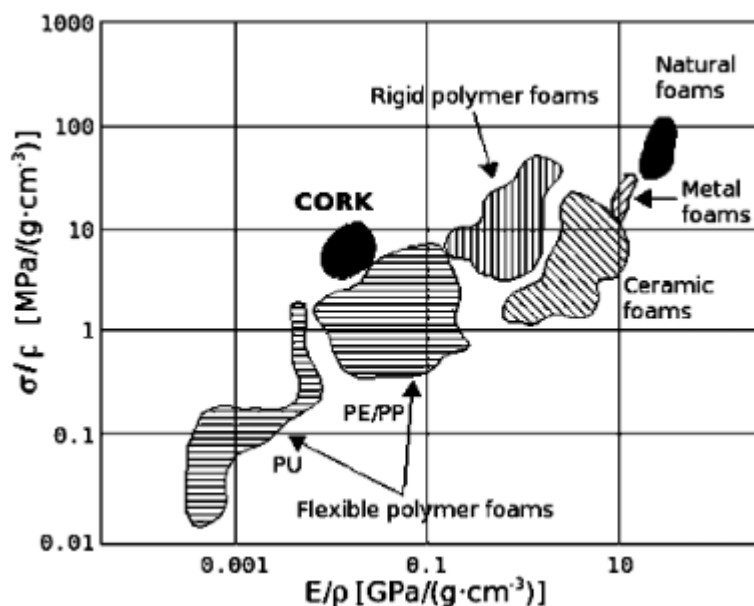


Figura 2 - Comparação de módulo de compressão e módulo de *Young* para várias espumas e cortiça [7]

## 2.2 Espumas poliméricas

Espumas poliméricas são produzidas a partir da combinação de uma fase sólida/líquida com uma fase gasosa de uma maneira abrupta que não permite ao sistema responder a tal mudança. A espuma resultante tem, portanto, uma matriz de polímero com bolhas de gás (estruturas de célula fechada) ou tuneis de gás (estruturas de célula aberta) incorporados.

Espumas de célula aberta tendem a ser mais flexíveis, enquanto que espumas de célula fechada são mais rígidas.

Tal como os polímeros, as espumas podem ser separadas em espumas termoplásticas ou termoendurecíveis, além de espumas rígidas ou flexíveis. Espumas termoplásticas tendem a ser degradáveis e recicladas, enquanto que termoendurecíveis são mais difíceis de reciclar devido ao seu alto teor de reticulação.

A popularidade de espumas poliméricas deve-se às suas propriedades vantajosas semelhantes às da cortiça, baixas densidades que permitem uma maior facilidade de transporte e redução de massa utilizada, baixa condutividade térmica, além do conforto que permite com a sua utilização na indústria mobiliária. A adversidade confrontada pela indústria de momento deve-se maioritariamente ao seu impacto no ambiente, nomeadamente: (i) as matérias-primas são maioritariamente provenientes da indústria de petróleos; (ii) existe uma dificuldade em descartar e reciclar resíduos; (iii) as espumas são inflamáveis e os agentes de expansão utilizados apresentam efeitos secundários.

De modo a caracterizar a estrutura da espuma, que pode depender da formulação utilizada e do grau de expansão, são normalmente medidos os seguintes parâmetros [8]:

- **Densidade relativa** - A razão de densidade entre a espuma e o seu polímero original, também considerada a fração volúmica de polímero na espuma, espumas de baixa densidade tendem a ter uma densidade relativa inferior a 0,1.
- **Tamanho de célula** - Na prática existe uma distribuição muito grande entre os tamanhos de célula que se deve à formação de células maiores através da difusão de células mais pequenas. Os fornecedores de espumas tendem a especificar um tamanho de célula médio.
- **Razão células abertas/células fechadas** - Um parâmetro importante para determinar propriedades em espumas de baixa densidade, obtido através de um teste de permeação de água.
- **Anisotropia** - Dado que as espumas não tendem a poder expandir livremente nas três dimensões possíveis, haverá sempre alguma variação estrutural dependendo da direção em que se está a fazer a medição. Os fornecedores tendem a divulgar as propriedades do seu material medidas em mais do que uma direção.
- **Estrutura de célula** - Espumas de maior densidade tendem a ter estruturas mais curvadas, enquanto que espumas de menor densidade exibem normalmente uma estrutura de um dodecaedro pentagonal.

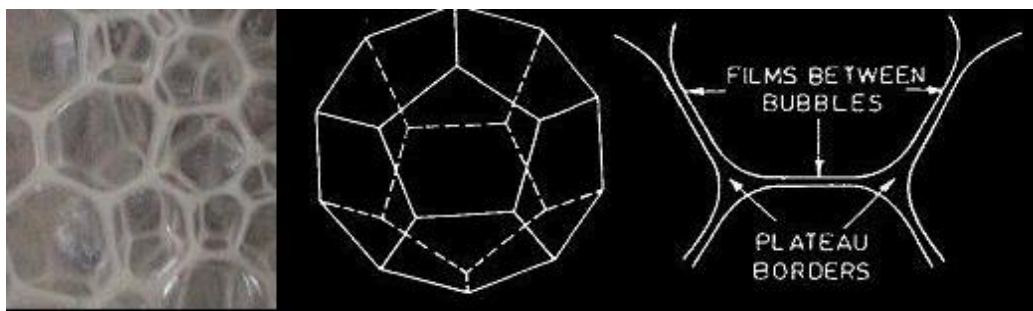


Figura 3 - Estrutura de dodecaedro pentagonal para espumas de baixa densidade [9]

### 2.2.1 Agentes de Expansão

A fase gasosa da maioria das espumas poliméricas provém do agente de expansão utilizado no processo de produção. Agentes de expansão incluem gases que expandem quando a pressão é aliviada, líquidos que desenvolvem células ao tornarem-se gases ou agentes químicos que se decompõem ou reagem com a ação do calor ou de um catalisador para formar um gás. O agente de expansão é o fator determinante para controlar a densidade, microestrutura celular e morfologia da espuma e estas propriedades acabam por definir a aplicação final do produto. Os agentes de expansão podem ser classificados como físicos ou químicos [8].

Agentes de expansão físicos geram gás para a expansão do polímero através de uma mudança de estado físico. Esta mudança pode incluir volatilizações de líquidos ou a libertação de um gás comprimido até à pressão atmosférica depois deste ser incorporado no polímero, a uma temperatura e pressão geralmente elevada. Estes agentes são usados em todo o tipo de produção de espumas, tanto termoplásticas como termoendurecíveis, sobre uma gama relativamente larga de densidades. São os únicos agentes de expansão utilizados quando a espuma final requer uma densidade abaixo dos  $50 \text{ kg/m}^3$ , estes agentes tendem também a ter baixo preço, mas poderão necessitar de equipamento especializado para serem utilizados.

Desde a introdução de espumas poliméricas no mercado que os agentes de expansão físicos preferidos têm vindo a ser os clorofluorocarbonetos (CFCs). Os CFCs não são inflamáveis, têm ponto de ebulição adequados e apresentam boas propriedades de isolamento térmico, no entanto estão de momento banidos em muitos países devido ao efeito de destruição que têm na camada do ozono. Mais recentemente os hidroclorofluorocarbonetos (HCFCs) e hidrofluorocarbonetos (HFCs) têm sido utilizados dado que o seu impacto no ozono é consideravelmente menor e conferem propriedades semelhantes à espuma. No entanto, os HCFCs e os HFCs ainda apresentam grande potencial de aquecimento global, tendem a ter um menor prazo de validade e podem por vezes ser inflamáveis, reduzindo assim a segurança conferida à espuma produzida. A indústria hoje em dia tende, portanto, a utilizar gases inertes,

especialmente dióxido de carbono e azoto, dado que ambos têm muito baixo custo, existem em grandes quantidades, e são mais tolerados a nível ambiental.

Agentes de expansão químicos são compostos que libertam gás, sob as condições de processo de produção da espuma, ou por decomposição térmica ou devido a uma reação química. O uso deste tipo de agentes resulta na decomposição da molécula original, um ou mais gases (normalmente dióxido de carbono ou azoto) são libertados para a expansão do polímero, e um resíduo sólido permanece no polímero expandido. Estes agentes de expansão são mais utilizados para produzir borrachas e espumas de densidade alta ou média (por volta dos 800 a 400 kg/m<sup>3</sup>). O preço relativamente elevado dos agentes de expansão impede a sua utilização para a produção de espumas menos densas. A razão principal para o uso de agentes de expansão químicos é a sua versatilidade, dado que podem ser introduzidos em qualquer linha de produção sem ser necessário fazer grandes alterações ao processo.

Os agentes de expansão químicos tanto podem ser exotérmicos como endotérmicos. Os exotérmicos não só causam uma mudança na temperatura de fusão do polímero como aumentam a velocidade de reação ao longo de tempo, sendo extremamente difícil de a limitar antes que a decomposição se tenha dada por inteiro. A azodicarbonamida (ADC) é de longe o agente de expansão químico exotérmico mais utilizado, representado cerca de 90% dos agentes químicos utilizados na Europa, outros incluem derivados de hidrazina e semicarbazida. Agentes endotérmicos absorvem calor durante a sua decomposição, que dá lugar a uma gama de temperaturas de decomposição e tempos de reação maiores. Os mais comuns incluem bicarbonatos, derivados de ácido policarboxílico e tetrazol.

### **2.2.2 O Mercado de Espumas Poliméricas**

O mercado global de espumas poliméricas tem um valor estimado de 131,1 mil milhões de dólares por ano, ao qual corresponde uma produção anual de 18 milhões de toneladas, com um crescimento anual médio de 7,7% durante os últimos cinco anos, dada a grande procura e grande exigência necessária em indústrias extremamente competitivas, como a indústria automóvel, construção e de embalagens [10].

O mercado de espumas contém um largo número de empresas há muito tempo estabelecidas e de grande dimensão. Os fornecedores tendem a competir principalmente sobre um compromisso de inovação, preço, custo de operação além de qualidade do produto. Os fornecedores que lideram o mercado incluem a Armacell, Arkema, BASF, The Dow Chemical Company, Rogers Communications, Huntsman International, Mitsui Chemicals, Europur, entre outras [11].

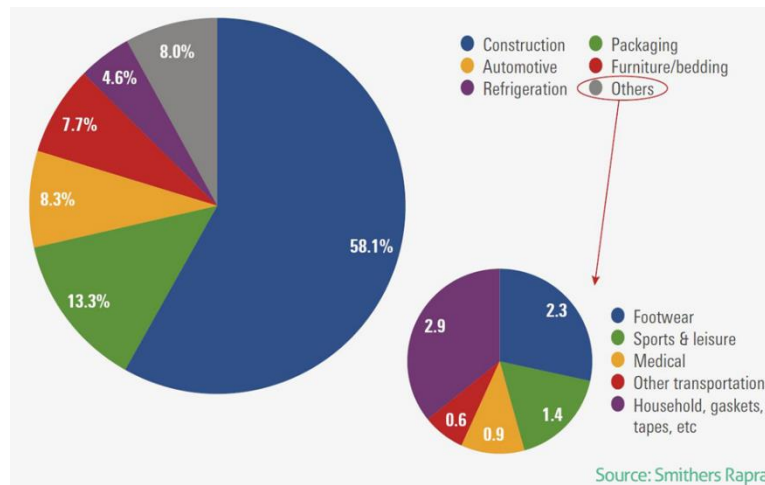


Figura 4 - Vendas globais de espumas poliméricas por segmento, 2015 [12]

De acordo com a figura, podemos perceber que aplicações na indústria de construção geram cerca de 58% da procura por espumas, principalmente para isolamento térmico e acústico. As embalagens são a segunda maior aplicação para espumas, principalmente para uma variedade de aplicações a curto prazo de modo a proteger bens durante armazenamento e transporte. O resto da procura deve-se a uma variedade de aplicações, como automóveis, colchões de cama, refrigeração e outras aplicações que usam volumes relativamente baixos de espuma.

Embora todas as espécies de espumas poliméricas têm seguido a tendência de aumentar a quantidade produzida anualmente, o poliuretano (tanto rígido como flexível) continua a ser de longe a espuma mais popular no mercado, seguido em ordem decrescente pelo poliestireno expandido, espumas de cloreto polivinilo (PVC) e poliolefinas.

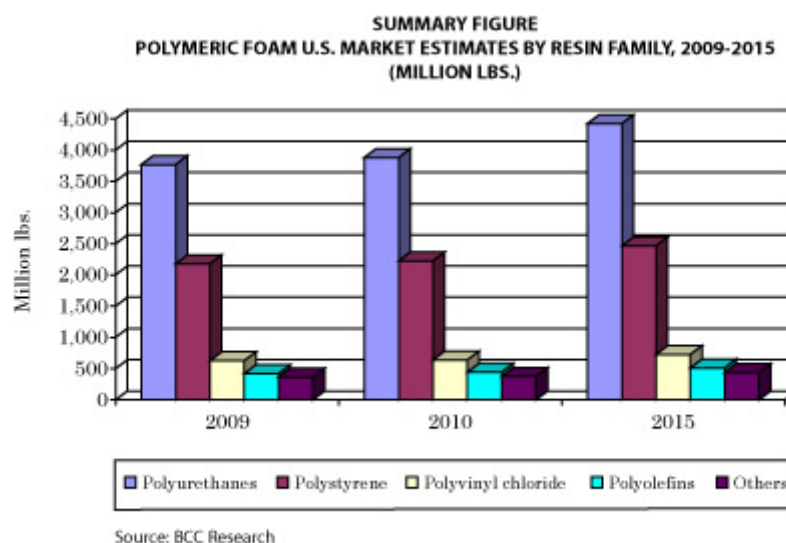


Figura 5 - Vendas globais de espumas poliméricas por família de espuma [10]

As oportunidades de crescimento para fornecedores encontram-se agora na mudança de foco para produtos mais sustentáveis e com menos impacto para o ambiente. As propriedades dos materiais que necessitam de melhoria são bastante diversas, tais como: a redução de compostos orgânicos voláteis (COVs) de modo proteger a saúde de trabalhadores e melhorar a qualidade de ar interior; melhores isolamento térmico e acústico de modo a requerer menos material por cada painel; espumas com maior desempenho contra o fogo e a incorporação de nano-materiais nas mesmas [12] [13].

### 2.2.3 Poliuretanos

Poliuretanos são polímeros obtidos ao reagir um di- ou poli-isocianato com um poliál (Figura 7). O polímero contém ligações éster/éter da proporção do poliál e ligação de ureia e uretano provenientes da reação do isocianato. Tanto o isocianato como o poliál utilizado contêm dois ou mais grupos funcionais por molécula.

Os isocianatos estão envolvidos em todas as reações do processo para formar poliuretano, as duas reações principais são as reações de gel e de sopro. A reação de gel dá-se entre grupos isocianato e grupos hidroxilo de modo a formar uma ligação uretano que vai acrescentando peso molecular ao polímero e gelifica-o. A reação de sopro dá-se em dois passos, consumindo no processo uma molécula de água por cada dois grupos isocianato. A água inicialmente reage com o isocianato para produzir um intermediário (ácido carbâmico), que imediatamente se decompõe para formar uma amina e dióxido de carbono, sendo este o agente de expansão que preenche as células. A amina acaba por reagir com um segundo grupo isocianato para formar uma ligação ureia. Embora ambas as reações acrescentem peso molecular ao polímero, unicamente a reação do sopro produz o gás [8].

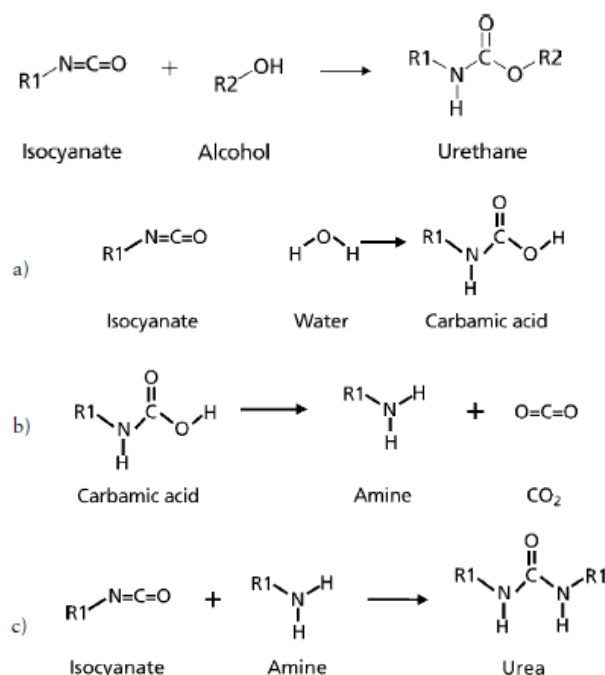


Figura 7 - Reações associadas à produção de poliuretanos [14]

O isocianato tem a capacidade de reagir com qualquer composto de hidrogénio, incluindo as ligações ureia e uretano formadas anteriormente, além de reagir consigo próprio. Em vez de se considerar cada reação individualmente, é utilizado o índice de isocianato de modo a que quem esteja a desenvolver formulações possa ter em conta as reações secundárias. O índice de isocianato é a percentagem de grupos isocianato relativos aos grupos de hidrogénio provenientes de água e hidroxilos na fórmula. Este índice é útil para calcular a razão estequiométrica entre os diferentes reagentes dado que tanto os isocianatos como os polióis podem ter funcionalidades muito variadas e não pode haver vestígios de reagentes no final da produção. O procedimento de cálculo está indicado no Anexo 2. Vários isocianatos encontram-se disponíveis no mercado, no entanto os mais populares são sem dúvida o TDI (diisocianato de tolueno) e MDI (Metileno difenil diisocianato).

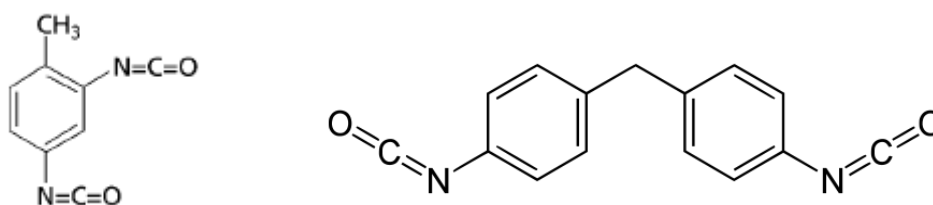


Figura 8 - Estrutura química de TDI (esquerda) e MDI (direita) [8][15]

Na indústria de poliuretanos, é utilizado o termo poliól para qualquer oligómero com 2 ou mais grupos hidroxilo que possa reagir com isocianatos durante o processo de produção da espuma. O poliól tende a conferir a flexibilidade ao polímero: polióis de baixo peso molecular ou alta funcionalidade tendem a produzir espumas rígidas, enquanto que polióis de elevado peso molecular ou funcionalidades baixas produzem espumas flexíveis. Na indústria de poliuretanos, três famílias de polióis são as mais utilizadas, cada uma conferindo propriedades diferentes à espuma final, sendo os polióis de poliéter os mais utilizados.

Tabela 3 - Propriedades conferidas por família de poliól a uma espuma de poliuretano [8]

| Propriedade          | Poliéter | Poliéster | Cópolimero |
|----------------------|----------|-----------|------------|
| Viscosidade          | Baixa    | Alta      | Média      |
| Estabilidade         | Alta     | Média     | Alta       |
| Resistência Mecânica | Média    | Excelente | Boa        |
| Resiliência          | Boa      | Média     | Excelente  |

Uma formulação de poliuretanos também inclui outros ingredientes de modo a conferir as melhores propriedades possíveis à espuma final:

- **Água** - Reage com o Isocianato para produzir o dióxido de carbono que preenche as células da espuma.

- **Surfactantes** - Emulsificam todos os reagentes da mistura e são responsáveis pela estabilização das membranas das células da espuma.
- **Catalisadores** - Aceleram as reações. Os catalisadores tendem a ter seletividade por só uma das reações do processo.
- **Antioxidantes** - Aumentam a estética final do produto, uma vez que as espumas de poliuretano tendem a ser brancas, mas amarelecem com o tempo.
- **Retardantes de fogo** - As espumas de poliuretano são muito utilizadas em móveis e partes de automóveis, nestas aplicações a espuma necessita de cumprir certas especificações que limitam a combustão do material.

Existem dois tipos de equipamentos para a produção de poliuretanos: máquinas que produzem grandes blocos contínuos e máquinas de moldagem que produzem partes separadas que são curadas na forma e tamanho do molde. Tanto um como o outro têm três sistemas principais: (i) o primeiro sistema são os tanques e tubagem que armazenam, pesam e bombeia a matéria-prima; (ii) o segundo sistema é o misturador que faz a mistura dos ingredientes; (iii) o terceiro sistema leva o líquido pré-espumado para fora do misturador e confere um espaço para a espuma expandir e curar.

O equipamento de espumas moldadas é desenhado de modo a despejar pequenas quantidades de líquido para o molde e por isso os tanques de alimentação e a tubagem tendem a ser mais pequenos do que para os equipamentos de blocos. Num equipamento de moldagem os aditivos já se encontram misturados e só duas correntes entram no misturador. Num equipamento de blocos a trabalhar em contínuo, o misturador poderá ter mais de 20 correntes de entrada de modo a acomodar para diferentes formulações, cada uma com o seu sistema de armazenamento e tubagens.

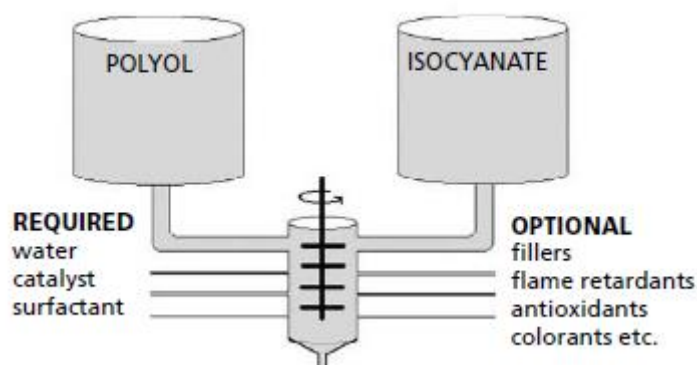


Figura 9 - Sistema de tanques de alimentação e misturador [8]

A maior diferença entre o processo em blocos e o moldado encontra-se na manipulação da mistura pós-agitação. O processo moldado tende a ter muitos moldes individuais que estão ligados a um carrossel. Moldes vazios são enviados até ao misturador, fechados e apertados, o molde tende a estar aquecido de modo a acelerar a cura da espuma. No processo em blocos, o

líquido proveniente do misturador é enviado para um transportador coberto em papel com um topo aberto. Uma máquina verte o líquido no papel e permite que este se espalhe pelo transportador antes que comece a espumar. O transportador é rebaixado por uma série de pratos que ajudam a melhorar o perfil da espuma. A espuma proveniente deste equipamento tende a ter uma estrutura de célula uniforme, mas pouca mistura tende a chegar às bordas do transportador, sendo assim, é utilizado um dispositivo que levanta os lados do papel enquanto a espuma ainda está a expandir, com esta tecnologia, os blocos de espumas produzidos tendem a ter uma largura de 2 metros e uma altura de 1 metro.

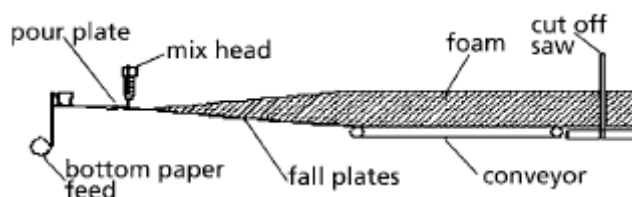


Figura 10 - Diagrama do terceiro sistema de uma linha de produção de poliuretano [8]

As aplicações de poliuretanos são extremamente diversas, desde produtos amortecedores até espumas técnicas e especializadas, a indústria de transporte e móveis são os maiores consumidores, sendo a construção e indústria de embalagens também mercados de grande procura.

#### 2.2.4 Resinas acrílicas

Resinas acrílicas são um grupo de substâncias derivadas do ácido acrílico que quando adicionadas à tinta, conferem boa resistência ao clima, brilho e retenção de cor em aplicações externas. A sua utilização na indústria tem vindo a crescer, dadas as vantagens que confere a superfícies sólidas. Estas incluem aumentar a sua termoformabilidade (a capacidade de aquecer, moldar e depois arrefecer um material sem efeitos adversos) e conferir uma maior durabilidade quando comparado a outras resinas [17].

Estas são vendidas como dispersões aquosas misturadas com estireno e acrilonitrilo (para reduzir custo), que podem facilmente ser espumadas através de agitação mecânica. As propriedades da espuma obtida podem ser manipuladas com a adição de surfactantes e espessantes à resina [18].

As resinas acrílicas são, no entanto, mais caras do que outras resinas, como conferem menos aspetos visuais quando comparados aos poliésteres.

### 2.2.5 Underlays

Os *Underlays* são uma das aplicações frequentemente discutidas para os protótipos desenvolvidos durante a elaboração desta dissertação. Estes são essencialmente uma camada fina de um compósito amortecedor feito de materiais diversos como espumas, borracha, feltro ou cortiça [19]. Existem várias vantagens em proceder com a instalação de um *underlay*, estas incluem [20]:

- A proteção do pavimento a imperfeições que surgem no subpavimento.
- Evitam a circulação de vapor de água no piso enquanto aumentam a resistência térmica.
- A instalação de um *underlay* reduz o impacto e o som refletido proveniente de ruídos e passos durante o dia.
- Torna o pavimento mais confortável para andar em pé.

A ACC de momento faz tanto *underlays* de aglomerado de cortiça como de uma mistura de cortiça com poliuretanos, EVAs e borracha reciclada.



Figura 11 - *Underlays* de aglomerado de cortiça (esquerda) e de cortiça com poliuretano (direita)

### 3 Materiais e Métodos

Tendo em consideração as diferentes aplicações possíveis, dependendo da família de espuma utilizada, os compósitos desenvolvidos foram caracterizados em diversas propriedades, sendo muitas delas comuns a ambos os materiais. Em particular foram consideradas as seguintes propriedades:

- **Densidade** - Uma menor densidade é desejada em espumas de modo a facilitar o transporte do produto e ao mesmo tempo aumentar o seu valor acrescentado. A densidade é inversamente proporcional ao volume de espaços vazios dentro do material e é calculada através da pesagem de amostras e da determinação da sua espessura média para amostras de dimensões predefinidas. A norma que rege esta medição é a ASTM F1315 -17.
- **Compressibilidade e recuperação** - São duas propriedades importantes para o caso de aplicações em *Underlays* e *Underscreeds*. Uma maior compressibilidade confere ao material uma maior habilidade de se adaptar a falhas na superfície durante a sua aplicação. Uma recuperação elevada confere ao material a capacidade de responder rapidamente a variações na espessura de um piso durante a sua vida útil.

Após determinação da espessura inicial da amostra sob a aplicação de uma pré-carga, é aplicada na amostra uma carga adicional constante durante 70 segundos, tempo após o qual a sua espessura é novamente registada. De seguida, a carga é removida e o material recupera naturalmente - 70 segundos após a carga ser removida a espessura residual do material é registada (Figura 12).

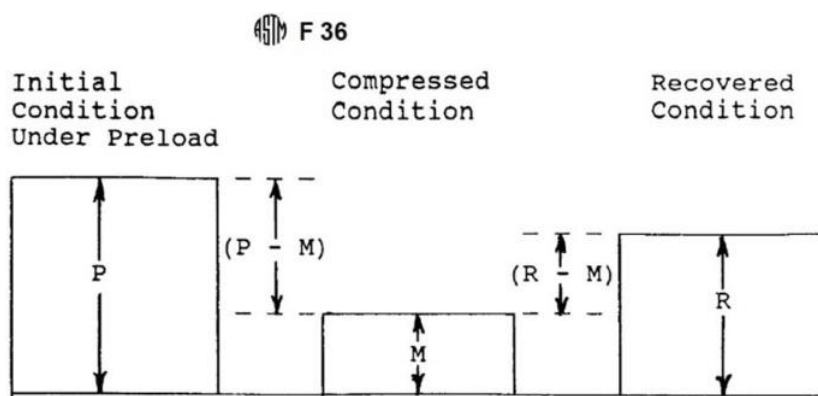


Figura 12 - Espessuras registadas durante o ensaio de Compressibilidade

- **Tensão de Rotura** - É uma medida da força necessária para levar uma amostra até ao seu ponto de quebra, uma maior tensão de rotura implica uma maior resistência à deformação elástica do material. Amostras de espessura determinada são sujeitas a uma

força crescente imposta por um tensómetro. Após quebra o ensaio é interrompido, a força aplicada e o alongamento do material são registados.

- **Porosidade** - A percentagem de um material que consiste em espaço vazio, podendo ser relacionado com a densidade relativa da espuma, sendo esta a razão entre a densidade da espuma sobre a densidade original dos componentes na formulação.
- **Diâmetro médio de poros** - Nas espumas à base de resinas acrílicas, o diâmetro médio de poros foi determinado através da análise estatística de imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *Scanning Electron Microscopy*). Para este efeito usou-se o SEM de bancada existente no LEPABE. No caso das espumas de poliuretano, tendo em conta o tamanho macroscópico dos seus poros (perfeitamente visíveis a olho nú), imagens digitais das espumas foram obtidas através do escaneamento das mesmas, seguido da utilização do programa *freeware* ImageJ para medição do diâmetro dos poros.
- **Envelhecimento Acelerado** - Neste ensaio, as amostras de espuma começam por ser sujeitas a uma temperatura de 140 °C durante 24 horas dentro de uma estufa. Em seguida as amostras são condicionadas à temperatura ambiente durante 12 horas. Finalmente, as propriedades físicas mais importantes das espumas, nomeadamente a compressibilidade e recuperação, são novamente avaliadas, sendo determinada a variação percentual destas propriedades após envelhecimento. Este teste é adaptado da norma ASTM D 3574.
- **Resistência à compressão a 50% deformação** - Neste ensaio as amostras são comprimidas até metade da sua espessura em cerca de 1 minuto. Tendo em consideração as espessuras variadas dependendo do tipo de espuma produzido, foi utilizada uma velocidade de deformação de 5mm/min para poliuretanos (mais espessas) e de 2mm/min para espumas de resinas acrílicas (menos espessas). De seguida é permitido à amostra recuperar à mesma velocidade imposta pelo equipamento. Este ensaio permite obter a tensão máxima a 50% deformação, o módulo de *Young* (a resistência à compressão) e a tenacidade (capacidade de absorver energia) do material. Este ensaio foi realizado usando o dinamómetro (marca Mecmesin, modelo multiTest 1-i) existente no LEPABE (Figura 13).
- **Rigidez dinâmica** - esta é a capacidade de um material usado sobre pavimentos para reduzir a transmissão do nível sonoro aos sons de percussão. A determinação da rigidez dinâmica é regida pela norma ISO 9052-1, onde é medida a frequência fundamental de ressonância de vibração do material. As amostras são vibradas através de um martelo de impacto em cima de uma placa, a excitação é provocada durante 20 segundos com marteladas de período e força constante. Uma menor rigidez dinâmica indica uma maior

capacidade de reduzir o som propagado. Esta propriedade foi determinada apenas para as espumas de poliuretano.

- **Absorção de água** - Amostras sob condições ambientais foram previamente pesadas e as suas espessuras determinadas, sendo depois imersas em água durante um período de 24 horas. Após a água em excesso ter sido removida, as amostras ficaram outras 24 horas expostas às condições ambientes originais e foram novamente pesadas e medidas. Embora não seja o fator mais importante na escolha de um *Underlay*, uma baixa absorção de água é desejada de modo a que o material não inche com a variação de condições de humidade durante a vida de serviço do material.

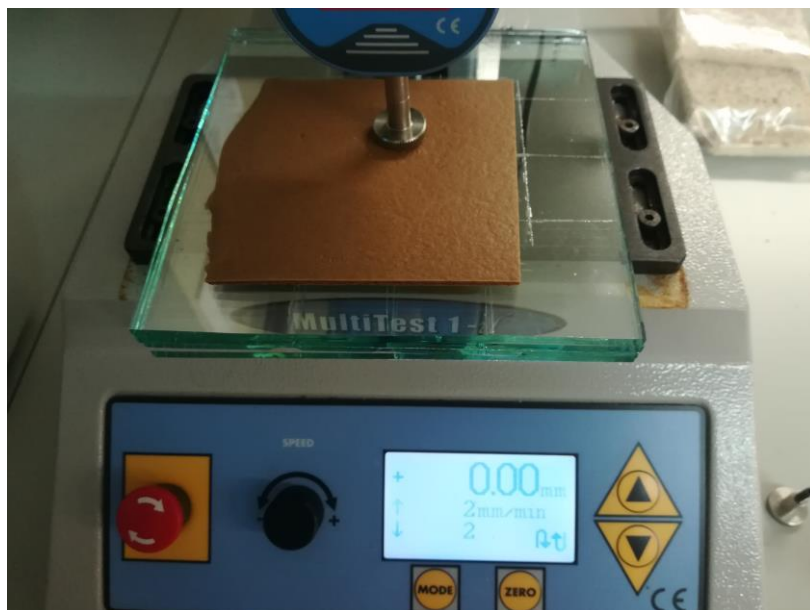


Figura 13 - Dinamómetro a efetuar ensaio



Figura 14 - Dispositivo de medição de frequência natural

## 3.1 Compósitos de Cortiça com Resinas Acrílicas

### 3.1.1 Materiais

A formulação base para o esponjamento de resinas acrílicas consiste em três componentes fundamentais: resinas acrílicas, estabilizantes e cargas.

As resinas acrílicas consistem em partículas de resina suspensas em água, que durante a sua cura se juntam e agem como um aglomerante à medida que a água evapora. Foram usadas duas resinas de base aquosa, fornecidas por um parceiro.

- **Resina 1** - Uma mistura de copolímero reticulado de ésteres acrílicos e acrilonitrilo. Esta resina confere propriedades mais flexíveis ao compósito final.
- **Resina 2** - Uma mistura de ésteres acrílicos e metacrílicos. Esta resina confere propriedades mais rígidas ao compósito final.

Os estabilizantes consistem em soluções adicionadas à resina que previnem o colapso e envelhecimento da espuma, alterando também a sua viscosidade e densidade. Foram usados cinco estabilizantes diferentes, fornecidos por um parceiro.

- **Estabilizante 1** - Consiste numa amida sulfurada que age como um surfactante.
- **Estabilizante 2** - Um poliuretano disperso, com uma viscosidade de 6000 mPa.s, que aumenta o perfil viscoelástico da mistura.
- **Estabilizante 3** - Dispersão de poliéter, com uma viscosidade de 4000 mPa.s, aumenta o perfil newtoniano da mistura.
- **Estabilizante 4** - Dispersão de poliuretano, com uma viscosidade de 4700 mPa.s, aumenta a pseudoplasticidade da mistura.
- **Estabilizante 5** - Um acrílico disperso, com uma viscosidade de 10 mPa.s, com carácter ácido, que requer neutralização da mistura até a um pH neutro.

Finalmente, são adicionadas cargas à mistura, de modo a conferir melhores propriedades mecânicas e ao mesmo tempo diminuir o custo total de formulação. Estas cargas podem ser de origem biológica (cortiça) ou de origem mineral. Os tipos de cortiça utilizados incluem:

- **Cortiça 5** - Grãos de baixa densidade com diâmetro abaixo de 0,5mm.
- **Cortiça 8** - Grãos de média densidade com diâmetro abaixo de 0,5mm.
- **Cortiça 9** - Cortiça em pó de baixa densidade.

As cargas de origem mineral testadas incluem:

- **Carga 1** - Filossilicatos do grupo mica.
- **Carga 2** - Silicatos hidratados de alumínio.
- **Carga 3** - Calcários.

- **Carga 4** - Um filossilicato hidratado.
- **Carga 5** - Uma sílica.

### 3.1.2 Métodos

O esponjamento de resinas acrílicas processa-se em 4 etapas. Numa 1ª etapa, após o desenvolvimento da formulação, pesam-se e adicionam-se a resina, o estabilizante e as cargas a um gobelé de 500 mL. Na 2ª etapa a mistura é agitada com uma batedeira de mão até esta ficar firme e não conseguir expandir mais de volume, durante cerca de 4 minutos.

Na 3ª etapa, a mistura é depositada numa chapa coberta por papel teflonado. Ao contrário do papel siliconado, o papel teflonado não encolhe com a absorção de água libertada durante a cura da espuma, sendo assim mais adequado para este processo, além de conferir à face da espuma com que se encontra em contacto uma propriedade adesiva, que possibilita novas aplicações comerciais ao material. A espessura da mistura é controlada mecanicamente através do uso de guias de 3 mm. Finalmente, na 4ª e última etapa, as guias são removidas e a espuma é curada numa estufa, sem aplicação de pressão, a uma temperatura otimizada de 100°C durante 90 minutos. O tempo elevado de cura deve-se ao perigo de perda de estrutura da espuma devido à perda de vapor de água a uma velocidade descontrolada (aplicação de pressão ou aumento de temperatura).



Figura 15 - Processo de esponjamento de resinas acrílicas

## 3.2 Poliuretanos

### 3.2.1 Materiais

As espumas de poliuretano produzidas provêm unicamente do **Pré-polímero 1**, um único componente à base de MDI utilizado para aglomerar grânulos de cortiça ou misturas de cortiça e borracha, cuja cura é dada com a adição de água.

A cortiça é adicionada como uma carga orgânica à mistura, tendo sido utilizados várias granulometrias de variadas densidades:

- **Cortiça 1** - Grãos de média densidade com diâmetro entre 2 e 3mm.
- **Cortiça 2** - Grãos de baixa densidade com diâmetro entre 3 e 4 mm.
- **Cortiça 3** - Grãos de baixa densidade com diâmetro entre 0,5 e 1mm.
- **Cortiça 4** - Grãos de média densidade com diâmetro entre 4 e 5 mm.
- **Cortiça 5** - Grãos de baixa densidade com diâmetro abaixo de 0,5mm.
- **Cortiça 6** - Grãos de média densidade com diâmetro entre 1 e 2mm.
- **Cortiça 7** - Grãos de alta densidade com diâmetro entre 1 e 2 mm.

Finalmente, **água** é utilizada como agente de expansão químico, reagindo com o isocianato presente no pré-polímero 1 de modo a formar dióxido de carbono gasoso, expandindo assim a mistura envolvente.

### 3.2.2 Métodos

Após o desenvolvimento da formulação pretendida, o pré-polímero 1, a cortiça e a água são adicionadas e pesadas num copo de plástico tarado. O copo de plástico é utilizado dado que a espuma curada é resistente à sua remoção com solventes e detergentes, sendo mais prático descartar os resíduos gerados e o recipiente. De seguida os ingredientes são agitados manualmente até se obter uma mistura relativamente homogênea, o esponjamento é instantâneo. Com a mistura homogênea, esta é passada para um molde (figura 16) com dimensões de 18 cm x 18 cm e espessura variável, a espessura é limitada por uma pequena chapa de folha de alumínio de baixa densidade (de modo a não colapsar a mistura).



Figura 16 - Molde utilizado para a produção de poliuretanos moldados

O molde encontra-se forrado com papel siliconado, um anti-aderente, de modo a que este possa ser reutilizável. O molde é de seguida introduzido numa estufa cuja otimização de processo conferiu uma temperatura de 90°C e um tempo de cura de 30 minutos. A cura pode ser feita à temperatura ambiente, até porque a reação de polimerização gera calor - no entanto, nesta situação, a cura demora vários dias.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Compósitos de Cortiça com Resinas Acrílicas

Neste capítulo é feita uma descrição do processo de otimização da formulação para a produção de compósitos de cortiça com resinas acrílicas, estudo de propriedades e possíveis aplicações.

#### 4.1.1 Otimização de Formulação

##### 4.1.1.1 Efeito dos estabilizantes

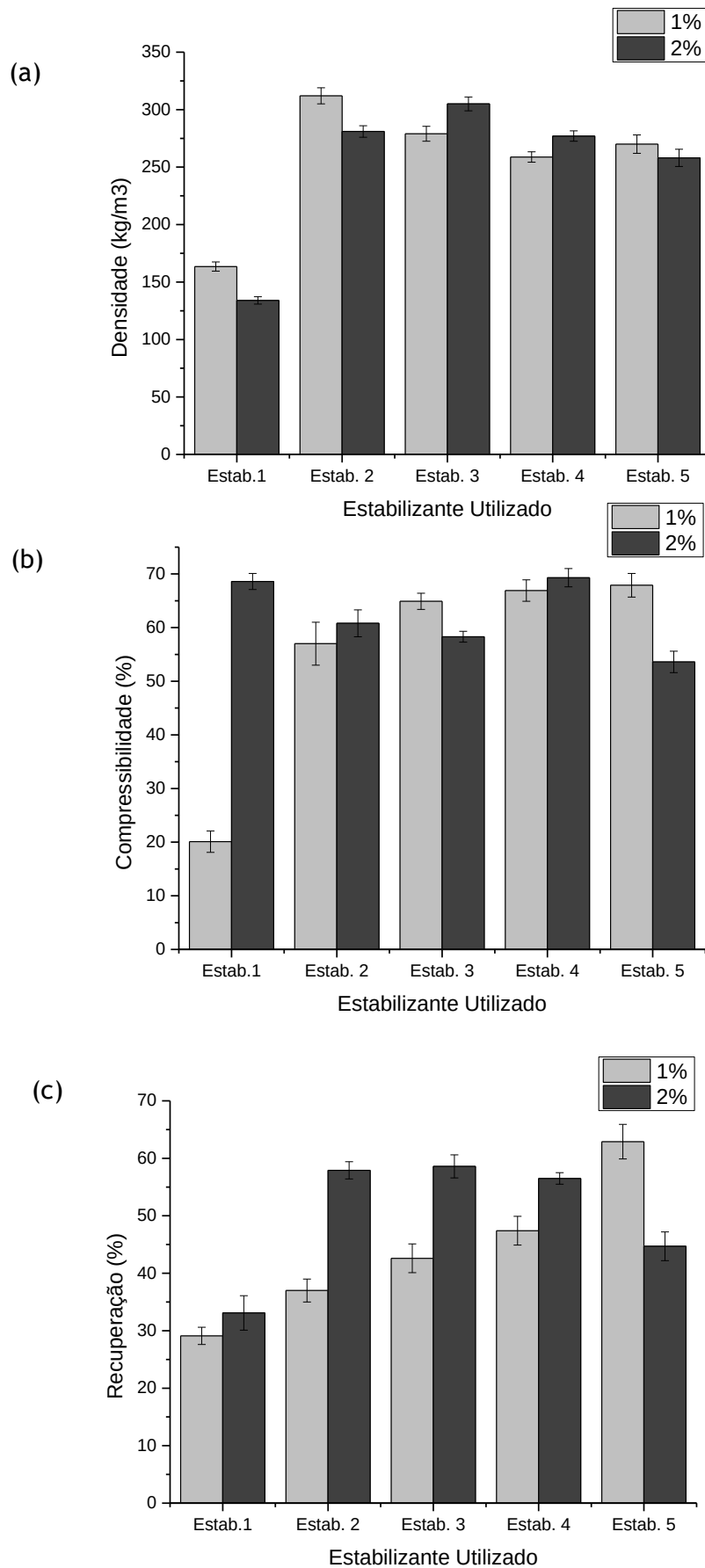
Tendo por base trabalho prévio realizado na ACC, foi utilizada inicialmente como tipo de cortiça a cortiça 5 uma vez que esta, devido à sua baixa granulometria ( $< 0.5$  mm por grão) e consequentemente maior área superficial por volume de cortiça, permite obter espumas com células mais fechadas e de menor diâmetro. Contrariamente, cortiças com maior granulometria podem conferir à espuma uma estrutura completamente aberta.

Uma resina acrílica esponjada apresenta sérios problemas em manter a sua estrutura e superfície intactas durante a cura sendo por isso necessário adicionar estabilizantes à resina de modo a prevenir estas ocorrências.



Figura 17 - Espuma de resina acrílica esponjada com cortiça de maior diâmetro de grão

Inicialmente foram estudados os efeitos de cinco estabilizante sugeridos e fornecidos por um parceiro. Seguindo as indicações do mesmo, testaram-se teores de estabilizantes de 1% e 2% e os seus correspondentes efeitos nas propriedades das espumas estudadas estão representados na figura 17.



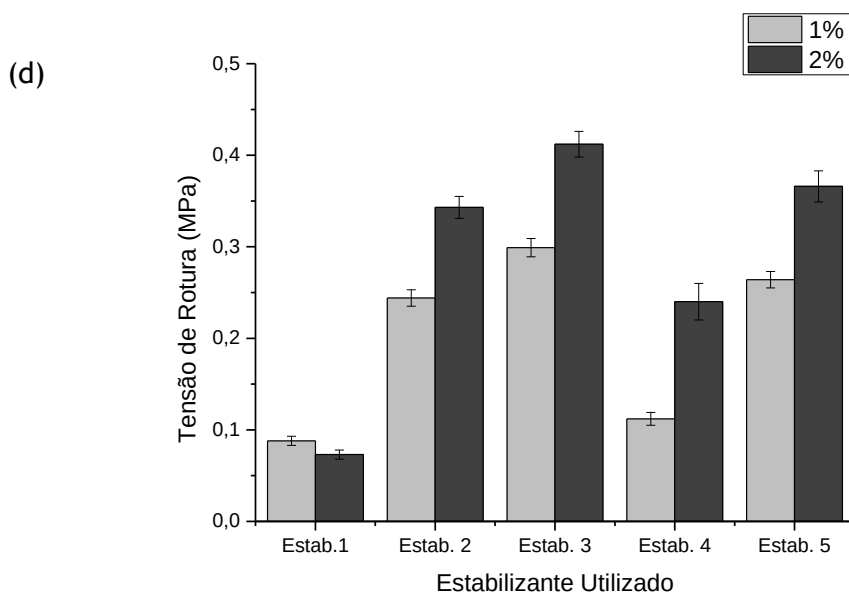


Figura 18 - Efeito de vários estabilizantes adicionados nas propriedades da espuma: (a) densidade; (b) compressibilidade; (c) recuperação; (d) tensão de rotura

Dado que o estabilizante 1 se trata de um surfactante, este faz com que núcleos de gás se consigam formar com menos energia e com a mesma energia geram-se, portanto, mais núcleos. Este fenómeno confere uma densidade e porventura uma tensão de rotura muito menor em relação ao resto dos estabilizantes. O estabilizante que confere a melhor combinação de propriedades mecânicas à espuma é o estabilizante 3, sujeito a uma maior densidade do material. Além disso este estabilizante apresenta maior variação de propriedades mecânicas com a duplicação da quantidade introduzida na formulação. Os estabilizantes 2, 4 e 5 tanto têm efeitos mecânicos indistinguíveis como apresentam efeitos macroscópicos não desejados, tal como superfícies demasiado abertas, cores pouco apelativas ou viscosidade de mistura demasiado alta. Decidiu-se, portanto, utilizar como estabilizante de referência o estabilizante 3 a um teor de 2% em relação à resina utilizada, para espumas contendo cortiça 5.

#### 4.1.1.2 Mistura de resinas acrílicas

Tendo em conta a inexistência de uma aplicação específica em mente para este tipo de espumas, decidiu-se estudar também o efeito de esponjar resinas acrílicas de desempenho mecânico diferente. A resina 1, utilizada inicialmente, cria compósitos bastante flexíveis com uma recuperação visco-elástica, enquanto que a resina 2 confere ao compósito uma recuperação mais imediata e aumenta a rigidez do material. O efeito de utilização de uma razão de resinas encontra-se na figura 19.

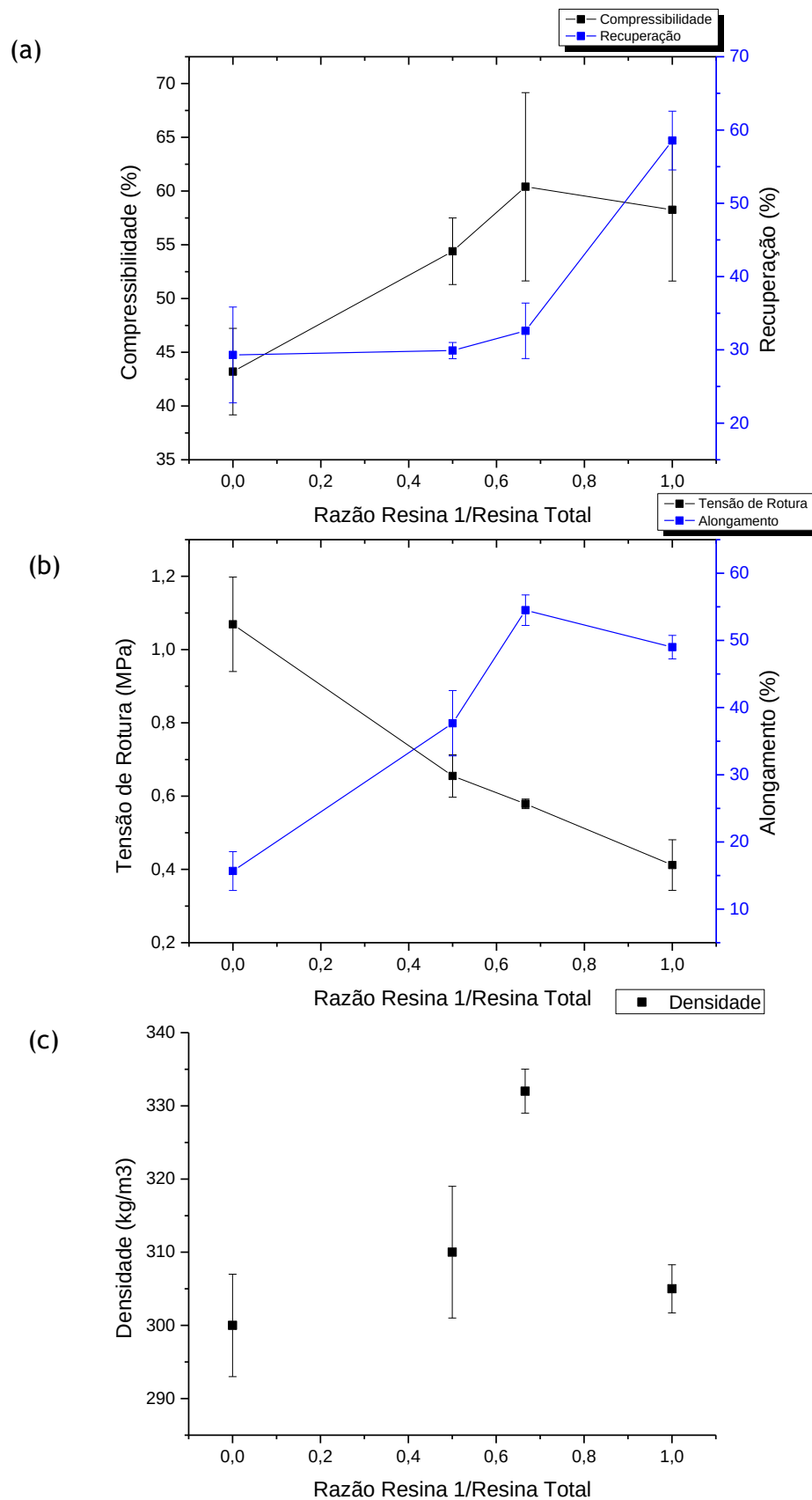


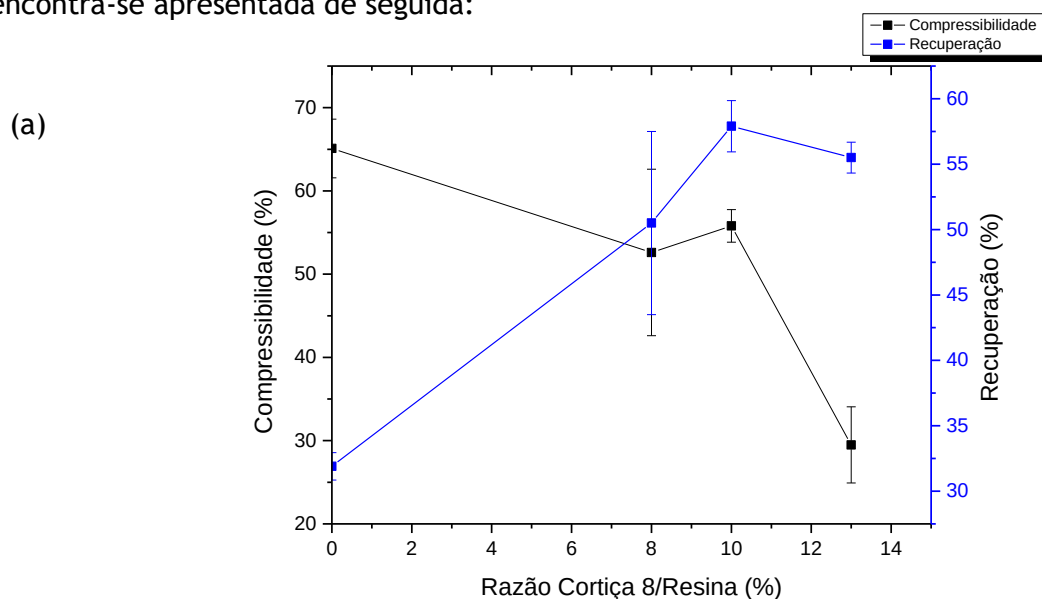
Figura 19 - Efeito de mistura de resinas nas propriedades determinadas: (a) compressibilidade e recuperação; (b) tensão de rotura e alongamento; (c) densidade;

A nível de *performance*, observa-se que no geral a compressibilidade aumenta com a razão “resina 1/resina total” e os resultados parecem apontar para um ponto ótimo de compressibilidade para uma razão “resina 1/resina total” = 0,66, embora este valor não seja conclusivo devido à barra de erro associada. De salientar que se observa também um aumento de densidade mais acentuado para uma razão resina 1/resina total = 0,66. A nível de possíveis aplicações, devia-se usar, portanto uma razão de resina 1/resina total de 0,66 para aplicações rígidas, enquanto que para compósitos flexíveis, a utilização exclusiva de resina 1 é mais indicada, obtendo densidades mais baixas e melhores compromissos de valores de compressibilidade e de recuperação. O módulo de *Young* associado a uma espuma com uma razão resina 1/resina total de 0,66 é de uma gama muito mais elevada que unicamente resina 1, estes valores podem ser conferidos no Anexo 7.

#### 4.1.1.3 Otimização dos teores de cortiça

Tal como as resinas sugeridas e trabalhadas têm origens químicas diferentes, também os diferentes tipos de cortiça utilizados apresentam uma variação muito considerável de densidade e desempenho mecânico. Todos os tipos de cortiça utilizados para o desenvolvimento destes compósitos são de granulometria muito baixa (< 0.5 mm), no entanto estes encontram-se de momento com poucas aplicações a nível industrial, apresentando assim grande potencialidade de serem utilizados como carga. Para cada tipo de cortiça utilizada (cortiças 5, 8 e 9), fez-se uma otimização da relação mássica entre a cortiça e a resina introduzida.

Para o caso da cortiça 8, uma cortiça de maior densidade utilizada em protótipos de desempenho mais rígido, priorizou-se a tensão de rotura do material em detrimento da compressibilidade e densidade. A influência desta relação nas propriedades estudadas encontra-se apresentada de seguida:



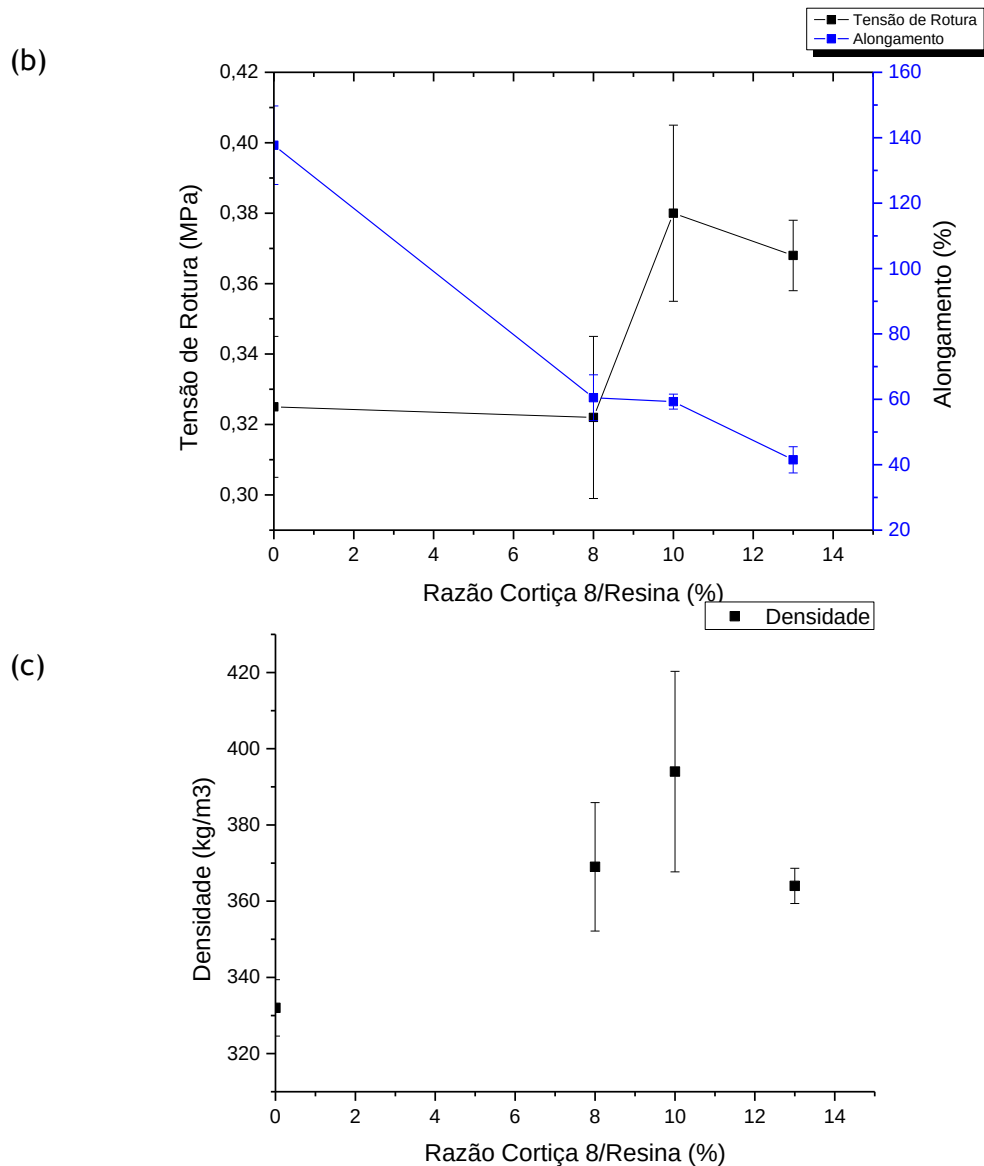


Figura 20 - Influência de cortiça 8 nas propriedades estudadas: (a) compressibilidade e recuperação; (b) tensão de rotura e alongamento; (c) densidade;

O melhor comportamento mecânico do material encontra-se a uma razão cortiça/resina = 10%, com um valor máximo de recuperação de 57,5% e uma tensão de rotura de 0,38 MPa.

O último tipo de cortiça utilizado foi a cortiça 9, sendo esta cortiça em pó em vez de grânulos abaixo dos 0,5 mm, conferindo ao compósito uma estrutura ainda mais homogênea, com apenas uma cor castanha leve. A variação da razão de cortiça 9/resina apresenta as mesmas tendências anteriormente discutidas, no entanto, dada a densidade mais baixa da cortiça 9, dá-se mais precocemente o desempenho mecânico ótimo para o compósito, a cerca de 5% de razão cortiça/resina.

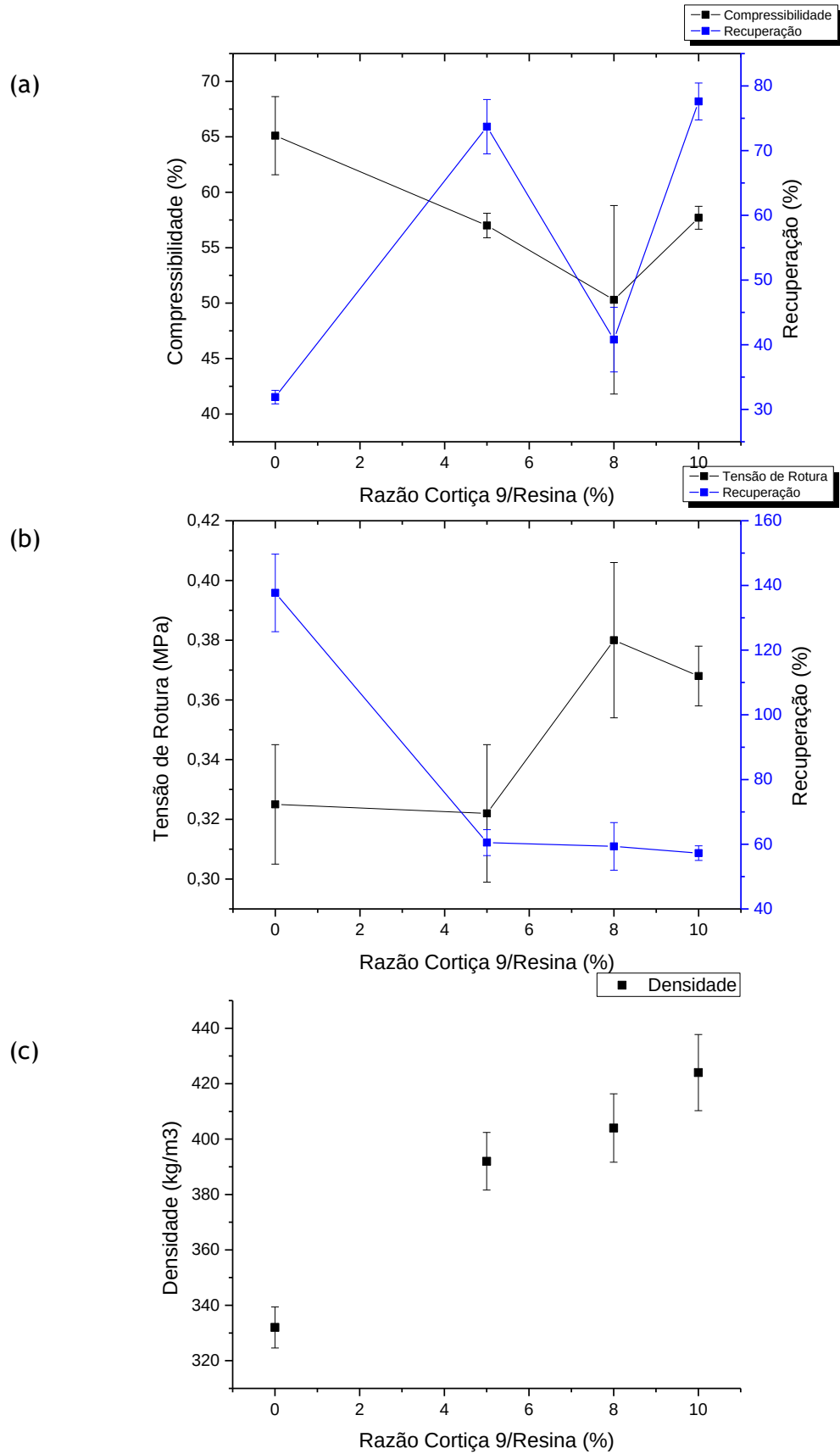


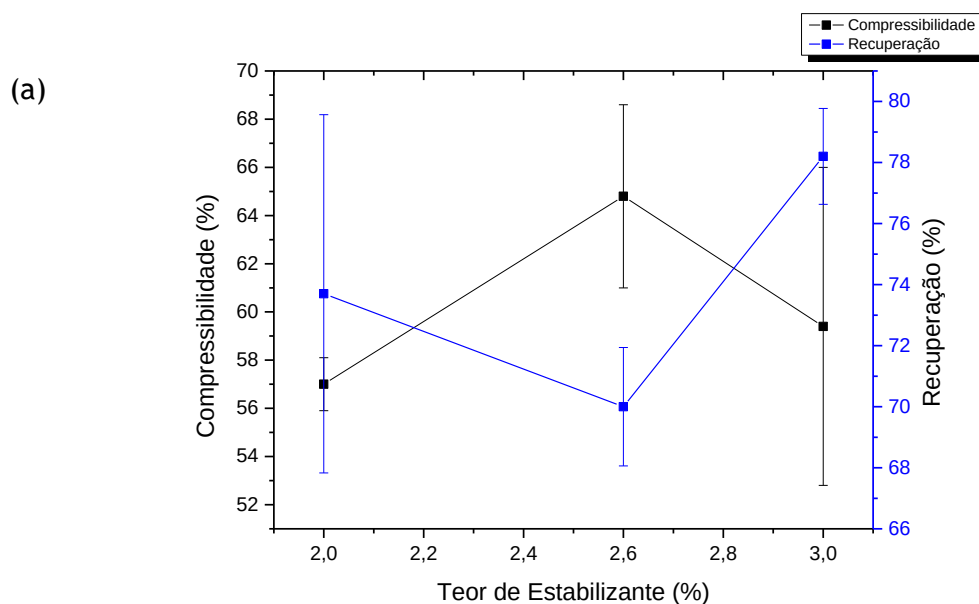
Figura 21 - Influência de cortiça 9 nas propriedades estudadas: (a) compressibilidade e recuperação; (b) tensão de ruptura e alongamento; (c) densidade;

#### 4.1.1.4 Otimização do estabilizante para cortiça 9



Figura 22- Fenômeno de fissurização presente para espumas com cortiça 9

A utilização de cortiça em pó (cortiça 9) na espuma traz, no entanto, um aspeto negativo ao sistema. Sendo a carga adicionada de menor granulometria, esta tem uma maior razão de área superficial por volume de cortiça, e existe uma maior quantidade em contacto com o estabilizante do sistema. É necessário, portanto voltar a re-otimizar o teor de estabilizante na formulação dado que para a mesma quantidade de estabilizante utilizada nas formulações de cortiça 5 e 8, para cortiça 9 esta apresenta muitas fissuras à superfície. Esta re-otimização é apresentada nas seguintes figuras:



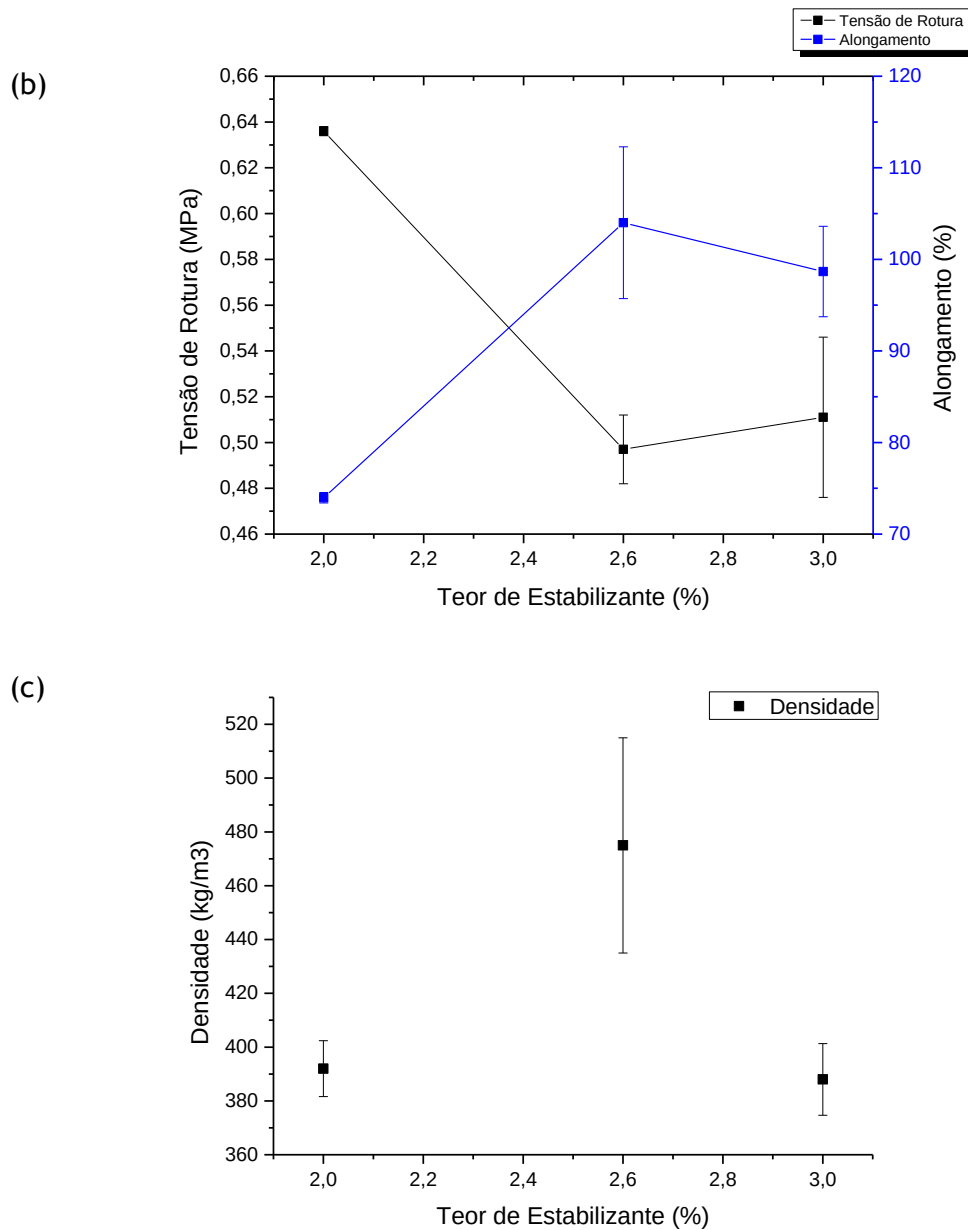


Figura 23 - Re-otimização de teor de estabilizante para cortiça 9: (a) compressibilidade e recuperação; (b) tensão de ruptura e alongamento; (c) densidade;

Um aumento em 1% do teor de estabilizante é suficiente para produzir compósitos de compressibilidade e recuperação mais elevadas, com a mesma densidade e com uma tensão de ruptura ligeiramente mais baixa.

Decidiu-se também não ultrapassar um teor de 3% dado que a este teor as fissuras à superfície desaparecem e o estabilizante é, por uma boa margem, o ingrediente mais caro da formulação.

Finalmente, dadas as propriedades mais relevantes que se quer conferir ao protótipo que inclui cortiça 8, foi decidido refazer a formulação associada com os teores previamente

otimizados para a razão de resinas também anteriormente discutida que confere maior resistência à compressibilidade (razão de 0,66).

Tabela 5 - Utilização de mistura de resinas no protótipo de cortiça 8

| Razão de Resina 1/Resina Total    | 0,66      | 1         |
|-----------------------------------|-----------|-----------|
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> )    | 364       | 321       |
| Compressibilidade/Recuperação (%) | 29,5/40,8 | 59,4/47,9 |
| Tensão de Rotura (MPa)            | 0,943     | 0,575     |

De facto, em detrimento da compressibilidade do material, é possível obter compósitos de quase o dobro da resistência mecânica com uma densidade relativamente baixa, para o protótipo associado ao tipo de cortiça 8, utilizou-se, portanto, a razão de resina 1/resina total de 0,66.

#### 4.1.1.5 Protótipos preliminares

Tabela 6 - Caracterização dos protótipos para cada tipo de cortiça e do *Benchmark*

| Tipo de Cortiça                   | 5         | 8         | 9         | <i>Benchmark</i> |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| Teor de Cortiça (%)               | 7,5       | 10        | 5         | -                |
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> )    | 305       | 364       | 388       | 806              |
| Compressibilidade/Recuperação (%) | 58,3/58,6 | 29,5/40,8 | 59,4/78,2 | 33,3/85,0        |
| Tensão de Rotura (MPa)            | 0,412     | 0,943     | 0,511     | 1,910            |
| Diâmetro médio de poros (µm)      | 144,4     | 110,5     | 99,9      | 233,2            |
| Gama diâmetro de poros (µm)       | 37-359    | 32-227    | 64-150    | 170-280          |

De modo a entender o próximo passo na otimização dos protótipos, foi utilizada uma amostra da concorrência utilizada como *Underlay*, a qual se suspeita conter cortiça em pó na sua formulação. Esta amostra, utilizada neste contexto como um *Benchmark*, consiste numa espuma de poliuretano misturada com cargas, coberta de um lado por um filme de plástico (PET) e do outro por um tecido, materiais que aumentam a resistência à deformação elástica do compósito. Observando agora a tabela 6, conseguimos entender que para as propriedades relevantes para a aplicação de um *Underlay*, o protótipo de cortiça 9, perante um aumento

ligeiro da densidade do material, tem um melhor desempenho em todos os níveis quando comparado ao protótipo de cortiça 5. Em relação ao *Benchmark*, o protótipo de cortiça 9 tem apenas metade da densidade, sendo este um fator manipulável para aumentar a recuperação e tensão de rotura do material de modo a estes serem equiparados. A nível morfológico, também o protótipo de cortiça 9 apresenta simultaneamente os poros de menor diâmetro médio e uma gama mais estreita de diâmetros de poros.

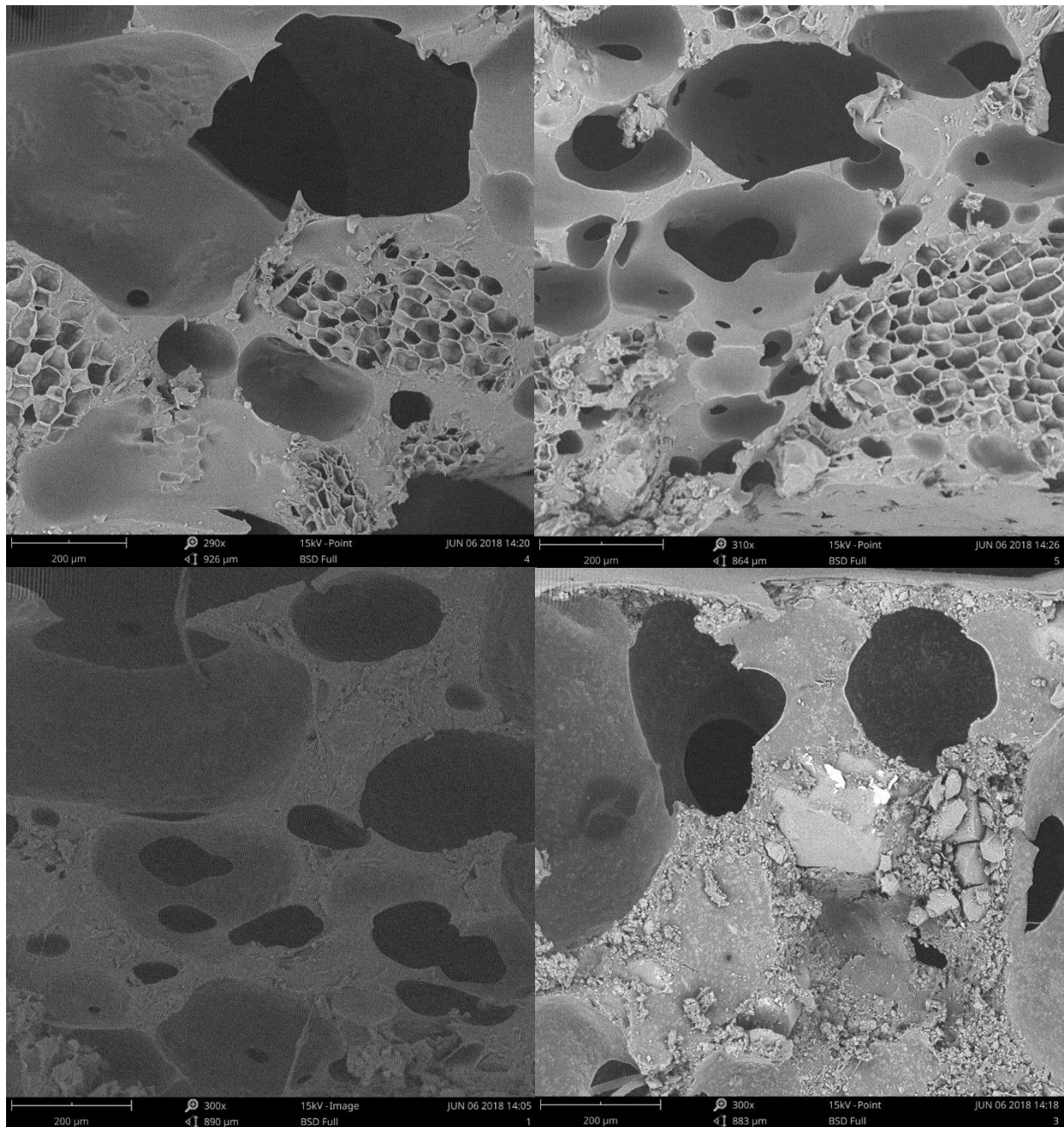
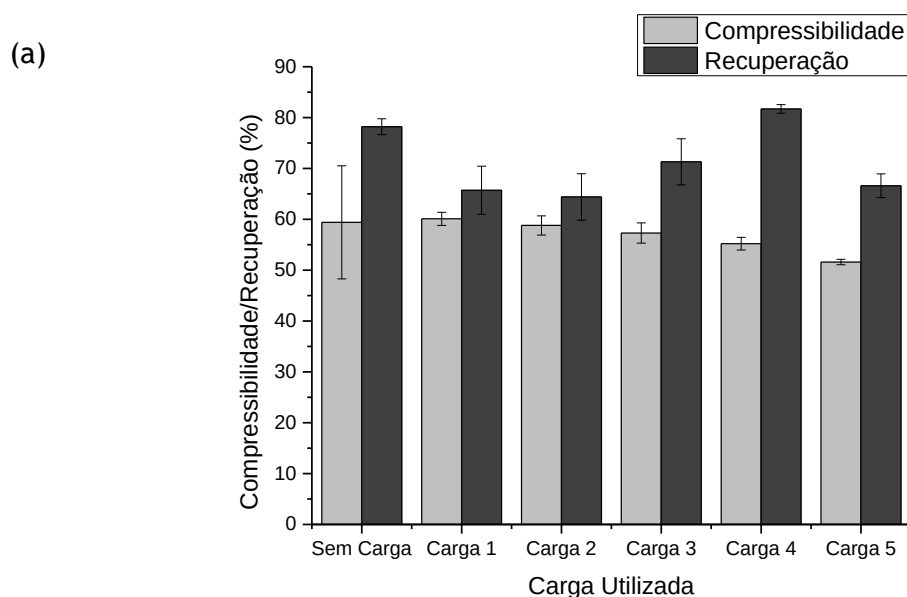


Figura 24 - Imagens de microscopia geradas para os protótipos de cortiça 5 (canto superior esquerdo), cortiça 8 (canto superior direito), cortiça 9 (canto inferior esquerdo) e o *Benchmark* (canto inferior direito).

Atendendo às imagens de microscopia obtidas, observa-se que nas duas imagens superiores, são encontradas uma grande gama de variação de tamanho de poros, sendo que as células hexagonais de maior ordem são inerentes à cortiça introduzida. No caso do protótipo de cortiça 9, dado que a cortiça adicionada é um pó, o mesmo fenómeno não é visível e existe uma maior homogeneidade na estrutura do material. Analisando agora a imagem do *Benchmark*, consegue-se encontrar um elevado grau de carga mineral no polímero e a existência de poucos poros. Após algum debate interno na ACC, dados todos os fatores previamente descritos, decidiu-se avançar unicamente com o protótipo de cortiça 9, sendo que o próximo passo consiste no estudo de adição de cargas minerais ao protótipo de modo a tentar aumentar a recuperação do material e reduzir o custo dos protótipos.

#### 4.1.1.6 Introdução de cargas

O procedimento para estudar o efeito das 5 cargas disponíveis descritas anteriormente consistiu na adição de cerca de 15 gramas de cada carga (14,3% em massa no total da formulação) à formulação otimizada com cortiça 9 e a caracterização habitual dos protótipos desenvolvidos.



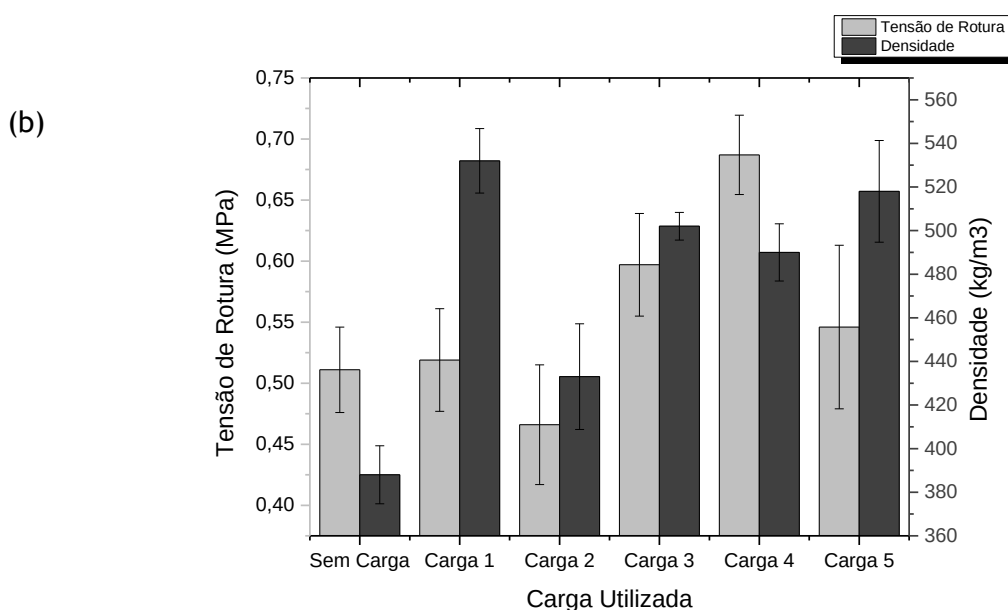


Figura 25 - Variação de propriedades com introdução de 15g de várias cargas: (a) compressibilidade e recuperação; (b) tensão de ruptura e densidade;

Conforme se ilustra na Figura 25, a introdução de cargas (14.3% em massa do total da formulação) tem um efeito pouco relevante na compressibilidade das espumas. Contrariamente observa-se que, com a exceção das espumas contendo as cargas 3 e 4, a recuperação diminui significativamente com a introdução das cargas.

A nível de densidades, todas as cargas aumentam a densidade do compósito, devido às maiores densidades das cargas minerais em si. A carga 1 e a carga 5 são as cargas que aumentam em maior proporção a densidade final, no entanto este é compensado apenas por um pequeno aumento de tensão de ruptura, sendo imediatamente descartados. A nível de tensão de ruptura, a carga 2 também tem um resultado aquém das expectativas, destacando-se novamente a carga 3 e a carga 4. Embora a carga 4 mostre em ambas as figuras o melhor desempenho, a carga 3 tem um desempenho também bastante satisfatório a uma fração pequena do custo associada a cada um, sendo a carga 3 vendida a cerca de 0.07 €/kg. Por estes motivos, e também pelo facto de a carga 3 estar disponível em abundância no laboratório, decidiu-se utilizar no sistema exclusivamente como carga mineral a carga 3, sendo agora necessário proceder com a otimização do seu teor final na formulação.

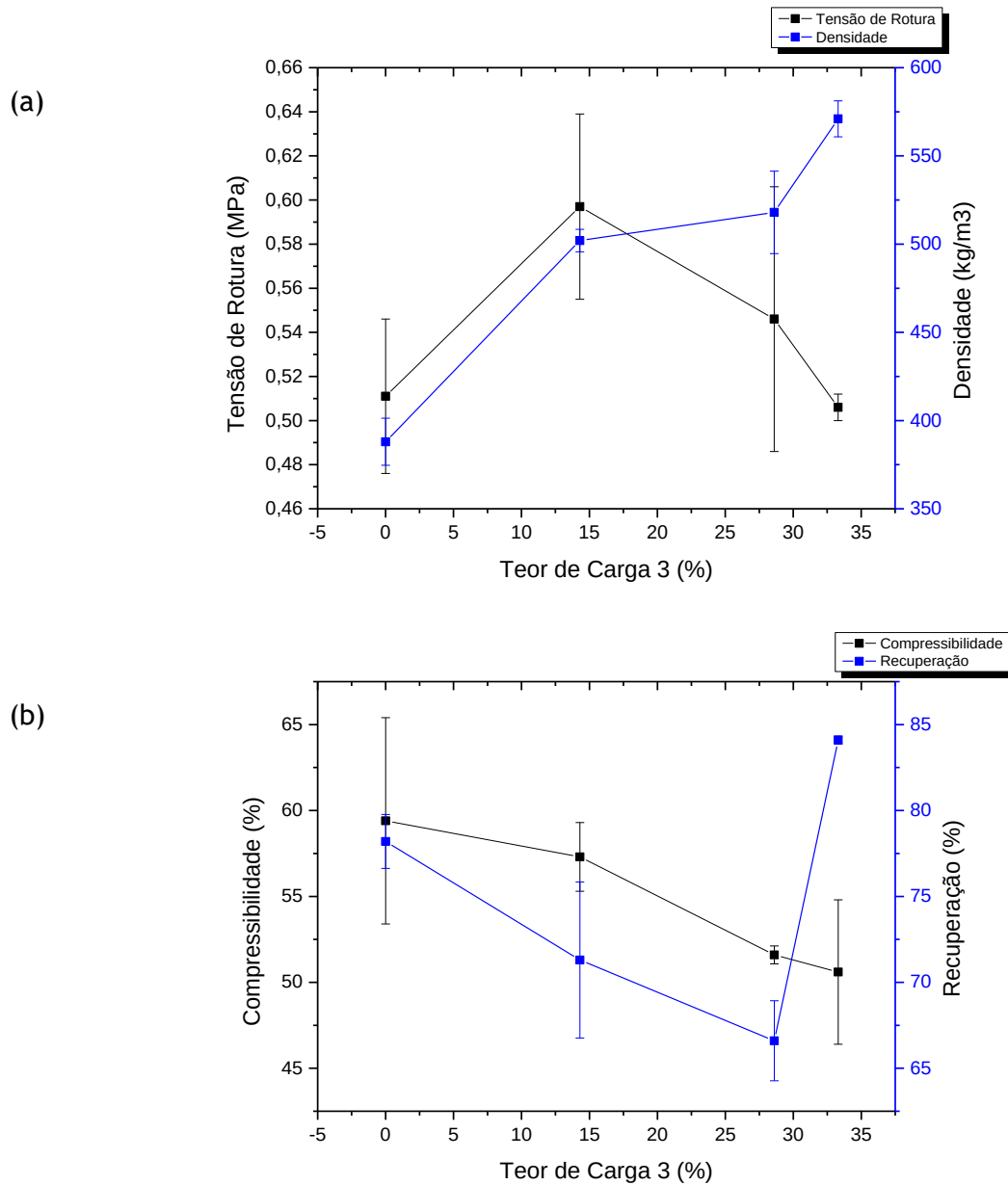


Figura 26 - Variação de propriedades em função do teor de carga 3: (a) tensão de rotura e densidade; (b) compressibilidade e recuperação

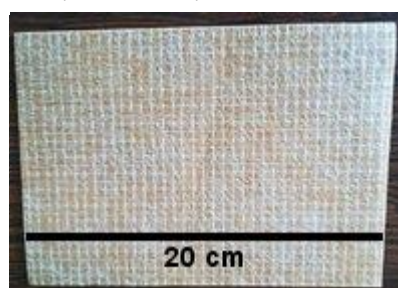
Foram feitas amostras com um teor de carga 3 entre os 0 e os 50%, no entanto a 50% de carga 3 na formulação final a heterogeneidade da amostra era impeditiva de obter resultados concretos. Uma incorporação de carga 3 até cerca de 28% aumenta a tensão de rotura do material em relação ao compósito sem carga, sendo que o desempenho piora com maior introdução de carga 3. A densidade, como seria de esperar, aumenta progressivamente com a introdução de carga. O efeito mais notório neste estudo é o facto da compressibilidade e a recuperação diminuírem à medida que são introduzidos sólidos pouco porosos na mistura, no

entanto existe um aumento espontâneo de recuperação, para valores acima dos obtidos para amostras sem carga, com um teor de 33,3%. Tendo em conta esta ocorrência e o menor custo final associado com maior quantidade de carga 3, otimizou-se o teor de carga 3 em 33,3% da formulação final. Convém também referir que a introdução de carga 3 diminui a propriedade adesiva conferida à face do compósito em contacto com o papel teflonado durante a sua cura, sendo este um fator importante a nível de aplicações.

#### 4.1.1.7 Adição de filme

Faltando agora unicamente o aumento da tensão de rotura do protótipo, foi decidido inicialmente introduzir um pequeno filme de PET no topo da espuma após as guias serem removidas e antes da amostra ser curada em estufa. No entanto foi encontrado um entrave neste desenvolvimento, a impermeabilidade ao vapor de água do filme previne que a cura se dê adequadamente, perante várias tentativas de variação de tempo de cura ou temperatura da estufa, o topo da espuma encontra-se sempre cru. O filme de PET consegue aderir bem à mistura além da espuma se conseguir curar se esta substituir o papel teflonado no processo de esponjamento, no entanto, a amostra não terá novamente a propriedade adesiva conferida pelo papel teflonado. A amostra apresenta também uma maior heterogeneidade quando comparado com a mesma formulação sem filme. Decidiu-se então apostar num reforço mecânico mais poroso que permita a libertação de vapor de água e consiga ser facilmente aplicado por cima da mistura com a espessura pretendida. É o caso de um tecido não-tecido (TNT), consistindo apenas num aglomerado de fibras desorientadas. Os resultados mecânicos obtidos para estes dois reforços apresentam-se de seguida:

Tabela 7 - Caracterização de protótipo com introdução de reforço mecânico



| Reforço introduzido               | Filme PET | TNT       | Sem Reforço |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-------------|
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> )    | 407       | 386       | 388         |
| Compressibilidade/Recuperação (%) | 62,5/49,4 | 62,7/47,1 | 59,4/78,2   |
| Tensão de Rotura (MPa)            | 1,559     | 1,937     | 0,511       |

Ambos os reforços aumentam subitamente a tensão de rotura do material, o tecido não tecido, embora seja ligeiramente mais caro, apresenta tanto uma densidade ligeiramente menor, uma tensão de rotura consideravelmente maior, além de maior flexibilidade no que toca a aplicações. A introdução de ambos os reforços aumentou ligeiramente a compressibilidade em cerca de 3%, mas reduz consideravelmente a recuperação do material.

#### 4.1.2 Protótipos finais

Foram considerados 2 protótipos finais. O primeiro protótipo, sem introdução de cargas, tira proveito da adesão da espuma conferida pelo teflon, e é aplicado em *Glass Pad* (ou *Distance Pad*), um material que é usado para separar com segurança folhas de vidro, vidros de carros, mármore ou outros materiais frágeis durante o seu transporte ou armazenamento. O segundo protótipo, com introdução de carga 3, tem como aplicação um *Underlay*. Ambos os protótipos contêm um teor de cortiça muito reduzido, trazendo por isso um maior valor acrescentado à matéria-prima. Ambos utilizam o tipo de cortiça 9, aproveitando assim uma matéria-prima existente em grande quantidade e com poucas aplicações. O protótipo do *Underlay* também tem propriedades bastantes atrativas quando comparado com o *Benchmark*. A caracterização destes protótipos encontra-se na tabela 8 e 9.

Tabela 8 e 9 - Caracterização de protótipo para *Glass Pads* e para *Underlay*, respetivamente



|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| Teor de Cortiça (%)            | 5,0       |
| Densidade (kg/m <sup>3</sup> ) | 386       |
| Compressão/Recuperação (%)     | 62,7/47,1 |
| Tensão de Rotura (MPa)         | 1,937     |
| Diâmetro médio de poros (µm)   | 112,8     |
| Gama diâmetro de poros (µm)    | 65-190    |
| Porosidade (%)                 | 59,3      |



|                                          | Protótipo | Benchmark |
|------------------------------------------|-----------|-----------|
| <b>Teor de Cortiça (%)</b>               | 3,0       | -         |
| <b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>      | 571       | 806       |
| <b>Compressibilidade/Recuperação (%)</b> | 50,4/74,1 | 33,3/85,0 |
| <b>Tensão de Rotura (MPa)</b>            | 1,850     | 1,910     |
| <b>Diâmetro médio de poros (µm)</b>      | 142,9     | 233,2     |
| <b>Gama diâmetro de poros (µm)</b>       | 60-190    | 170-280   |
| <b>Porosidade (%)</b>                    | 41,1      | -         |

#### 4.1.3 Scale-Up do Processo de Fabrico

Dentro da nova fábrica piloto do departamento de inovação da ACC, existe equipamento que consiste numa correia transportadora e estufa, capaz também de curar as espumas produzidas em contínuo. O equipamento tem uma área de transferência de calor com comprimento de 2 metros e 0,4 metros de largura, produzindo por isso amostras com um tamanho máximo de 0,8 m<sup>2</sup>. A temperatura de estufa e velocidade de correia são reguláveis. A otimização do processo para estes protótipos determinou uma temperatura de 130°C e um tempo de residência de 20 minutos com a correia parada (agindo como uma estufa unicamente), ou cerca de 25 passagens (1 passagem por minuto) com a correia à sua velocidade mais baixa diferente de zero, cerca de 0,02 m/s. Para apenas uma passagem necessária para curar inteiramente o produto, esta estufa necessitaria de um comprimento de 50 metros à mesma velocidade e largura.



Figura 27 - Equipamento piloto (Estufa com correia transportadora)

Tendo em conta que a fábrica da ACC de momento não se encontra equipada com infraestruturas para produzir este tipo de material, sendo quase todos à base de mistura de sólidos e produção em bloco ou cilindro, foi proposto uma simples linha de processo para a produção dos protótipos desenvolvidos, sendo baseado no processo de produção de poliuretanos e tendo como referência o protótipo para *Underlay*.

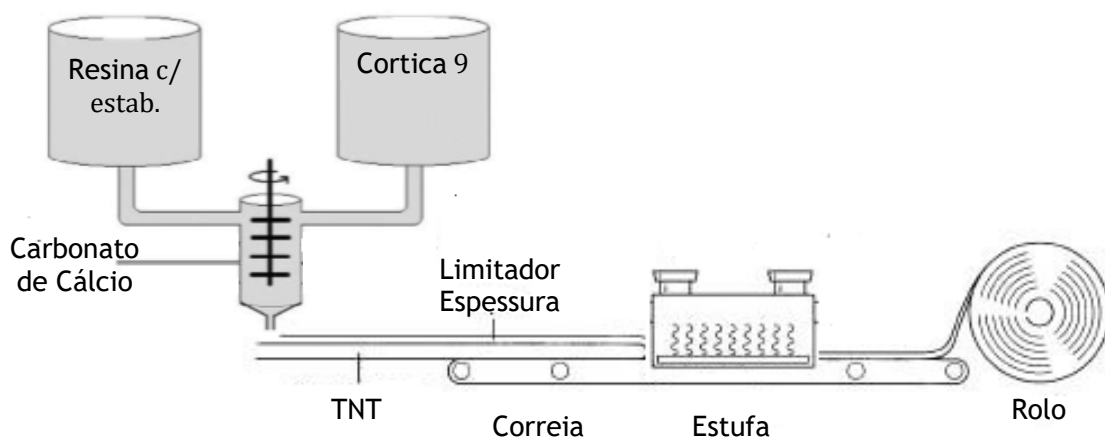


Figura 28 - Processo proposto para a produção dos materiais protótipos

Inicialmente, resina misturada nas proporções certas com o estabilizante é armazenada e alimentada para um misturador, sendo do outro lado do misturador alimentada em contínuo a cortiça 9. Dada a grande variação de densidade entre carbonato de cálcio e a

cortiça 9, estes são adicionados em separado em zonas diferentes para minimizar perdas energéticas. De seguida, após a mistura ter a consistência desejada, esta é depositada e espalhada no TNT alimentado a uma correia transportadora. A mistura na correia passa por uma estufa até a um certo tempo de residência onde a espuma esteja completamente curada e finalmente o produto é enrolado e armazenado.

Como trabalho futuro sugerido, é necessário continuar a caracterização dos protótipos a nível acústico e térmico.

De seguida procede-se com a implementação e otimização de um processo capaz de produzir este tipo de material, formando assim um novo portfolio de produtos para a ACC.

## 4.2 Compósitos de Cortiça e Poliuretano

### 4.2.1 Otimização de Formulação

#### 4.2.1.1 Otimização de Razão Água/Pré-polímero 1

Tendo em consideração o facto de a água ser o agente de expansão químico do processo, antes de qualquer adição de cargas, começou-se por otimizar a razão entre a quantidade de água utilizada e a quantidade de pré-polímero 1.

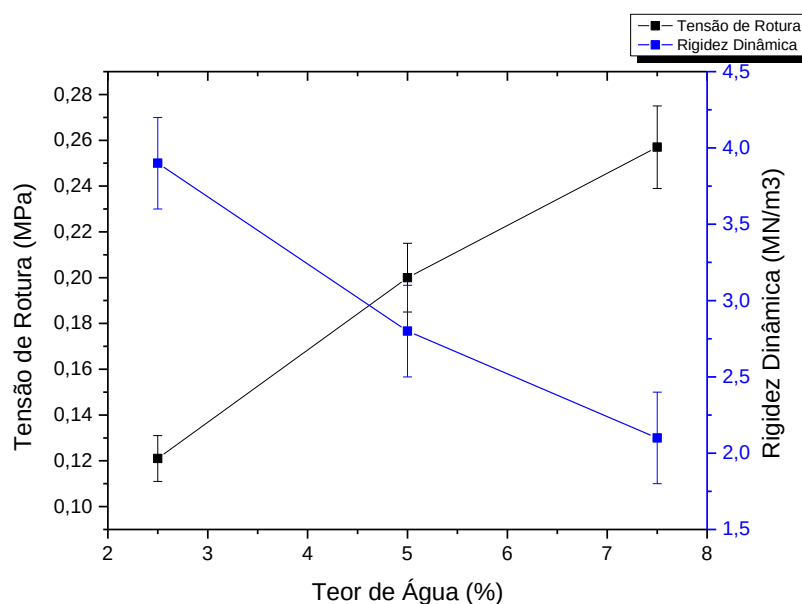


Figura 29- Efeito de quantidade adicionada de água na tensão de rotura e rigidez dinâmica do material

Abaixo de uma razão água/pré-polímero de 2,5% o pré-polímero não consegue esponjar, enquanto que para um valor  $\geq 10\%$  o dióxido de carbono gerado é tanto que a espuma rasga durante a sua cura. As densidades obtidas estão entre a gama dos 80-100 kg/m<sup>3</sup>. Observando a olho nú a morfologia de duas espumas preparadas com diferentes quantidades de água (figura 30), verifica-se que a espuma com maior quantidade de água (direita) tem um maior número de poros, mas, no entanto, os poros têm um diâmetro menor do que na espuma preparada com menor quantidade de água (esquerda). Por este motivo, a espuma preparada com uma maior quantidade de água tem uma maior tensão de rotura e uma maior capacidade de absorver som (menor rigidez dinâmica). Apesar destes dois fatores em jogo, decidiu-se colocar uma razão ótima de água/pré-polímero 1 de 5% para o resto das formulações, em virtude de esta possuir uma densidade mais de acordo com o valor pretendido.

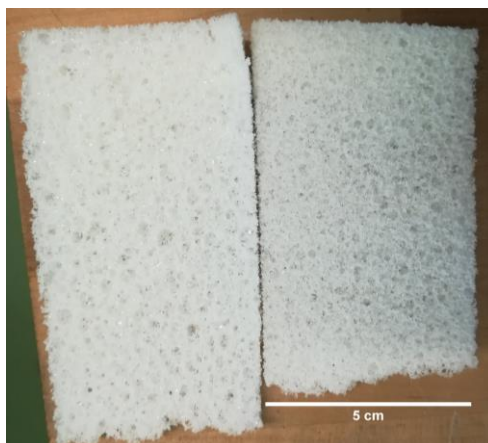


Figura 30 - Morfologia de espumas com quantidade de água variada

#### 4.2.1.2 Otimização de teor de cortiça 1

De seguida, estudou-se o efeito e otimização da adição de cortiça à espuma. Adicionou-se inicialmente cortiça do tipo Cortiça 1 em virtude de, de entre as cortiças disponíveis, esta possuir valores de granulometria e densidade intermédios.

Os resultados obtidos no estudo da variação da densidade e tensão de rotura em função do teor de cortiça estão representados na Figura 30. Como seria de esperar, em virtude de a cortiça 1 ter uma densidade  $\cong 90 \text{ kg/m}^3$  e a espuma sem carga um valor consideravelmente inferior, o aumento da quantidade de cortiça provoca um aumento gradual da densidade final do compósito.

Por outro lado, observa-se que a adição de cortiça à espuma começa por aumentar a sua tensão de rotura até se atingir um valor máximo desta propriedade de aproximadamente 0,07 MPa para um teor de cortiça de 12.5%. A partir deste valor de cortiça, a adição de mais cortiça provoca uma diminuição abrupta na tensão de rutura da espuma. O aumento inicial da tensão de rotura pode ser explicado pelas melhores propriedades mecânicas inerente à cortiça em relação à espuma. Por outro lado, a diminuição da tensão de rotura para teores de cortiça acima dos 12.5% pode ser explicada pelo facto de a introdução de cortiça perturbar a expansão e cura homogénea da espuma, fenómeno este que se reflete numa alteração profunda das morfologias associadas a estas espumas. A Figura 32 mostra a morfologia de espumas com teores de cortiça crescentes, sendo claramente visível que um aumento do teor de cortiça provoca um considerável aumento do tamanho dos poros, sendo assim as correspondentes espumas muito mais quebradiças.

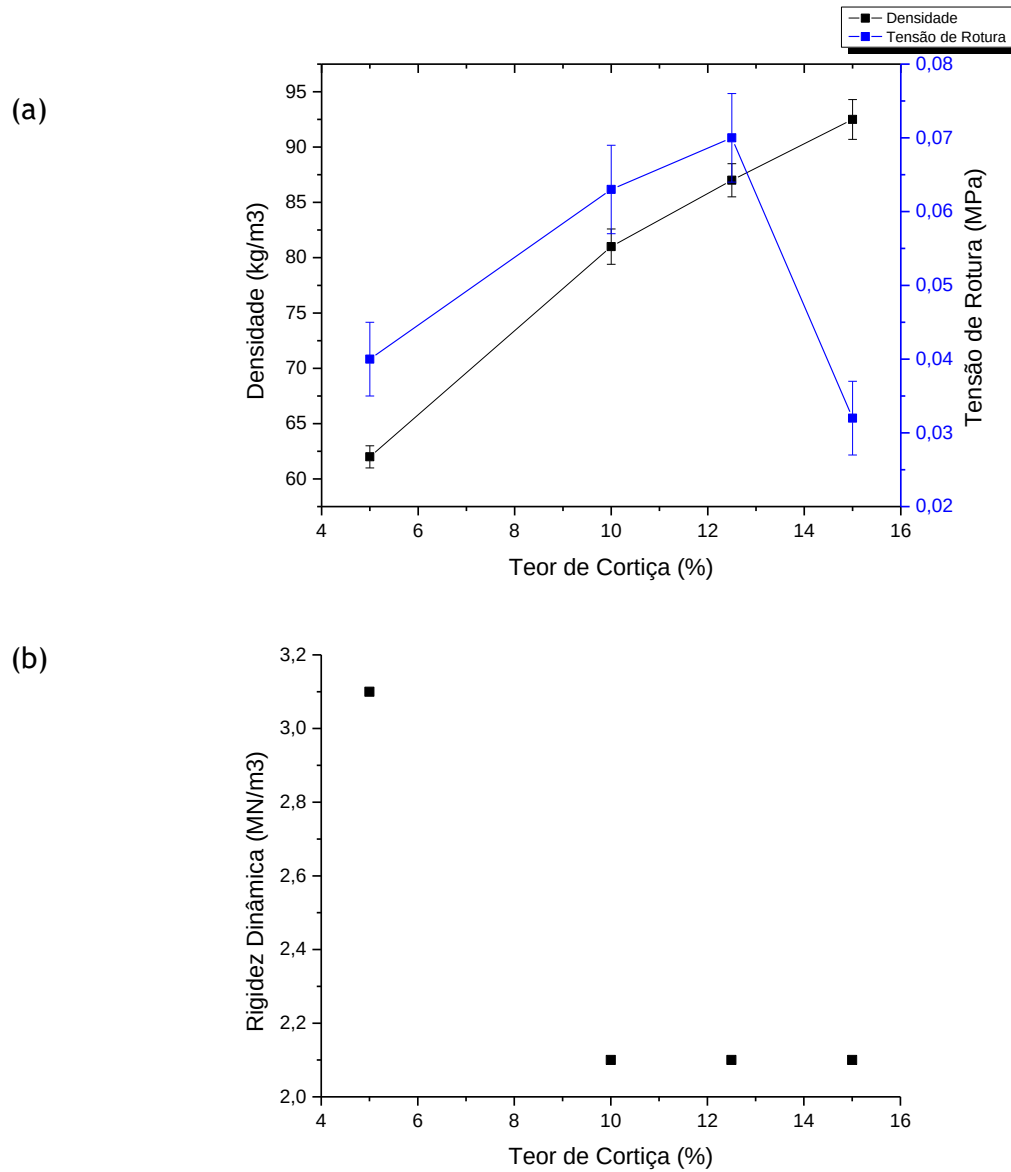


Figura 31 - Efeito de quantidade adicionada de cortiça 1 nas propriedades medidas: (a) densidade e tensão de rotura; (b) rigidez dinâmica;

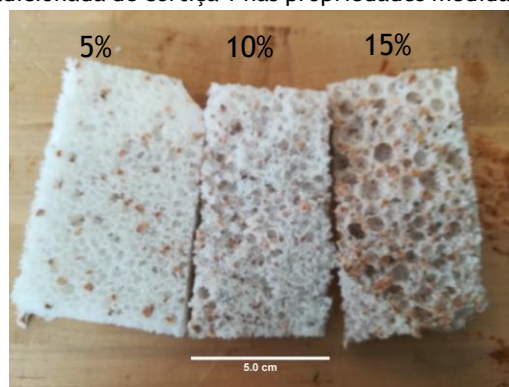


Figura 32 - Morfologia de espumas com teores de cortiça crescentes

Em função destes resultados, daqui em diante passou-se a considerar apenas espumas com teores de cortiça de 12.5% (e 5% de água).

#### 4.2.1.3 Otimização de tipo de cortiça

Finalmente, de modo a entender que tipo de cortiça em *stock* confere as melhores propriedades às espumas de poliuretano, fez-se variar o tipo de cortiça introduzida na espuma para uma formulação com os teores anteriormente otimizados (5% de água, 12,5% de cortiça).

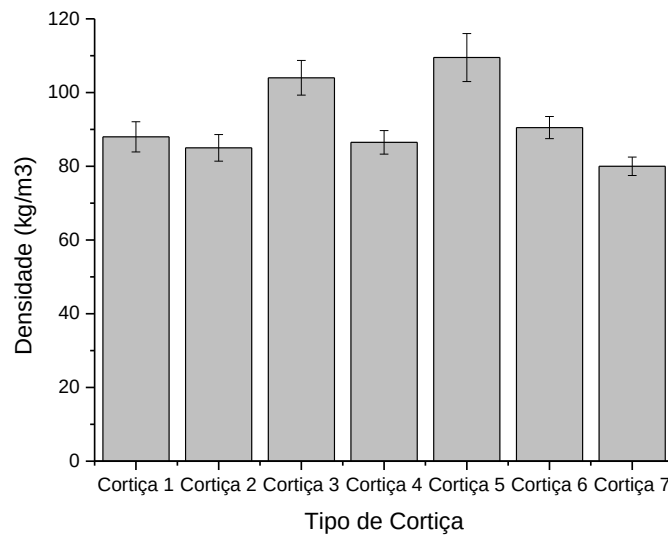


Figura 33 - Efeito do tipo de cortiça na densidade da espuma final

Curiosamente, a menor densidade foi obtida para o compósito com cortiça 7, de alta densidade, isto pode ser explicado pelo facto que a percentagem volúmica de cortiça adicionada à espuma é menor para uma cortiça de alta densidade. O fenómeno inverso acontece quando é introduzida a cortiça de menor densidade (cortiça 5) e granulometria, para o resto dos tipos de cortiça, a variação dos valores encontra-se dentro da gama de erros de cada um, não sendo encontrado nenhum efeito significativo.

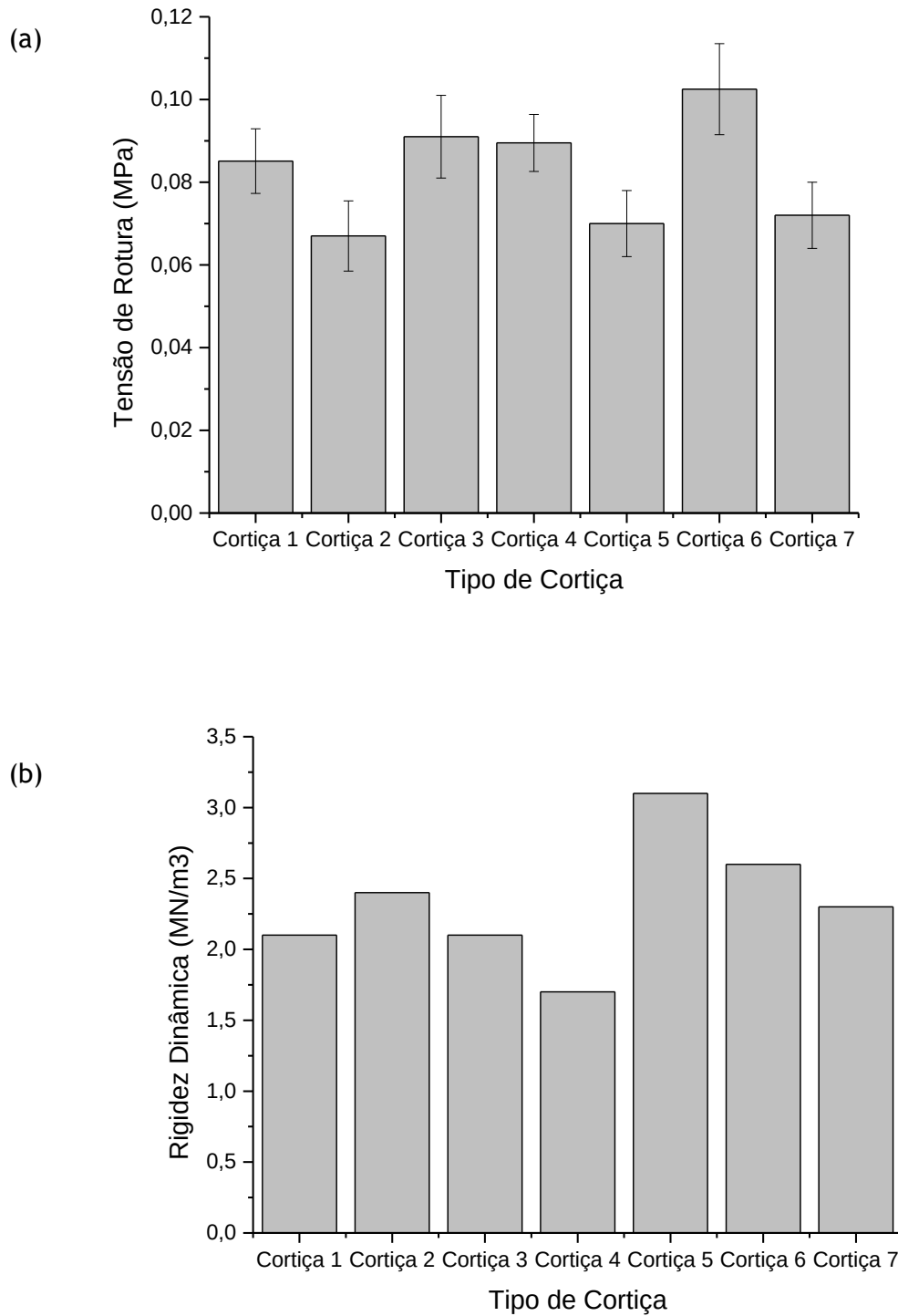


Figura 34 - Efeito do tipo de cortiça nas propriedades medidas: (a) tensão de rotura; (b) rigidez dinâmica;

Analisando as figuras, podemos entender que a variação de tensão de rotura com o tipo de cortiça é novamente pouco significativa, no entanto uma melhor tensão de rotura foi conferida para a cortiça 6, de média densidade e baixa granulometria, enquanto que menores tensões de rotura foram obtidas para cortiças de baixa densidade, provavelmente devido à maior porosidade associada à carga em si. Os valores de rigidez dinâmica também são

relativamente constantes para os variados tipo de cortiça, tirando a cortiça 4, a cortiça de maior granulometria utilizada. Dados estes resultados pouco conclusivos, teve-se que escolher o tipo de cortiça ideal para adicionar ao sistema através de outros parâmetros. A cortiça 5, tendo a granulometria mais baixa, confere à espuma uma aparência visual mais homogênea e por outro lado sendo um granulado gerado como sub-produto nos processos inerentes à ACC, com poucas aplicações existentes, tem um custo de produção reduzido em relação ao resto dos granulados.

As espumas com cortiça de melhor desempenho (cortiça 7, 6) além de cortiça 5 e a cortiça 1 (por questões de comparação) foram submetidas a ensaios de resistência à compressão a 50% de deformação.

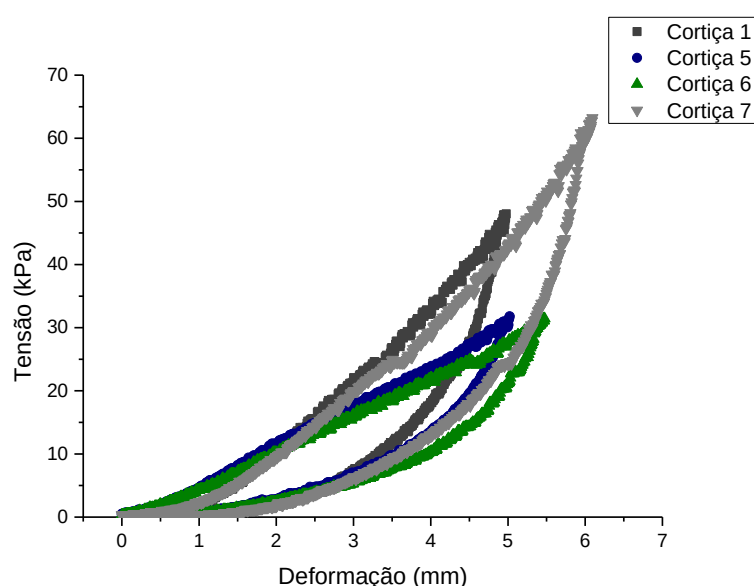


Figura 35 - Ensaio de resistência à compressão (50% deformação) para diferentes tipos de cortiça

Tabela 10 - Parâmetros mecânicos calculados através dos ensaios de resistência à compressão

| Cortiça                  | 1      | 5     | 6     | 7      |
|--------------------------|--------|-------|-------|--------|
| Tensão Máxima (kPa)      | 48,02  | 31,79 | 31,44 | 63,23  |
| Módulo de Young (kPa/mm) | 9,90   | 6,21  | 5,72  | 10,17  |
| Tenacidade (kPa.mm)      | 119,05 | 79,82 | 86,08 | 192,66 |

Da tabela 10 podemos compreender que as cortiças 1 e 7, sendo de maior densidade que a 5 e 6, conferem melhores resistências à compressão, dada a menor porosidade associada a cada uma destas cortiças. A cortiça 7 tem o melhor desempenho tal como anteriormente na tensão de rotura do material. Além disso, podemos conferir que no tempo de ensaio decorrido para cada amostra (cerca de 1 minuto de compressão e 1 minuto de recuperação) a recuperação de todas as amostras foi total.

O ensaio de envelhecimento acelerado permitiu determinar o comportamento envelhecido de cada amostra, observando a figura 36, podemos entender que espumas com cortiça de granulometria considerável (cortiça 1) tendem a oxidar-se com mais facilidade, caracterizada pelo forte amarelecimento da espuma, para espumas com cortiça de granulometria bastante baixa (cortiça 5), o mesmo fenômeno ocorre apenas nas bordas das amostras. Dado que o rácio volume/volume de cortiça e espuma é maior na cortiça 5 o efeito de oxidação pouco apelativo é menos visível.



Figura 36 - Amostras sujeitas a ensaio de envelhecimento, espuma com cortiça 1 (esquerda) e cortiça 5 (direita)

Dados todos os fenômenos previamente descritos, para um protótipo final de modo a comparar com referências presentes no mercado, decidiu-se utilizar para o mesmo, cortiça unicamente do tipo 5.

#### 4.2.2 Protótipo Final

A caracterização completa do protótipo final encontra-se na tabela 11.

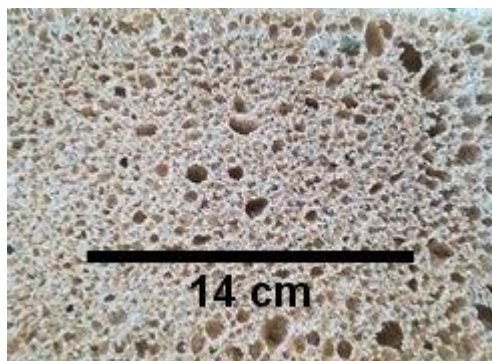


Figura 37 - Protótipo final produzido em escala laboratorial

Tabela 11 - Caracterização completa de protótipo final de espuma à base de poliuretanos

|                                            |          |
|--------------------------------------------|----------|
| <b>Teor de Cortiça (%)</b>                 | 12,5     |
| <b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>        | 105,0    |
| <b>Rigidez Dinâmica (MN/m<sup>3</sup>)</b> | 3,1      |
| <b>Módulo de Young (kPa/mm)</b>            | 6,21     |
| <b>Tensão de Rotura (MPa)</b>              | 0,07     |
| <b>Porosidade (%)</b>                      | 89,1     |
| <b>Gama diâmetro poros (mm)</b>            | 1,0-4,50 |
| <b>Diâmetro médio poros (mm)</b>           | 2,21     |

A referência de mercado consiste numa espuma à base de poliuretano virgem (livre de aglomerados) com as seguintes propriedades, destacada para aplicação como *Underlay*:



Tabela 12 - Caracterização de referência à base de poliuretano virgem [22]

|                                            |             |
|--------------------------------------------|-------------|
| <b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>        | <b>94,4</b> |
| <b>Rigidez Dinâmica (MN/m<sup>3</sup>)</b> | 2,1         |
| <b>Tensão de Rotura (MPa)</b>              | 0,12        |

O protótipo foi determinado como sendo inviável, não competitivo devido às propriedades mais baixas do que regularmente encontrado no mercado e a falta de uma tecnologia adequada para produzir este tipo de espumas em contínuo na ACC. De modo a melhorar estas propriedades associadas a espumas de poliuretano, será necessário arranjar fornecedor de equipamento para a produção de espumas e matérias-primas (escolher separadamente poliois e isocianatos em vez de utilizar um pré-polímero) cujas propriedades podem ser cuidadosamente selecionadas de modo a produzir espumas de alto desempenho a um baixo custo.

## 5 Conclusões

Foram produzidos e caracterizados compósitos de cortiça com espumas de origem polimérica diferentes, poliuretanos e resinas acrílicas.

Para os compósitos à base de poliuretanos e cortiça, após otimização da razão entre a água introduzida e o pré-polímero 1, foi otimizada a razão entre cortiça e pré-polímero 1 e o tipo de cortiça utilizada no compósito. As amostras, após otimização de processo, são curadas a nível laboratorial numa estufa a 90 °C durante 30 minutos. O protótipo final contém 12,5% de cortiça 5. Após comparação das propriedades caracterizadas com uma referência de mercado, decidiu-se que este não é viável. Isto deve-se ao custo alto associado à matéria-prima, às propriedades não diferenciadoras do material e devido à falta de tecnologia implementada na fábrica da ACC.

Para os compósitos à base de resinas acrílicas e cortiça, os passos efetuados na otimização da formulação consistiram na escolha do estabilizante mais indicado e do seu teor na formulação. De seguida estudou-se o efeito de utilizar uma mistura de resinas acrílicas na formulação, a quantidade ótima de cortiça para três tipos de cortiça diferentes e o teor de estabilizante indicado para cada tipo de cortiça utilizado. Consequentemente foram feitos 3 protótipos preliminares, um para cada tipo de cortiça utilizado. O protótipo mais apelativo, tanto a nível de propriedades como visualmente, foi o protótipo com cortiça 9. Quando este protótipo é comparado com um *benchmark*, determinou-se que era necessário melhoramento da sua recuperação e tensão de rotura. Para tal, foi estudada a introdução de cargas e de aplicação de um filme.

Foram produzidos dois protótipos finais de compósito resina acrílica/cortiça. O primeiro, não contendo cargas, tem como aplicação um *Glass Pad*, enquanto que o segundo, com 33,3% de carga 3, tem o intuito de ser utilizado como um *underlay*. São ambos protótipos com um teor de cortiça muito reduzido, ambos utilizam cortiça 9, aproveitando assim uma matéria-prima de baixo custo e com poucas aplicações existentes. Os protótipos também apresentam boas propriedades quando comparados aos da concorrência. Estes protótipos eram inicialmente produzidos em escala laboratorial numa estufa a 100 °C durante 90 minutos, sendo depois passados para um equipamento piloto de maior dimensão, onde as amostras podem ser replicadas a 130 °C durante 20 minutos de cura.

## **6 Avaliação do trabalho realizado**

### **6.1 Objetivos Realizados**

No processo de esponjamento de resinas acrílicas, além de otimização de processo, de formulação e de caracterização de amostras, foram desenvolvidos dois protótipos finais com aplicações diferentes. Estes apresentam tanto propriedades mecânicas bastante positivas como um reduzido custo de matéria-prima quando comparado à concorrência. Estes dois protótipos finais foram também depois replicados com sucesso em maior tamanho num equipamento piloto. O planeamento foi devidamente cumprido.

No processo de esponjamento de aglomerante de grânulos de cortiça (pré-polímero de poliuretano), após a otimização de processo, de formulação e de todas as amostras serem caracterizadas, foi desenvolvido um protótipo final. Todos estes passos foram realizados com sucesso de acordo com o plano previamente estabelecido. No entanto o protótipo final não apresenta grande viabilidade.

### **6.2 Limitações e Trabalho Futuro**

Como trabalho futuro sugerido, para os compósitos de resinas acrílicas e cortiça é necessário continuar a caracterização dos protótipos (nível acústico e térmico). De seguida é preciso pesquisar, implementar e otimizar um processo capaz de produzir este tipo de material, formando assim um novo portfolio de produtos para a ACC.

Para os compósitos de poliuretanos e cortiça, é necessário arranjar fornecedor de equipamento para a produção de espumas. Além disso são precisas matérias-primas cujas propriedades podem ser cuidadosamente selecionadas de modo a produzir espumas de alto desempenho a um baixo custo.

A nível de limitações encontradas, por vezes existiram atrasos ou trabalho em paralelo cancelados devido a falta de compromisso com fornecedores ou falta de condições. O desenvolvimento do trabalho também está sempre comprometido por cada amostra na estufa ter que curar durante 90 minutos, além do equipamento para as mesmas estar por vezes ocupado.

### **6.3 Apreciação Final**

Foram desenvolvidos protótipos viáveis com a utilização de um teor de cortiça muito baixo, além do tipo de cortiça utilizado ser um dos mais baratos. No entanto cabe à ACC explorar se vale a pena investir em processos para produzir estes em grande escala.

## Referências

- [1] - Amorim Cork Composites ; [www.amorimcorkcomposites.com](http://www.amorimcorkcomposites.com) ; acedido a 5 de Junho de 2018
- [2] - Associação Portuguesa da Cortiça; <http://www.apcor.pt/artigo/cork-production.htm> ; acedido a 10 de Junho de 2018
- [3] - S. P. Silva, M.A.Sabino, E.M.Fernandes, V. M. Correlo, L.F.Boesel e R. L. Reis ; *Cork: properties, capabilities and applications*, International Materials Reviews, 50 (2005) 345-365
- [4] - H. Pereira; *Cork: Biology, Production & Uses*, 1ª edição, ed. H.Pereira, 2007, Elsevier
- [5] - L. Gil: '*Cortiça: produção, tecnologia e aplicação*'; 1998, Lisboa, INETI
- [6] H. Pereira and E. Ferreira: *Scanning electron microscopy observations of insulation cork agglomerates*. Mater. Sci. Eng., 1989, A111, 217-225
- [7] L. J. Gibson and M. F. Ashby: '*Cellular solids: structure and properties*',453-467; 1997, Cambridge, Cambridge University Press
- [8] D. Heaves: *Handbook of Polymer Foams*, 2004, Smithers Rapra Publishing
- [9] Foam Bed Reactors; <https://sites.google.com/site/amitgaikwad/foam-bedreactors> ; acedido a 23 de Junho de 2018
- [10] Global Polymer Foam Market Poised to Surpass 131 billion by 2018; [http://www.plastemart.com/plastic-technical-articles/Global-polymer-foam-market-poised-to-surpass-US\\$131-bln-by-2018/2010](http://www.plastemart.com/plastic-technical-articles/Global-polymer-foam-market-poised-to-surpass-US$131-bln-by-2018/2010) ; acedido a dia 12 de Junho de 2018
- [11] Global Polymer Foam Market 2017-2021 ; <https://www.technavio.com/report/global-plastics-polymers-and-elastomers-global-polymer-foam-market-2017-2021> ; acedido a dia 12 de Junho de 2018
- [12] High-Performance polymer foams market is forecast to reach \$122.4 billion by 2021 ; <https://www.smithersrapra.com/resources/2017/february/high-performance-polymer-foams-market-forecast> ; acedido a dia 12 de Junho de 2018
- [13] Candidate List of Substances of Very High Concern for authorisation ; [http://echa.europa.eu/chem\\_data/candidate\\_list\\_table\\_en.asp](http://echa.europa.eu/chem_data/candidate_list_table_en.asp) ; acedido a dia 20 de Junho de 2018

- [14] - E. Grigat, D. Dieterich ; Polyurethane Handbook, 2nd Edition, Ed., G. Oertel, Hanser Publishers, New York, NY, USA, 1993
- [15] - 1,4-Phenylene Diisocyanate (MDI); <http://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Polyurethane%20type.html> ; acedido a 26 de Junho de 2018
- [16] - R.R. Puri and K.T. Collington, Cellular Polymers, 1988
- [17] - Acrylic Resins; [http://www.akc.co.kr/en/product/list.do?bcode\\_id=BCE3&mcode\\_id=BCE3\\_2&score\\_id=BCE3\\_2\\_2](http://www.akc.co.kr/en/product/list.do?bcode_id=BCE3&mcode_id=BCE3_2&score_id=BCE3_2_2) ; acedido a 25 de Junho de 2018
- [18] - “What is an Acrylic Resin?”; <http://www.shieldcasework.com/what-is-acrylic-resin/> ; acedido a 25 de Junho de 2018
- [19] - 8 razões para utilizar um underlay de cortiça quando renovar a casa; <https://amorimcorkcomposites.com/pt/materiais-aplicacoes/pavimentos/acessorios-para-pavimentos/centro-de-informacao/artigos/8-razoes-para-utilizar-um-underlay-de-cortica-quando-renovar-a-sua-casa/> ; acedido a 25 de Junho de 2018
- [20] - Underlays ; <https://amorimcorkcomposites.com/pt/materiais-aplicacoes/bens-de-consumo/bricolage/underlays/> ; acedido a 25 de Junho de 2018
- [21] - Describe the calculations used in the preparation of polyurethane foams ; [https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a\\_id/5731](https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/5731) ; acedido a 28 de Junho de 2018
- [22] - Low density polyurethane foam block; <http://www.easycomposites.co.uk/#!/patterns-moulds-and-tooling/pattern-making/low-density-polyurethane-foam-block.html> ; acedido a 20 de Junho de 2018

## Anexo 1 Caracterização e uso dado aos diferentes tipos de cortiça

Tabela 13 - Tipos de cortiça, as suas características e aplicações [3]

| Type of cork      | Origin and characteristics                                                                                                                                                                                                   | Principal use                                                                                                     |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Virgin cork       | First cork extraction of young trees; it has deep fractures and a distorted structure                                                                                                                                        | Trituration for agglomerates; some complete cork tubes are used for decorative purposes                           |
|                   | Increase of cork stripping height from stem and branches, during the juvenile and first age of mature trees; it has deep fractures and a distorted structure                                                                 | Trituration for agglomerates                                                                                      |
|                   | From branches of pruned trees or of felled trees; it is obtained manually with an axe in chunks or as strips with a debarking machine; it contains a large proportion of inner bark and wood; also called winter virgin cork | Trituration for expanded agglomerates                                                                             |
| Second cork       | Second cork extraction; it contains deep fractures                                                                                                                                                                           | Trituration for agglomerates                                                                                      |
| Reproduction cork | From the third cork extraction onwards                                                                                                                                                                                       | Planks for production of stoppers and discs; refuse, pieces and very thin planks for trituration for agglomerates |
|                   | Under-aged cork from tree fellings; the cork may be obtained either by stripping of the standing tree or by axe removal after felling; in this case it contains portions of inner bark                                       | Trituration for agglomerates                                                                                      |

## Anexo 2 Determinação estequiometria para a preparação de espumas de poliuretano

A quantidade de isocianato necessária para reagir com o poliól, água e outros aditivos é calculada para obter a estequiometria necessária. Muitas espumas são preparadas com um excesso pequeno de isocianato, cerca de 105% da equivalência teórica, embora este valor possa ser alterado tendo em conta as propriedades pretendidas ou efeitos terceiros tal como *scale-up* e condições ambiente.

Tabela 14 - Formulação comercial de uma espuma de poliuretano [21]

| FORMULATION                                | LOT       | PARTS     | EQ. WT. | EQUIVALENTS |
|--------------------------------------------|-----------|-----------|---------|-------------|
| SPECFLEX NC 630, Polyol                    |           | 70.0000   | 1825.0  | 0.0383      |
| SPECFLEX NC 710, Copolymer Polyol          |           | 30.0000   | 2400.0  | 0.0125      |
| TEGOSTAB B-8708, Surfactant                |           | 1.0000    | 0.0     |             |
| DIETHANOL AMINE, Pure                      |           | 1.7000    | 35.0    | 0.0485      |
| DABCO 33-LV, Catalyst                      |           | 0.1500    | 105.0   | 0.0014      |
| NIAX A-1, Catalyst                         |           | 0.0800    | 233.7   | 0.0003      |
| POLYCAT 77, Catalyst                       |           | 0.2400    | 0.0     |             |
| WATER                                      |           | 4.2000    | 9.0     | 0.4666      |
| Formula Weight 107.3700                    |           |           |         | 0.5678      |
| VORANATE T-80 TDI Equivalent Weight = 87.1 |           |           |         |             |
| INDEX                                      | ISO. REQ. | B/A RATIO |         |             |
| 90.0                                       | 44.51     | 2.4123    |         |             |
| 95.0                                       | 46.99     | 2.2850    |         |             |
| 98.0                                       | 48.47     | 2.2152    |         |             |
| 100.0                                      | 49.46     | 2.1708    |         |             |
| 103.0                                      | 50.94     | 2.1078    |         |             |
| 105.0                                      | 51.93     | 2.0676    |         |             |
| 108.0                                      | 53.42     | 2.0099    |         |             |
| 110.0                                      | 54.41     | 1.9734    |         |             |

Como a tabela indica, todas as formulações são baseadas em 100 partes totais por peso de poliól. Pode haver mais do que um poliól na formulação, desde que a soma de todos os polióis dê um valor de 100 partes. A quantidade dos outros ingredientes é normalmente listada em partes por 100 partes de poliól.

O procedimento de cálculo é o seguinte:

1. Determinar as partes de cada poliól, as partes totais de poliól devem equivaler a 100.
2. Determinar as partes dos aditivos por 100 partes de poliól.
3. Somar as partes de todos os aditivos e polióis (lado B) de modo a obter o peso total da fórmula.

4. Escrever o peso equivalente de cada componente do lado B a partir dos cálculos em cima, tal como indicado na tabela.
5. Calcular os equivalentes de cada aditivo.

$$\text{Equivalentes} = \frac{\text{Partes}}{\text{Peso Equivalente}}$$

6. Somar os equivalentes reativos de cada componente do lado B de modo a obter os equivalentes totais dos aditivos.
7. Escrever o peso equivalente do isocianato.
8. Selecionar o índice de isocianeto desejado.
9. Calcular as partes de isocianato necessárias.

$$\text{Equivalentes Isocianato} = \frac{\text{Equivalentes Lado B} \times \text{Index Isocianato}}{100}$$

$$\text{Partes Isocianato} = \text{Equivalentes Isocianato} \times \text{Peso Eq. Isocianato}$$

10. Calcular a razão Lado B/Lado A.

$$\frac{\text{Lado B}}{\text{Lado A}} = \frac{\text{Partes Lado B}}{\text{Partes Isocianato}}$$

## Anexo 3 Determinação de diâmetro de poros para compósitos de cortiça e poliuretano

Dada o maior diâmetro de poros associados às espumas de poliuretano e cortiça, na gama dos milímetros, não é possível efetuar SEM nas mesmas amostras para determinar o diâmetro dos poros. Foi preciso, portanto, recorrer a um software de tratamento de imagem, o programa *freeware* ImageJ.

As amostras são todas digitalizadas em conjunto com uma régua de modo a conseguir converter comprimento real em pixéis. É aplicada uma função de medição em linha reta por cima de um centímetro de distância na régua, que dá a relação que 1 centímetro em comprimento real é equivalente a 80 pixéis quando as amostras são digitalizadas a uma resolução de 150 dpi.

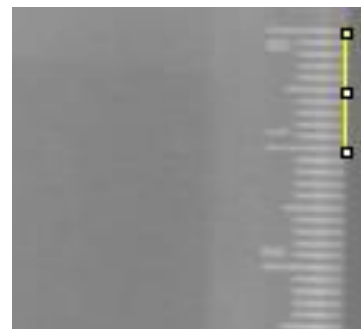


Figura 38 - Conversão entre pixéis comprimento real

De seguida, o contraste da imagem é elevado ao seu valor máximo de modo a distinguir com maior clareza o que são poros (zona preta) e o que é estrutura polimérica (zona branca). É aplicada agora a função zoom na imagem e a mesma ferramenta de régua é novamente utilizada para medir o tamanho dos poros em pixéis, convertendo de seguida para comprimento real de acordo com o padrão usado. São determinados cerca de 10 diâmetros de poros por amostra e a média dos valores é calculada, além da gama entre o valor mais baixo e o valor máximo.

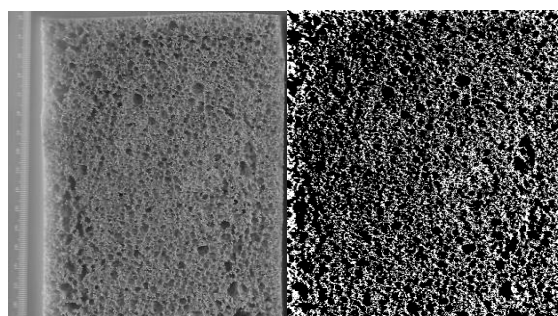


Figura 39 - Aumento de contraste na imagem obtida

## Anexo 4 Determinação de diâmetro de poros para compósitos de cortiça e resinas acrílicas

Enquanto os ensaios de SEM eram efetuados, era utilizado uma função de régua para medir os poros presentes nas imagens captadas, tal como nos poliuretanos, foram determinados no mínimo 10 diâmetros por espuma e obtido uma média e a gama de valores. Seguem-se como exemplo, para o protótipo com cortiça 9, as imagens associadas para a medição do diâmetro de poros.

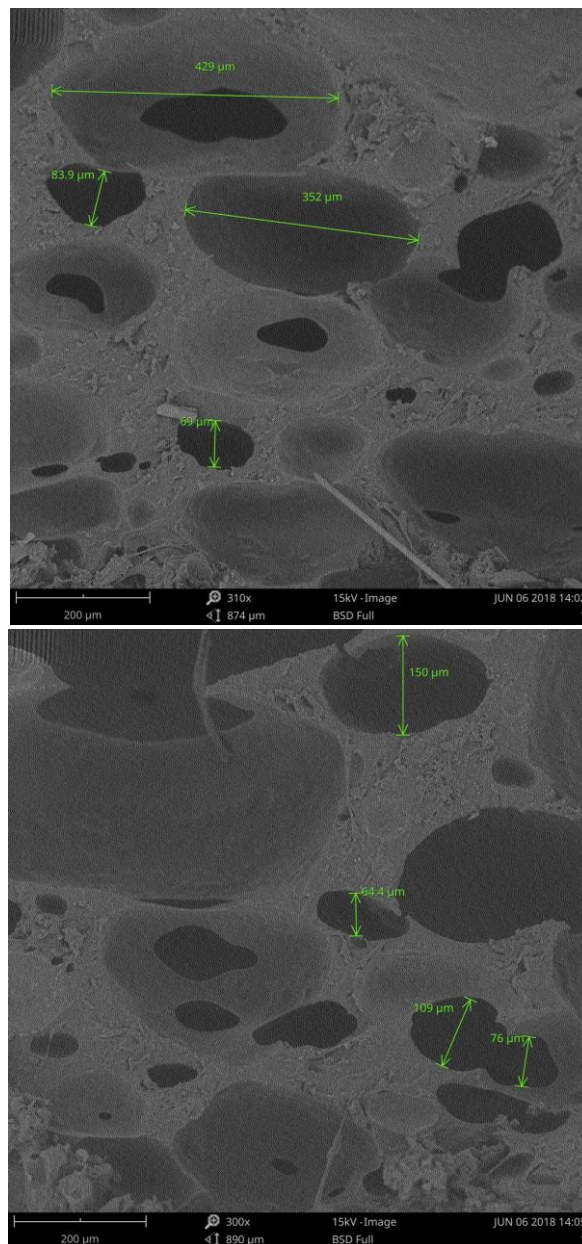


Figura 40 - Medição de diâmetro de poros para o protótipo com cortiça 9

## Anexo 5 Ensaio de Absorção de Água

Um ensaio adicional efetuado durante a elaboração da tese foi o de absorção de água, no entanto este não foi abordado nos resultados e discussão dado que os resultados associados a este ensaio não foram determinantes para as decisões tomadas. A descrição deste ensaio encontra-se no capítulo 3.1.2. (foi feito exclusivamente para os compósitos de cortiça e resinas acrílicas). Os resultados obtidos foram os seguintes:

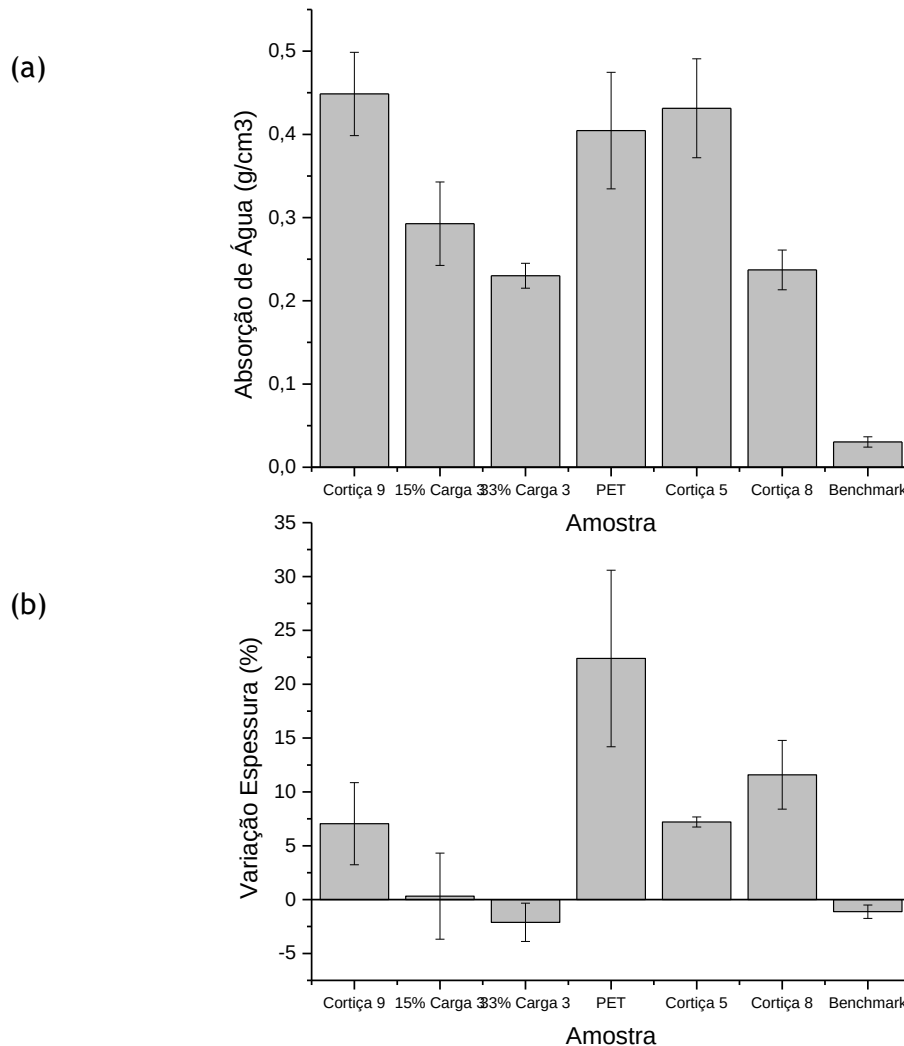


Figura 41 - Resultados obtidos no ensaio de absorção de água: (a) absorção de água; (b) variação de espessura;

Pelas figuras podemos perceber inicialmente que todos os protótipos desenvolvidos têm um desempenho pior quando sujeitos a imersão quando comparados ao *benchmark*. Dado que o *benchmark* está coberto na sua superfície, fez-se este ensaio para a amostra com filme de PET, no entanto o efeito de diminuição na absorção de água é negligível dado o erro associado ao ensaio. Verifica-se também que a introdução de cargas na matriz polimérica reduz a absorção de água, dado que quando é comparada a amostra de cortiça 9 com o mesmo protótipo com níveis crescentes de carga 3 (15% e 33%) a sua absorção tende a diminuir. O protótipo com

cortiça 8, de maior densidade, também apresenta uma absorção de água muito menor. Todos os materiais utilizados como *underlay* devem ter uma variação de espessura máxima de 10%, tendo apenas os protótipos com carga 3 esta característica.

## Anexo 6 Histórico de temperatura de espuma durante cura em equipamento piloto

Na passagem da cura da espuma de uma estufa para o equipamento piloto (estufa de 2 metros de comprimento com correia transportadora), foram efetuados muitos ensaios de teste de modo a otimizar o compromisso entre a temperatura da estufa e o tempo de cura. Dado que na estufa a cura se processa a 100 °C durante 90 minutos e sendo o objetivo inicial passar a espuma apenas uma vez pelo equipamento piloto de modo a curar completamente, começou-se por diminuir a velocidade regulável da correia até ao seu valor mínimo diferente de zero (0,02 m/s). Este valor, no entanto, continua a ser demasiado alto e confere à espuma apenas um tempo de residência de 100 segundos no equipamento. O próximo passo consistiu em, para esta mesma velocidade, aumentar a temperatura da estufa para o seu valor máximo indicado (200 °C). No entanto, usando estas últimas condições experimentais, a cura da espuma continuou insuficiente.

Desconhecendo o tempo necessário para a cura ser efetuada neste equipamento, procedeu-se então à cura a uma temperatura média (150 °C) sendo que a correia se encontrava à mesma velocidade. No entanto, após a amostra sair da estufa, esta era retornada o mais rápido possível para a entrada da estufa de modo a contar o número de passagens necessárias dentro da estufa até curar. Entre cada passagem usou-se também um termómetro de infravermelho previamente calibrado para medir a temperatura à superfície da espuma, de modo a conferir se a transferência de calor estava a ser eficiente. Com o tempo de residência conhecido, pode-se facilmente converter o número de passagens em tempo de cura, ignorando o pouco tempo que a espuma perde calor ao medir a sua temperatura fora da estufa.

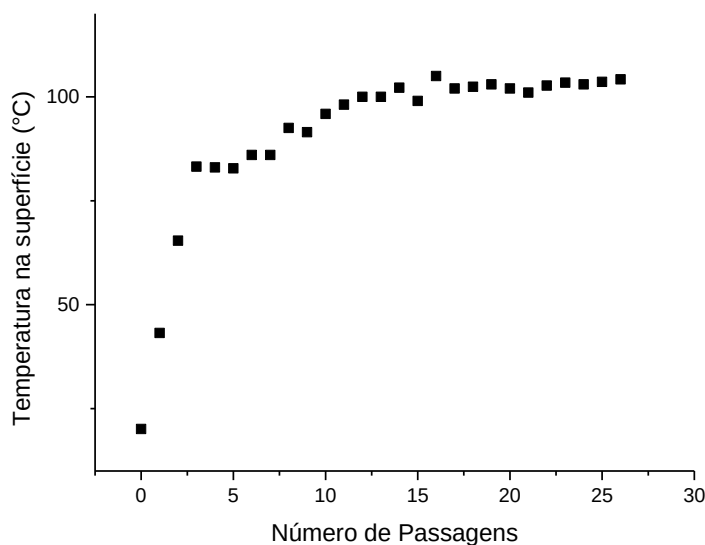


Figura 42 - Histórico de temperatura de espuma durante cura em várias passagens

Observando a figura, podemos verificar que o aquecimento da mistura ocorre essencialmente nas primeiras 10 passagens, e entre a 10<sup>a</sup> e a 25<sup>a</sup> passagem apenas se dá a ebulição da água presente na mistura.

## Anexo 7 Ensaios de compressibilidade a 50% de deformação para protótipos preliminares de cortiça e resina acrílica

De salientar que o protótipo associado à cortiça 8 tem também uma razão de resina 1/resina total de 0,66, enquanto que os outros protótipos incluem unicamente resina 1.

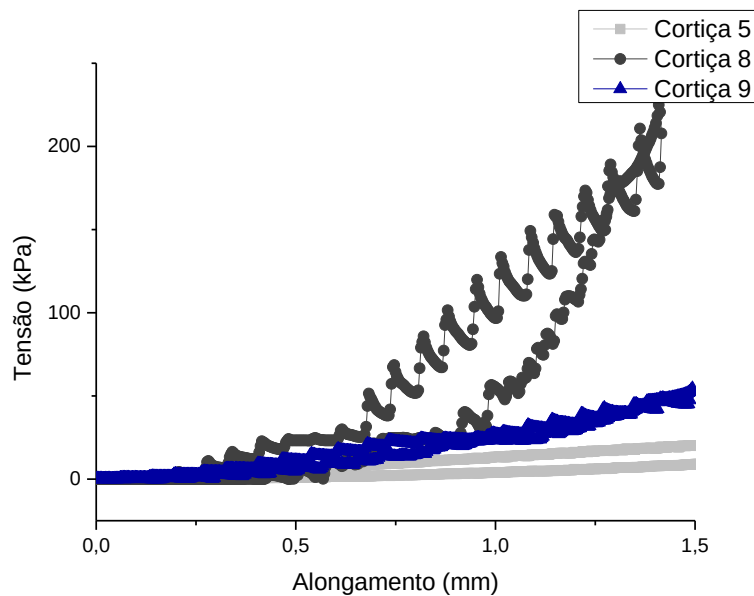


Figura 43 - Ensaios de resistência à compressão (50% deformação) para diferentes tipos de cortiça

Tabela 15 - Parâmetros mecânicos calculados através dos ensaios de resistência à compressão

| Cortiça                  | 5     | 8      | 9     |
|--------------------------|-------|--------|-------|
| Tensão Máxima (kPa)      | 31,44 | 224,91 | 54,52 |
| Módulo de Young (kPa/mm) | 14,29 | 432,09 | 5,72  |
| Tenacidade (kPa.mm)      | 34,38 | 159,22 | 86,08 |

## Anexo 8 Ensaios de envelhecimento para protótipos de cortiça e resina acrílica

Os dois protótipos finais de cortiça e resina acrílica foram também sujeitos a um ensaio de envelhecimento acelerado. Dado que a propriedade mais importante caracterizada durante este trabalho seja a compressibilidade e a recuperação, determinaram-se estes dois parâmetros antes e depois do ensaio de envelhecimento de modo a entender a resistência ao envelhecimento dos materiais. Os resultados apresentam-se nas seguintes figuras.

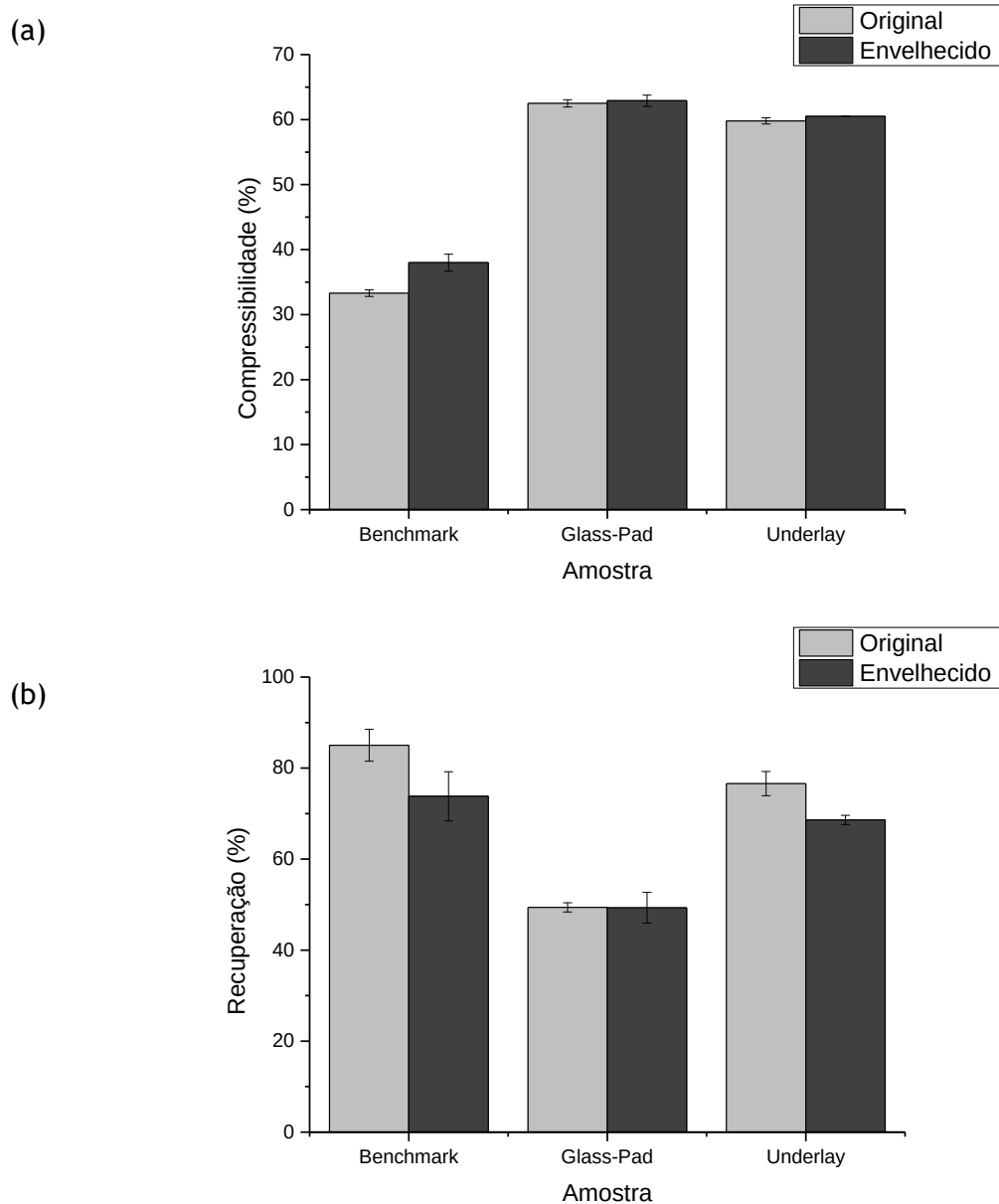


Figura 44 - Variação nas propriedades medidas com o envelhecimento: (a) compressibilidade; (b) recuperação;

| Protótipo                             | <i>Benchmark</i> | <i>Glass-Pad</i> | <i>Underlay</i> |
|---------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|
| <b>Variação Compressibilidade (%)</b> | +14,0            | +0,6             | +1,1            |
| <b>Variação Recuperação (%)</b>       | -13,2            | 0,0              | -10,0           |

Tabela 16 - Variação de compressibilidade e recuperação para cada protótipo após envelhecimento

Analisando as variações finais de propriedades, podemos conferir que os compósitos produzidos são bastantes resistentes ao envelhecimento quando comparado ao *Benchmark*. As espumas de poliuretano, tal como a do *benchmark*, são propensas a envelhecer sem a adição de aditivos. Curiosamente, a compressibilidade de todas as amostras melhorou após sujeitas a envelhecimento, enquanto que a recuperação piorou ou manteve-se a mesma. Determina-se também que a adição de carga piora a resistência ao envelhecimento, dado que o protótipo associado ao *Underlay* tem maior variação de comportamento que o protótipo de *Glass-Pad*.