

Special Issue on Polymers and Composites

Utilização de micro partículas de cortiça como material de reforço em adesivos estruturais frágeis

Utilization of microparticles of cork as reinforcing material for fragile structural adhesives

A.Q. Barbosa^{a,*}, L.F.M. da Silva^b, A. Öchsner^c, J. Abenojar^d, J. C. del Real^e

^aIDMEC, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal

^bDepartamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465, Porto, Portugal

^cFaculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia (UTM), 91310 UTM Skudai, Johor, Malaysia

^dMaterials Performance Group, Materials Science & Eng. Dept, Universidad Carlos III de Madrid, Av. Universidad, 30, 28911-Leganés, Spain

^eDepartment of Mechanical Eng. Universidad Pontificia Comillas, C/ Alberto Aguilera 23, 28015 Madrid, Spain

Resumo

Actualmente é usual a inclusão de partículas (nano ou micro) para melhorar determinadas propriedades mecânicas de adesivos estruturais. Os adesivos estruturais são conhecidos pela sua resistência mecânica mas também pela baixa ductilidade e tenacidade. Existem vários métodos, vastamente descritos na literatura, que permitem aumentar a tenacidade destes adesivos. Um dos métodos mais difundido é a inclusão de partículas de borracha. Neste estudo, utilizou-se micro partículas de cortiça como material de reforço, de modo a aumentar a ductilidade e resistência ao impacto de um adesivo frágil. As partículas de cortiça são utilizadas com o objectivo de actuarem como obstáculos ao avanço das fissuras, aumentando a resistência mecânica e a energia de absorção de impacto.

© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L. Todos os direitos reservados.

Palavras chave: cortiça; adesivo estrutural; propriedades mecânicas; material de reforço.

Abstract

The inclusion of particles (nano or micro) is a method to improve the mechanical properties, such as toughness, of structural adhesives. Structural adhesives are known for their high strength and stiffness but also for their low ductility and toughness. There are many processes described in the literature to increase the toughness, such as rubber particles. In the present study, natural micro particles of cork were used with the objective to increase the mechanical properties of a brittle epoxy adhesive. The cork particles act like as a crack stopper leading to higher displacement of the specimen. The influence of the inclusion of cork particle was studied. Particles of cork ranging from 125 to 250 μm were mixed in the epoxy adhesive Araldite 2020 from Huntsman. This evaluation was made using tensile and impact tests and it was evident that mechanical properties were related to amount of cork particles in the resin, considering a uniform particle distribution.

© 2013 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Published by Elsevier España, S.L. All rights reserved.

Keywords: cork; structural adhesive; mechanical properties; reinforcement material.

* Corresponding author.

E-mail address: dem09031@fe.up.pt (A.Q. Barbosa)

1. Introdução

Os adesivos estruturais apresentam muitas vantagens relativamente às soluções tradicionais, como a soldadura ou rebites. As resinas de epóxico são um dos adesivos estruturais mais utilizados na indústria, seja ela automóvel ou aeronáutica, sendo portanto dos adesivos mais retratados na literatura. A estrutura molecular com grande densidade de ligações cruzadas confere aos epóxidos as suas excelentes propriedades mecânicas, porém é também responsável pela sua fraca resistência à propagação de fendas [1,2]. A capacidade de um adesivo absorver energia sem uma falha catastrófica pode ser otimizada através do reforço do material através de uma segunda fase, resultando na melhor resistência à fractura e ao impacto, com o mínimo de alterações nas propriedades originais da matriz polimérica [3]. A inclusão de partículas, podendo ser elas micro ou nano, é um método que promove a melhoria das propriedades mecânicas, tal como a tenacidade dos adesivos. Existem vários métodos capazes de aumentar a tenacidade de um adesivo, extensamente descritos na literatura. Um dos métodos mais comuns é a inclusão de partículas de borracha [4]. Porém, os materiais naturais estão a captar cada vez mais a atenção para a sua utilização como matérias de reforço, maioritariamente devido às suas propriedades térmicas, baixa densidade, baixo custo e a sua sustentabilidade como matéria-prima [5].

A cortiça é um material biológico com características únicas. É colhido nos sobreiros, constituindo a parte exterior dos seus ramos e tronco. O seu nome botânico é *Quercus suber* L., uma árvore de crescimento lento, de folha perene, autóctone de uma região bastante específica do mediterrâneo (Portugal, Espanha, Sul de França, parte de Itália e Norte de África) [4-7]. Portugal lidera a produção mundial de cortiça, processando $\frac{3}{4}$ do total produzido [8]. A cortiça pode ser descrita como um tecido composto por células de paredes finas, com um arranjo regular e sem espaços intercelulares. A cortiça apresenta uma estrutura celular alveolar, bastante semelhante a um favo de mel, sem espaços vazios entre células contíguas, sendo portanto uma estrutura celular fechada. A dimensão das suas células varia de acordo com o tipo de cortiça, mesmo considerando a mesma prancha. Ademais, existem variações entre as células da primavera e do outono, variando entre 10 e 40 μm [7-10].

Estas propriedades estruturais da cortiça podem ser de grande utilidade para o reforço de resinas frágeis,

especialmente para a tenacidade, uma vez que as células fechadas apresentadas pela cortiça podem trabalhar de modo a absorver o impacto. Porém, as propriedades deste composto resina/cortiça não são apenas dependentes das propriedades dos materiais que o compõem, mas também das propriedades de adesão interfacial entre a cortiça e a resina, o tamanho e a quantidade das partículas de cortiça, como também das condições em que a mistura é efectuada [5]. A cortiça é um material hidrofóbico devido à presença de suberina (componente maioritário) e este facto pode deteriorar a capacidade de adesão entre as partículas de cortiça e a resina do epóxico. A adesão entre a cortiça e a resina influencia as ligações químicas e físicas. Sendo a cortiça um material inerentemente poroso, o epóxico irá penetrar nas células abertas da partícula de cortiça, criando uma ligação mecânica, mas a ligação mais perene será aquela que ocorre quando o adesivo difunde nas células ligando-se quimicamente aos componentes químicos desta [3,11].

As partículas de cortiça, na matriz polimérica, criam obstáculos à propagação de fendas, aumentando deste modo a tenacidade do material composto. Este facto ocorre pela excepcional combinação de propriedades deste material. As células fechadas e prismáticas da cortiça trabalham em conjunto e é um material elasticamente ortotrópico com simetria axial em relação ao sentido da árvore. Todavia, este excelente comportamento apenas se observa quando existem um conjunto de algumas células fechadas na partícula. Partículas de cortiça apenas com uma célula fechada não apresentam este comportamento. Desta forma, uma partícula com um número considerável de células pode apresentar um efeito de amortecimento, aumentando a resistência ao impacto da resina, quando reforçada com cortiça [12-13].

Para além de ser uma técnica viável, a aplicação de cortiça como material de reforço permite uma nova aplicação do pó de cortiça, que até à data não se encontra devidamente potenciada na indústria corticeira, indústria que apresenta um importante impacto na economia portuguesa. Este subproduto da fabricação de rolhas nem sempre é reaproveitado, sendo por vezes queimado, sendo responsável por um gasto desnecessário de energia e acidentes de trabalhos recorrentes. A utilização deste material irá dar uma nova perspectiva de aplicações para a indústria corticeira, com potenciais benefícios.

Anteriormente foi feito um estudo sobre a influência do tamanho e quantidade de partículas de cortiça presentes na resina. Concluiu-se que 1% de cortiça

(125-250 μm) apresentava bons resultados [14]. Deste modo, neste estudo foram utilizadas partículas de cortiça compreendidas entre 125-250 μm , observando a sua influência no comportamento mecânico de um composto resina/cortiça.

2. Parte experimental

2.1. Materiais

Utilizou-se partículas de cortiça com 125-250 μm . O pó de cortiça, tal como as pranchas foram fornecidos pela Amorim Cork Composites (Mozelos, Portugal), sem qualquer tratamento.

Selecionou-se a o epóxico Araldite 2020, da Huntsman Advanced Materials (Pamplona, Espanha). Esta resina é bi-componente (100/30 em peso), apresenta uma baixa viscosidade (150 mPa.s), é transparente e cura a 100°C, durante 15 min. O módulo de Young deste adesivo é tipicamente 3100 MPa. Este material foi selecionado por ser bastante frágil (ver Figura 1), assim facilmente é possível observar melhorias após a adição das partículas na tenacidade do composto.

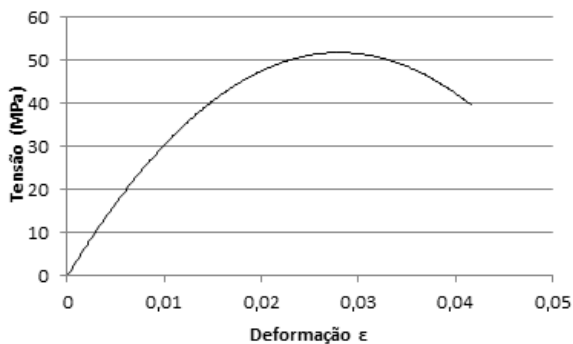


Fig. 1. Curva tensão-deformação à tracção do adesivo epóxico Araldite 2020®.

2.2. Produção dos provetes

As partículas de cortiça foram misturadas com a resina numa misturadora centrífuga, SpeedMixer DAC 150™ (Hauschild, Hamm, Alemanha), durante 90 seg. a 1500 rpm, de modo a evitar a formação de bolhas de ar no seio da mistura e garantir uma distribuição uniforme das partículas. Inicialmente a cortiça foi misturada com a resina e posteriormente o endurecedor foi adicionado à mistura. Em alguns provetes, constatou-se que a distribuição uniforme das partículas não era garantida, uma vez que a resina apresentava uma baixa viscosidade. Para ultrapassar

este problema da distribuição de partículas após a mistura, o compósito resina/cortiça foi aquecido a 50°C durante 15 minutos para aumentar a viscosidade do adesivo, assegurando uma distribuição mais uniforme das partículas.

Após a mistura, o compósito foi vazado para um molde de aço. Foi aplicado agente desmoldante na superfície do molde para garantir uma fácil extracção do compósito após a cura. Foi utilizada uma moldura de silicone para aplicar uma pressão hidrostática ao adesivo, que foi colocado numa prensa de pratos quentes a uma pressão de 2 MPa, durante 15 min a 100°C (de acordo com as especificações do fabricante). Os diferentes provetes foram maquinados a partir das placas vazadas [12].

2.3. Ângulo de contacto e determinação da energia superficial

As medições do ângulo de contacto podem ser relacionadas com a tensão superficial, usando para tal a equação de Young (Eq. 1) [13]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Onde θ é o ângulo de contacto medido ($^\circ$) e γ a tensão superficial (N/m). O índice SV refere-se à interface sólido-vapor, o índice SL à interface sólido-líquido e o índice LV à interface líquido-vapor. Dependendo do modelo usado, a expressão para γ_{SL} pode ser combinada com a equação de Young, resultando numa relação entre o ângulo de contacto e a tensão superficial do líquido, de onde é possível calcular a tensão superficial do sólido com o método Owens-Wendt- Rabel-Kaelble (OWRK). Este método faz a distinção entre a fração da energia superficial polar e dispersiva e utiliza uma média geométrica destes na expressão para γ_{SL} [15]. A molhabilidade dos materiais foi avaliada com goniómetro OCA 15 (DataPhysics, Neurtek Instruments, Eibar-Spain). Para avaliar o ângulo de contacto, os provetes foram colocados numa câmara saturada (25 °C) com vapor do líquido usado nas medições. Utilizou-se água destilada, glicerol (líquido polar) e diiodometano (líquido não-polar). Estes três líquidos permitiram determinar a tensão superficial da cortiça.

2.4. Ensaios de tracção

Um dos métodos mais comuns para determinar a resistência mecânica de um adesivo é a utilização de testes de tracção em provetes maciços. Estes provetes

e os métodos de testes utilizados são comparáveis aos usados em materiais plásticos. As propriedades determinadas são intrínsecas ao material, sendo obtidas sob um estado de tensão uniforme e uniaxial, sem qualquer influência do aderente [3]. Em estudos prévios, observou-se que a presença de cortiça presente na resina influenciava o comportamento mecânico do composto [14]. Foram feitos provetes com e sem cortiça (1% 125-250 μm) e estudaram-se as propriedades mecânicas, tais como: deformação máxima, tensão e o módulo de Young.

Para avaliar as propriedades mecânicas do composto resina/cortiça, foram produzidos provetes com e sem cortiça. Os provetes de tracção foram produzidos de acordo com a norma BS 2782. A Figura 2 mostra a geometria e dimensões dos provetes produzidos. Os ensaios de tracção foram feitos numa máquina universal Instron 3367 (Norwood, USA). Estes testes foram feitos à temperatura ambiente a uma velocidade de 1 mm/min. Foram testados três provetes para cada condição.

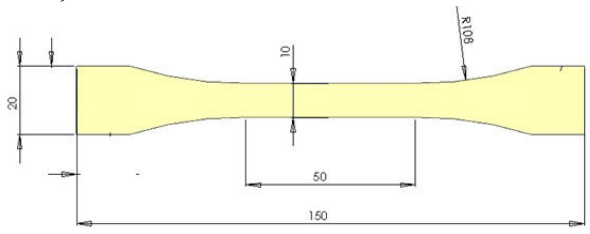


Fig. 2. Provetes de tracção osso-de-cão, de acordo com a norma BS 2782 (dimensões em mm).

2.5. Ensaio de impacto

Para avaliar as propriedades mecânicas do composto resina/cortiça, foram efectuados provetes, onde se alterou a quantidade de cortiça. Foram maquinados provetes de acordo com a norma ASTM E23-02a. A Figura 3 mostra a dimensão e geometria dos provetes.

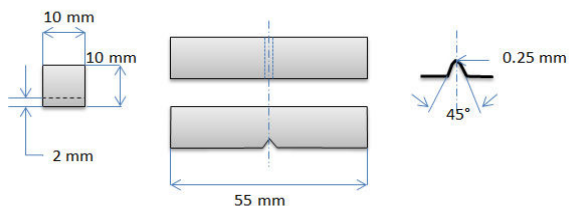


Fig. 3. Geometria e dimensões de provetes de impacto Charpy, tipo A.

Estes ensaios foram efectuados numa máquina Rosand V1.01 (Stourbridge, UK), uma máquina de

impacto instrumentada com queda de peso. Com este equipamento facilmente se observa a quantidade de energia absorvida para cada teste, tal como o deslocamento sofrido pelo provete antes da rotura, com bastante precisão. Estes testes foram feitos com uma massa de 4 kg, 5J de energia, à temperatura ambiente e a uma velocidade de 1.57 m/s. Foram testados 3 provetes para cada condição.

2.6. Análise em microscopia electrónica de varrimento

As análises de microscopia electrónica de varrimento (SEM) foram efectuadas num JEOL JSM 6301F/Oxford INCA Energy 350 /Gatan Alto 2500 microscope (Tokyo, Japan). Este equipamento foi usado para analisar as partículas de cortiça, como também a superfície de fractura dos diferentes provetes.

3. Resultados e discussão

3.1. Propriedades da superfície da cortiça

A Figura 4 e a Tabela 1 mostram o ângulo de contacto formado entre uma gota de água e a superfície da cortiça. Claramente existe um comportamento hidrofóbico por parte da cortiça. Porém não existem grandes variações entre as orientações da cortiça, o que indica que deverá existir uma adesão uniforme na partícula da cortiça.

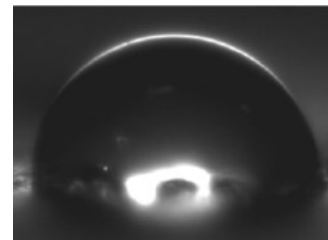


Fig. 4. Forma da gota de água na superfície da cortiça.

Tabela 1. Ângulo de contacto entre uma gota de água e a superfície de cortiça

Secção	Ângulo de contacto (°)
Radial	101 ± 11
Tangencial	99 ± 18
Axial	103 ± 7

3.2. Caracterização SEM das partículas de cortiça

Analisou-se o tamanho e a forma das partículas de cortiça. A Figura 5 mostra a forma das partículas usadas para produzir o composto resina/cortiça. Estas partículas apresentam-se sem qualquer tipo de tratamento. Observa-se claramente que estas partículas têm uma estrutura celular semelhante a um favo de mel, compostos por várias células, algumas abertas (nas extremidades da célula) e algumas fechadas (interior da célula).

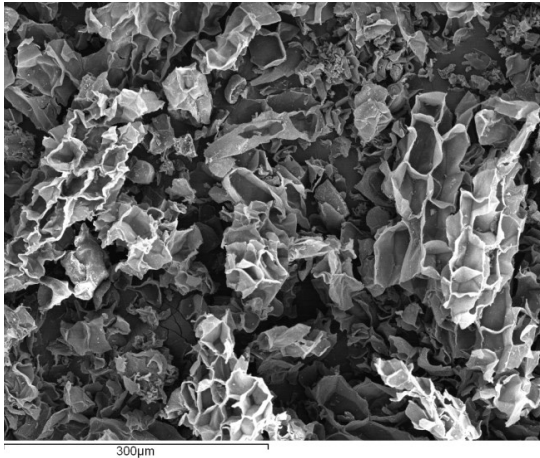


Fig. 5. Microestrutura do pó de cortiça, partículas com 125-250 μm .

3.3. Ensaio de tracção

A Figura 6 mostra a curva de tracção de provetes com e sem cortiça. Facilmente se observa que a presença de partículas de cortiça influencia as propriedades mecânicas do adesivo, tornando-o essencialmente mais dúctil.

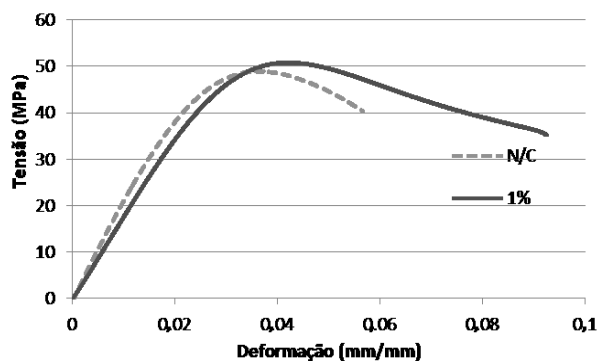


Fig. 6. Influência da cortiça na resistência à tracção.

A Figura 7 mostra os resultados da deformação máxima e do módulo de Young para provetes com e sem cortiça. Não existe grande diferença, nos valores de módulo de Young, entre os provetes com e sem

cortiça. Porém, analisando a Figura 7 e 8 observa-se que com a adição de 1% de cortiça, o compósito apresenta um maior valor de tensão e deformação máxima.

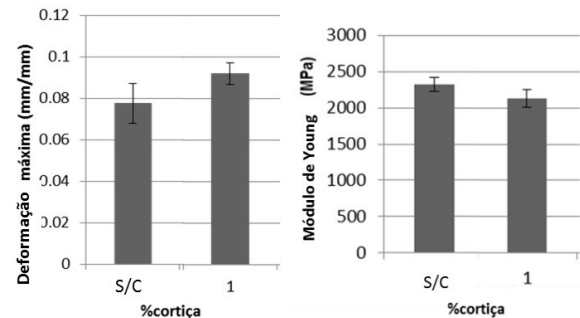


Fig. 7. Representação esquemática da deformação máxima (esquerda) e do módulo de Young (direita) de provetes com e sem cortiça, quando sujeitos a uma força de tracção uniaxial.

3.4. Propriedades de impacto

A Figura 8 mostra uma curva força-tempo. Nesta curva são indicados dois pontos importantes, a força máxima e a rotura do provete, para compósitos sem cortiça e com 1% de cortiça. A cortiça permite um aumento nítido do deslocamento máximo.

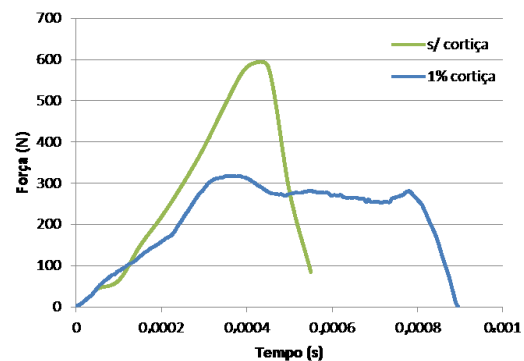


Fig. 8. Curva força-tempo para provetes com e sem cortiça.

A Figura 9 (esquerda) mostra a variação de energia absorvida no impacto para a força máxima e na rotura. A Figura 9 (direita) mostra o deslocamento que ocorre durante o ensaio, para os mesmos dois pontos supracitados. É evidente que os provetes sem cortiça têm um comportamento diferente, comparado com os provetes com cortiça. Os provetes com cortiça apresentam um maior deslocamento. A cortiça tem um bom comportamento ao impacto devido à sua estrutura celular, conferindo-lhe um efeito de

absorção de energia. As células comprimidas absorvem impacto. Porém se as células não apresentarem uma estrutura celular intacta, este comportamento desaparece, uma vez que a resina pode penetrar no interior das células.

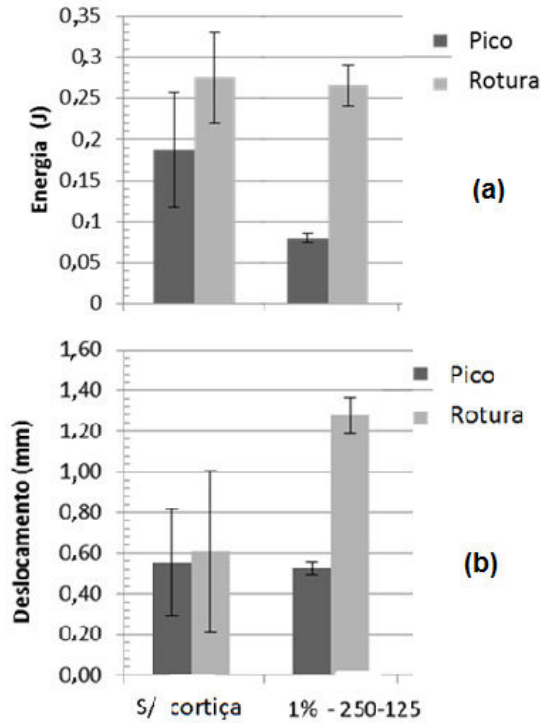


Fig. 9. Energia absorvida durante o ensaio de impacto (a) e o deslocamento sofrido pelo provete (b).

A Figura 10 demonstra esquematicamente este efeito de absorção de energia de células com e sem penetração de resina no interior das células. Quando as células se encontram preenchidas com resina, não conseguem absorver energia porque a resina inibe a deformação da célula (Fig. 10a). Por sua vez, quando as células têm ar no seu interior e as paredes celulares estão bem preservadas, as partículas têm a capacidade de absorver o impacto e deformar-se, quando são sujeitas a uma força compressiva (Fig. 10b).

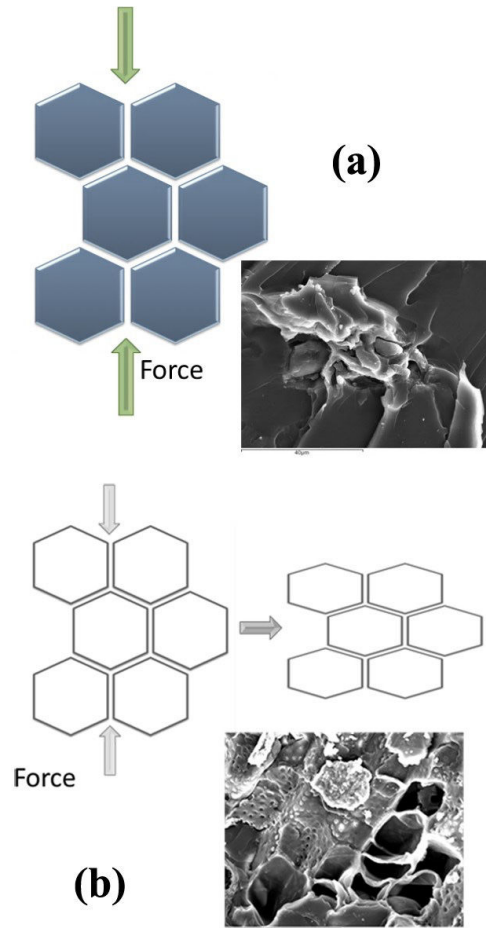


Fig. 10. Representação do comportamento das células na presença de resina no interior das células (a) e sem resina no seu interior (b) [14].

O provável é que a resina, quando entra em contacto com as partículas de cortiça, molha a superfície destas, criando ligações adesivas, sem que penetre no seu interior das células de cortiça.

As superfícies de fractura dos ensaios de impacto foram analisadas no SEM. A Figura 11 mostra a superfície de fractura dos provetes sem cortiça. Trata-se de uma superfície de rotura muito lisa, denotando um comportamento frágil.

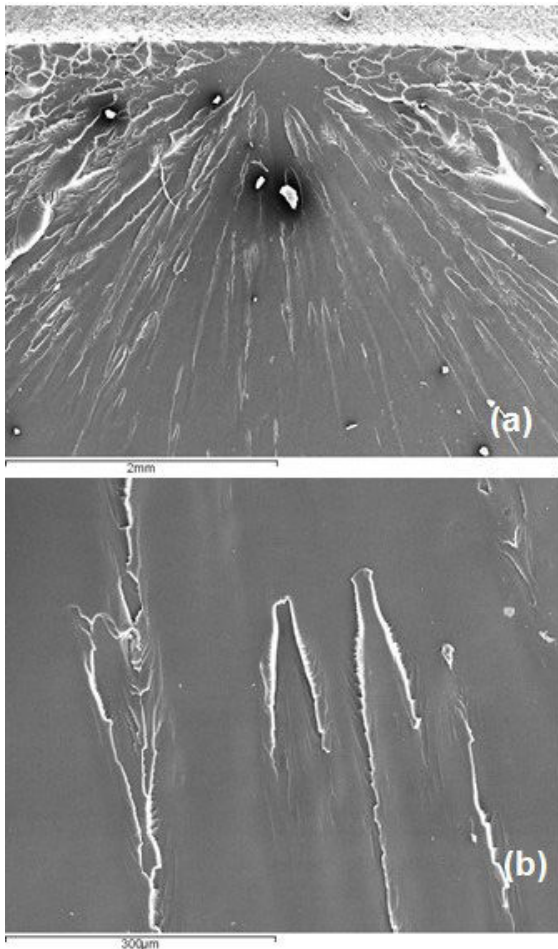


Fig. 11. Superfície de fractura de um provete sem cortiça. (a) – Visão geral da fractura. (b) – Detalhe da superfície de fractura.

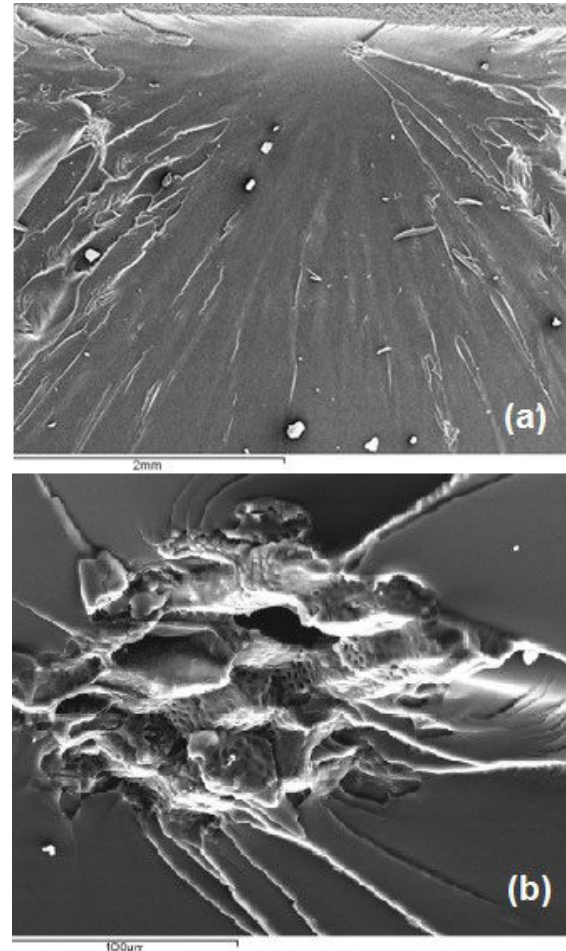


Fig. 12. Superfície de fractura de um provete com 1% de cortiça (125-250 μm). (a) – Visão geral da fractura. (b) – Detalhe da superfície de fractura.

A Figura 12 mostra a superfície de fractura de provetes com 1% de cortiça. Claramente se observa que as partículas encontram-se vazias no seu interior, promovendo assim a absorção de energia. Observa-se igualmente que existem vários planos de fissuras nas zonas circundantes às partículas, indicando que estas partículas actuaram como inibidores da propagação das fissuras.

3. Conclusões

A presença de micro partículas (125-250 μm) de cortiça influencia o comportamento mecânico do compósito resina/cortiça.

- A geometria alveolar das partículas de cortiça e o facto de no interior das células existir uma mistura gasosa de ar e dióxido de carbono, potencia a absorção de impacto.
- Não há penetração de resina para o interior das células, garantindo que a estrutura celular está intacta. Sem uma estrutura celular intacta as partículas de cortiça não apresentam a capacidade de absorção de

impacto e não promovem a ductilidade do material.

- Observa-se que o compósito com 1% de cortiça apresenta uma maior ductilidade do que a resina sem qualquer adição de partículas, havendo uma maior capacidade de deformação dos provetes quando sujeitos a uma força (compressiva ou de tracção).

A cortiça pode ser utilizada como promotor de tenacidade em adesivos estruturais, promovendo uma nova utilização para este subproduto da indústria corticeira.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro cedido pela Fundação Ciência e Tecnologia (PTDC/EME-TME/098752/2008).

Referências

- [1] R. Adams, *Adhesive bonding: Science, technology and applications*, 1st ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005.
- [2] R.P. Singh, M. Zhang, D. Chan, *J. Mat. Sci.* **37**, 781 (2002).
- [3] L.F.M da Silva, A. Öchsner, R.D. Adams, *Handbook of Adhesion Technology*, 1st ed, Springer, Heidelberg, 2011.
- [4] A. Kinloch, *Proc. Inst. Mech. Eng.* **211**, 307 (1997).
- [5] M. Fortes, M. Rosa, H. Pereira, A. Cortiça, 2nd ed., IST Press, Lisboa, 2004.
- [6] H. Pereira, *Cork: Biology, Production and Uses* 1st ed., Elsevier, Oxford, 2007.
- [7] M. Fortes, P. Ferreira, *Materiais 2000*, 1st ed., IST Press, Lisboa, 2003
- [8] S.P. Silva, E. Fernandes, V. Correlo, *Int. Mater. Rev.* **50**, 6, (2005).
- [9] J. Abenojar, R. Torregrosa-Coque, M. Martinez, and J. Martin-Martinez., *Surf. Coat. Technol.* **203**, 2173 (2009).
- [10] M. Rosa, M. Fortes, *J. Mat. Sci.* **23**, 879 (1988).
- [11] O. Anjos, H. Pereira, M. Rosa, *Holz Roh- Werkst* **66**, 295 (2008).
- [12] M. Banea, L.F.M da Silva, *Proc. Inst. Mech. Eng.* **2**, 51 (2009).
- [13] D. Janssen, R. De Palma, S. Verlaak, P. Heremans, W. Dehaen, *Thin Solid Films* **515**, 1433 (2006).
- [14] A.Q. Barbosa, L.F.M. da Silva, A. Öchsner, J. Abenojar, J. C. del Real, *J. Adhesion* **88**, 452 (2012).