

Química Verde



Pele Artificial

Fibras de celulose



Revestimentos Textéis



Aplicação Automóvel



Poliuretanas  
Cura Térmica



Cristiana Coelho de Sousa

## DESENVOLVIMENTO DE “ARTIFICIAL LEATHER” DE BASE CELULÓSICA

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialização em Processo Ambiente e Energia, Orientado pelo Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro, 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Cristiana Coelho de Sousa

# **DESENVOLVIMENTO DE “ARTIFICIAL LEATHER” DE BASE CELULÓSICA**

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química, especialização em  
Processo, Ambiente e Energia, Apresentada ao Departamento de Engenharia Química da  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

## **Supervisores:**

Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal  
Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil

## **Instituições:**

Departamento de Engenharia Química  
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

**Coimbra, 2015**



UNIVERSIDADE DE COIMBRA









“Não é o trabalho, mas o saber trabalhar, que é o segredo do êxito no trabalho. Saber trabalhar quer dizer: não fazer um esforço inútil, persistir no esforço até ao fim, e saber reconstruir uma orientação quando se verificou que ela era, ou se tornou, errada.”

Fernando Pessoa, in *Teoria e Prática do Comércio*



**Para os Meus Pais e para a João.**



# Agradecimentos

Embora esta dissertação seja resultado da minha dedicação e trabalho, a realização da mesma não teria sido possível sem o contributo de diversas pessoas e entidades. É a elas que escrevo os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Doutora Maria Helena Gil, a minha orientadora, por nunca me ter recusado ajuda (mesmo quando o trabalho abundava) e por me ter recebido, em todos os momentos, com um sorriso e boa disposição. Agradeço também pelos momentos em que me mostrou o que é ficar entusiasmada com um resultado que eu pensava ser mau. Quero agradecer principalmente pela confiança que depositou em mim, nunca me ter deixado desanimar e em ter acreditado e apoiado as minhas ideias.

Agradeço ao Professor Doutor António Portugal, meu orientador, pela preocupação demonstrada ao longo deste semestre. Por me ter feito questões que me fizeram pensar, pensar no “porquê” de ter tomado aquele caminho. Agradeço também pela simpatia com que sempre me recebeu.

Estou grata também à Doutora Paula Ferreira que sempre me ajudou em tudo. Ajudou-me no laboratório, esclareceu-me sempre dúvidas que tinha, apoiou-me quando estava mais desanimada e mostrou-me muitas vezes um caminho a seguir. Agradeço também a disponibilidade que sempre teve para comigo, as palavras de amizade dadas no momento certo e principalmente por ter estado sempre presente mesmo quando não era sua obrigação fazê-lo.

Agradeço também à Doutora Patrícia Alves por me ter ajudado no laboratório, nos testes de caracterização, por me ter esclarecido todas as dúvidas que tive ao longo do semestre e pelas ideias sugeridas. Agradeço por me ter ouvido sempre com um sorriso e me tranquilizar nos momentos de maior ansiedade.

Estou grata também à Doutora Patrícia Coimbra que me ajudou na análise SEM e ao Mestre Francisco Catalão que me auxiliou nos ensaios de Tração.

Estou grata também à Mestre Anabela Carvalho, que mesmo distante, mostrou-se sempre pronta a ajudar e a dar sugestões e ideias para este trabalho.

Agradeço ao CeNTI pelo apoio dado a este trabalho e ao RAIZ por ter disponibilizado as fibras de celulose utilizadas.

Agradeço também ao Departamento de Engenharia Química, todos os seus funcionários e professores que me receberam e acompanharam durante este cinco anos.

Aos meus colegas e amigos que me receberam e acompanharam o meu trabalho em laboratório: Ana Rita Varelas, João Santos, Rita Vaz e Stacy Morgado.

Agradeço à Adriana Carecho, Andreia Amador, Célia Pedro, Diana Bregieiro, Maria Motta, João Vareda, João Seiça Pedro Santos, Sara Costa e Rita Gonçalves pela amizade que me ofereceram durante estes cinco anos e pelo apoio dado durante esta jornada.

À Marisa, por me ter mostrado que a verdadeira amizade é para todos os momentos. Por me ter distraído, por me ter ouvido, por me ter motivado e ter-me ajudado no que precisei durante este cinco anos e principalmente durante este semestre tão desgastante para mim. Peço também desculpa pelo tempo que passei ausente e pelos momentos em que não consegui ajudar.

Agradeço à minha irmã, a João, pela amizade demonstrada, por nunca me ter recusado ajuda, me ter dado confiança e ter estado sempre presente. Agradeço também a paciência que teve comigo durante este semestre.

Finalmente agradeço aos meus pais, porque me conseguiram proporcionar os melhores cinco anos da minha vida. Por nunca me terem pressionado, por me transmitirem confiança e apoio que mais ninguém consegue fazer. Por me terem ouvido sempre que precisei e principalmente por acreditarem e confiarem em mim. Agradeço também à minha família que sempre me apoiou.







# Resumo

Define-se como revestimento têxtil a camada geralmente polimérica que reveste um substrato têxtil e lhe confere novas propriedades. Estas propriedades podem passar por torná-los mais flexíveis, resistentes, à prova de água, entre outras. A principal razão para que possam ser aplicados em áreas distintas é o facto de se poder criar e manipular materiais de acordo com as necessidades da sociedade. No dias de hoje, os polímeros mais utilizados em revestimentos são as Borrachas (naturais e sintéticas), o Poli(cloreto de vinilo), Polímeros Acrílicos e as Poliuretanas que revestem substratos como tecidos de algodão, poliésteres, nylon, aramidas entre outros. A pele sintética ou artificial é um material que resultou de um revestimento têxtil e permitiu ser usada como substituto da pele natural ou cabedal. No contexto deste trabalho pretendeu-se desenvolver um revestimento de pele artificial para aplicação em estofos de automóveis. No mercado atual, os dois tipos de pele artificial mais comercializado para esta aplicação é a chamada “leatherette” produzida a partir de PVC e a “porometric imitation leather” cuja base polimérica são poliuretanas. As poliuretanas apresentam vantagens em relação ao PVC por apresentarem respirabilidade, elevada estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas.

Encontrando-se este trabalho inserido também na área da Química verde, pretendeu-se introduzir fibras de celulose da indústria papelreira em formulações de materiais de base poliuretana que possam servir como revestimentos do tipo pele artificial. Prepararam-se formulações tendo como base a emulsão de poliuretana IMPRANIL DLN-SD e as fibras de celulose. Nessas formulações foi também incluído um surfactante, o Triton X100, de modo a melhorar o desempenho da emulsão. Foram preparadas formulações com diferentes concentrações de surfactante e fibras de celulose da pasta de papel branqueada. Foram também testadas fibras micronizadas. As formulações foram curadas termicamente por aumento gradual de temperatura até originarem filmes. A partir da análise dos materiais obtidos por ATR-FTIR foi comprovada a formação da poliuretana. Todos os filmes com fibras celulósicas apresentaram-se homogêneos, muito flexíveis, brilhantes, parcialmente transparentes, lisos, com boa resistência mecânica e um pouco pegajosos. Já os filmes onde foram usadas as fibras micronizadas apresentaram-se também muito homogêneos, com aspecto esbranquiçado opaco e baço, igualmente flexíveis, com boa resistência mecânica e menos pegajosos. As propriedades químicas, físicas, térmicas e mecânicas dos filmes sintetizados foram também avaliadas.

Relativamente à capacidade de absorção de água de todos os materiais pode afirmar-se que é aceitável tendo valores entre os 30 a 45 % dependendo das concentrações de Triton X100 e fibras de celulose utilizadas. A análise SEM permitiu observar uma superfície lisa, homogénea e não porosa dos materiais sujeitos a esta análise. Todos os materiais mostraram, a partir da análise de TGA, elevada estabilidade térmica com temperaturas de degradação superiores aos 320 °C. A elevada flexibilidade dos materiais foi também comprovada pela análise de DSC onde se obtiveram Tg' s negativas (compreendidas entre os -50 e -51,74 °C). A partir da medição de ângulos de contacto com água e da determinação das energias de superfície e correspondentes componentes polar e dispersiva foi possível observar o carácter hidrofílico que todos os materiais apresentam. Ainda que se tenham submetido os materiais a ensaios de tração, não foi possível obter resultados devido a problemas técnicos durante a realização destes. Porém, conseguiu notar-se que os materiais onde foram incluídas fibras, apresentaram um comportamento plástico, ao invés do que se observou nos materiais sem fibras (produzidos e caracterizados como ensaios de referência).

Embora não tenha sido possível distinguir um compósito/material tendo em conta os testes de caracterização, há que realçar que o filme F1-Triton2 e FM10-Triton2 são os melhores. O primeiro onde foram incluídas fibras de pasta de papel branqueada e o segundo onde se usou fibras micronizadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Revestimentos Têxteis, Pele Artificial (“Artificial Leather”), Aplicação Automóvel, Poliuretanas, Cura térmica, Fibras de Celulose, Química Verde.

# Abstract

The definition of textile coating is known as the polymeric normally polymeric layer that coats a textile substrate and gives them new properties. These technical features can make them more flexible and water proof, among others. The main reason to apply them in distinct areas is the fact that you can create and manipulate materials according to the needs of society. Nowadays, the polymers more used in coatings are rubbers (natural and synthetic), the poly(vinyl chloride), acrylic polymers and polyurethanes that coat substrates like cotton textiles, polyesters, nylon, aramids, and others. The synthetic or artificial leather is a material which results from a textile coating and can be used as a substitute for natural leather. In the context of this work it was intended to develop coating of artificial leather for application in cars' upholsteries. In the current market the two types of artificial leather more commercialised for this application are the called "leatherette" made from PVC and the "porometric imitation leather" which are polymer based by polyurethanes. Polyurethanes have advantages in relation to the PVC for presenting breathability, high thermal stability and good mechanical properties. Being this work inserted also in the area of Green Chemistry, cellulose fibers were introduced in polyurethane based materials formulations that can serve as coatings like artificial leather. Different based of polyurethane IMPRANIL DLN-SD were prepared and the cellulose fibers were incorporated in this formulations. A surfactant was also included, in order to improve the performance of the emulsion. Micronized fibers were tested as well. The formulations were thermally cured by gradually increasing temperature until originate films. Through the analysis of the materials obtained by ATR-FTIR it was confirmed the formation of the polyurethane linkage. Every film with paper pulp fibers were homogeneous, very flexible, glossy, partial transparent, smooth, with a good mechanical resistance and a little bit sticky. The films with micronized fibers presented were very homogeneous, with an opaque and dull milky aspect, equally flexible and with good mechanical resistance and less sticky. The chemical, physical, thermal and mechanical properties were evaluated as well.

Relatively to the water absorption capacity of all materials, it can be stated that acceptable taking values between 30% and 45% depending on the concentrations of the Triton X100 and cellulose fibers used. The SEM analysis allowed observing the smooth, homogeneous and non porous materials subjected to this analysis. All materials showed, from the TGA analysis, high thermal stability with degradation temperatures above the 320°C. The high flexibility of the materials was also proved by the DSC analysis, Tg's (between the -50 and -51,74°C) were obtained. From the measurement of the contact angles with water and the

determination of the surface tension and correspondent polar and dispersive components it was possible to observe the hydrophilic character that all materials present. Although the materials were submitted to traction tests, it wasn't possible to obtain results due to technical problems during the work execution. However, it could be suggested that the materials which included fibers, had a plastic behavior, rather than what was observed on the non fiber materials (produced and characterized for reference values).

In spite of not being able to highlight cellulose composites, F1-Triton2 and FM10-Triton2 are the best. The first where it was included cellulose fibers from bleached pulp and the second where it was used micronized fibers.

**KEY WORDS:** Textile Coatings, Artificial Leather, Car's Application, Polyurethanes, Thermal Cure, cellulose Fibers, Green Chemistry.

# Índice

Motivações e Objetivos da Dissertação .....	1
Estrutura da Tese .....	2
1. Revisão Bibliográfica .....	5
1.1 Revestimentos Têxteis .....	5
1.1.1 Áreas de aplicações dos revestimentos têxteis.....	6
1.1.2 Polímeros mais utilizados .....	6
1.1.3 Substratos mais utilizados.....	8
1.1.4 Métodos/Sistemas de Aplicação de Revestimentos .....	9
1.2 Revestimentos para automóvel- <i>Artificial Leather</i> .....	11
1.2.1 Pele Natural.....	11
1.2.2 Pele sintética ou Pele Artificial .....	11
1.2.3 Aplicação Automóvel- “Estado de Arte”.....	13
1.3 Poliuretanas (PU’s) .....	13
1.3.1 Isocianatos.....	15
1.3.2 Polióis.....	17
1.3.3 Suspensões e Emulsões de Poliuretanas .....	18
1.4 Fibras de Celulose.....	19
2. Materiais e Métodos .....	21
2.1 Materiais .....	21
2.1.1 IMPRANIL DLN-SD.....	21
2.1.2 Triton X100.....	22
2.2 Estratégias adotadas para o desenvolvimento experimental.....	22
2.3 Procedimento experimental .....	23
2.3.1 Ensaio preliminares .....	23
2.3.2 Preparação de filmes de base poliuretana contendo fibras de celulose.....	26
2.4 Métodos de Caracterização.....	29

2.4.1	Espectroscopia de Infravermelho com Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR)	29
2.4.2	Capacidade de Absorção de Água	29
2.4.3	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	30
2.4.4	Propriedades Térmicas (TGA e DSC)	31
2.4.5	Determinação de Ângulos de Contacto e Energias de Superfície	32
2.4.6	Teste mecânico (Ensaio de Tração)	32
3.	Resultados e Discussão	33
3.1	Preparação dos revestimentos de base celulósica e observações	33
3.1.1	Esquema Reacional Global	37
3.1.2	Caracterização por ATR-FTIR	39
3.1.3	Capacidade de Absorção de água	44
3.1.4	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	46
3.1.5	Propriedades Térmicas (TGA e DSC)	48
3.1.6	Determinação de Ângulos de Contacto e Energias de Superfície	55
3.1.7	Teste mecânico (Ensaio de Tração)	60
4.	Conclusões	63
4.1	Conclusões gerais	63
4.2	Principais Contribuições	66
4.3	Propostas para Trabalho Futuro	67
	Bibliografia:	71
	Anexos:	75
	<b>Anexo A- Folhas informativas da IMPRANIL DLN-SD e Triton X100</b>	<b>75</b>
	<b>Anexo B- Formulações testadas para aumento da viscosidade da emulsão IMPRANIL DLN-SD</b>	<b>77</b>
	<b>Anexo C- Formulações Verdes</b>	<b>79</b>
	<b>Anexo D- Cálculos realizados para desenvolvimento das formulações</b>	<b>81</b>
	<b>Anexo E- Curvas DSC para os dois tipos de fibras</b>	<b>82</b>

# Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Estrutura química da celulose. ....	20
<b>Figura 2:</b> Estrutura Química do <i>Triton X100</i> . ....	22
<b>Figura 3:</b> Esquema do processo percorrido experimentalmente relativamente à abordagem I. ....	24
<b>Figura 4:</b> Espalhamento das emulsões sobre a placa de vidro. ....	27
<b>Figura 5:</b> Fibras de pasta de papel branqueada à esquerda e fibras de celulose micronizadas à direita. ....	28
<b>Figura 6:</b> Esquema reacional representativo da formação da poliuretana utilizada. ....	38
<b>Figura 7:</b> Espectros de ATR-FTIR para todos os materiais produzidos antes da cura térmica. ....	40
<b>Figura 8:</b> Espectros de ATR-FTIR para todos os materiais produzidos depois da cura térmica. ....	42
<b>Figura 9:</b> Espectros de ATR-FTIR para as fibras de pasta de papel e fibras micronizadas. ....	44
<b>Figura 10:</b> Valores da capacidade de absorção de água (%) para todos os materiais produzidos e respetiva legenda. ....	45
<b>Figura 11:</b> Fotografias de SEM às superfícies dos materiais: DLN-SD (5 000 ×), F1,5-Triton2 (10 000 ×) e FM10-Triton2 (10 000 ×). ....	47
<b>Figura 12:</b> Perfil de degradação térmica dos materiais (gráfico em cima); Derivada do perfil de degradação para os mesmos materiais (gráfico em baixo) ....	49
<b>Figura 13:</b> Perfil de degradação térmica das fibras de celulose (gráfico em cima); Derivada do perfil de degradação para as mesmas fibras (gráfico em baixo). ....	50
<b>Figura 14:</b> Curva DSC dos materiais produzidos (gráfico em cima); Derivada da curva de DSC para os mesmos materiais (gráfico em baixo). ....	53
<b>Figura 15:</b> Esquematização da medição de ângulos de contacto. ....	55
<b>Figura 16:</b> Sequência de fotografias tiradas durante um ensaio de tração ao material DLN-SD. ....	61
<b>Figura E.1:</b> Curva DSC das fibras de celulose (gráfico em cima); Derivada da curva de DSC para as mesmas fibras (gráfico em baixo). ....	82



# Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Áreas de aplicação de revestimentos têxteis.....	6
<b>Tabela 2:</b> Polímeros mais utilizados em revestimentos e suas características.....	7
<b>Tabela 3:</b> Materiais produzidos e formulações respetivas baseadas na IMPRANIL DLN-SD.....	27
<b>Tabela 4:</b> Apresentação do aspeto de todos os materiais e observações de cada um..	35
<b>Tabela 5:</b> Valores das temperaturas de degradação de todos os materiais.....	51
<b>Tabela 6:</b> Valores das Temperaturas de Transição Vítreas de todos os materiais.....	544
<b>Tabela 7:</b> Valores dos ângulos de contacto, energias de superfície e correspondente componente dispersiva e polar para todos os materiais produzidos. ....	58

# Lista de Símbolos e Abreviaturas

Símbolos/ Abreviaturas	Definição
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão (KJ/mol)
$d$	Densidade relativa (kg/m <sup>3</sup> )
$m$	Massa (kg)
$\theta$	Ângulos de contacto (°)
$\theta_1$	Ângulos de contacto medidos usando o líquido 1 (°)
$\theta_2$	Ângulos de contacto medidos usando o líquido 2 (°)
$T_C$	Temperatura de cristalização (°C)
$T_D$	Temperatura de degradação (°C)
$T_{D1}$	Temperatura no momento em que se dá a perda mais acentuada (°C)
$T_{D2}$	Temperatura de perda de massa de 50 %
$T_g$	Temperatura de transição vítrea (°C)
$T_m$	Temperatura de fusão (°C)
$\gamma_S$	Energia de superfície dos compósitos (mN/m)
$\gamma_S^D$	Componente Dispersiva da energia de superfície dos compósitos (mN/m)
$\gamma_S^P$	Componente Polar da energia de superfície dos compósitos (mN/m)
$\gamma_{SL}$	Energia livre de superfície da interface Sólido-Líquido (mN/m)
$\gamma_{LV}$	Energia livre de superfície da interface Líquido-Vapor (mN/m)
$\gamma_{SV}$	Energia livre de superfície da interface Sólido-Vapor (mN/m)
$\gamma_L$	Energia livre de superfície do Líquido (mN/m)
$\gamma_L^D$	Componente Dispersiva da energia livre de superfície do Líquido (mN/m)
$\gamma_L^P$	Componente Polar da energia livre de superfície do Líquido (mN/m)

V	Volume (m <sup>3</sup> )
W <sub>h</sub>	Peso hidratado (g)
W <sub>s</sub>	Peso seco (g)
ATR-FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Reflexão Total Atenuada
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
GPS	Grupo Portucel Soporcel
HDI	Hexametileno Di-isocianato
IPDI	Isoforon Di-isocianato
IR	Infravermelho
MDI	4,4-Difenilmetileno Di-isocianato
PU	Poliuretana
PVC	Poli (Cloro de Vinilo)
RAIZ	Instituto de Investigação da Floresta e Papel
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
TA	Análise Térmica
TDI	Tolueno Di-isocianato
TGA	Análise Termogravimétrica
UV	Ultravioleta

# Motivações e Objetivos da Dissertação

Em pleno século XXI as preocupações da sociedade mundial não passam apenas por temas como a saúde, economia, política, todos essenciais para a formação de cada país. Temas como responsabilidade ambiental e a sustentabilidade são também abordados frequentemente. A indústria química não passou indiferente a estes temas e desenvolveu a chamada “Química Verde” (*Green Chemistry*) investindo na criação e desenvolvimento de produtos de uma forma mais sustentável.

A indústria papelreira, mais propriamente o processo de produção de impressão e escrita, são exemplos de processos desenvolvidos e otimizados de uma forma sustentável. A produção da pasta de papel, constituída por fibras de celulose, tem como principal aplicação o fabrico de folhas de papel para escrita e impressão. O mercado onde se encontra inserida esta indústria continua em crescimento [1]. Contudo, o desenvolvimento da tecnologia (computadores, *tablets*, *smartphones*, ...) pode provocar uma diminuição no consumo deste produto. De forma a evitar uma diminuição na produção da pasta para papel, têm vindo a ser feitos estudos para encontrar outras aplicações onde esta possa ser incluída, visto poder ser chamada de um produto renovável e amigo do ambiente.

A presente dissertação pretende encontrar uma aplicação para as fibras de celulose no sector dos revestimentos, mais propriamente na produção de *Artificial Leather* ou pele artificial. Como é do conhecimento geral, o uso de peles de animais tem vindo a ser reduzido, não só devido ao conceito de proteção animal mas também à preocupação ambiental, já referida anteriormente. Surgiram então as chamadas peles ou couros artificiais/sintéticas, materiais que tentam imitar características e aspeto da pele animal, produzidos através da aplicação de um revestimento polimérico sobre um substrato, como por exemplo um material têxtil.

Sabe-se que ainda existem inúmeros polímeros produzidos a partir de reagentes não renováveis (como é o caso do Cloreto de Vinilo usado para produzir PVC), pelo que a introdução de fibras de celulose na matriz polimérica poderá substituir o uso de compostos deste tipo.

Tendo em conta todos os fatores mencionados anteriormente, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um material que pudesse ser usado num revestimento do tipo Pele artificial mais leve e sustentável do que os já existentes no mercado. Pretendeu-se que o material combinasse o uso de fibras de celulose com polímeros de base poliuretana e seja aplicado na

indústria automóvel, mais precisamente em estofos. A caracterização preliminar dos materiais desenvolvidos foi também um objetivo desta dissertação.

## Estrutura da Tese

A presente Dissertação está organizada em quatro Capítulos Principais. **No Capítulo 1-Revisão Bibliográfica** encontra-se um enquadramento teórico sobre o tema começando com uma breve descrição de Revestimentos Têxteis, as suas áreas de aplicação, os polímeros e substratos mais utilizados e métodos de aplicação de revestimentos. Apresenta-se também uma secção direcionada apenas para revestimentos automóveis abordando-se características de pele natural, pele sintética (ou artificial) e peles sintéticas já disponíveis e utilizadas para esta aplicação. De seguida é descrita a origem das poliuretanas, as suas características e as reações principais para a sua síntese. Os grupos isocianatos, polióis e suspensões e emulsões de poliuretana são também abordados nesta secção, de modo a permitir uma melhor compreensão do trabalho experimental realizado. Finalmente, a química verde é brevemente descrita introduzindo uma secção direcionada apenas para as fibras de celulose, onde se apresentam as suas características.

No **Capítulo 2-Materiais e Métodos** são apresentados fatores importantes a ter em conta para o desenvolvimento dos revestimentos e duas abordagens que se pretendiam desenvolver neste trabalho. Explicam-se resumidamente cada uma delas dando-se ênfase à abordagem I através de uma descrição mais detalhada, na qual se esclarece todo o percurso realizado até às formulações finais estudadas. São apresentados todos os materiais utilizados no trabalho experimental sendo feito um pequeno resumo das características de dois compostos importantes no desenvolvimento dos revestimentos: a emulsão IMPRANIL DLN-SD e o Triton X100. É descrito todo o procedimento experimental e apresenta-se uma tabela com as formulações de cada material produzido e estudado. Por último, são mencionados todos os métodos de caracterização a que foram submetidos os materiais/revestimentos, o procedimento experimental e o objetivo da sua realização. A caracterização dos materiais foi feita através dos métodos: ATR-FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com reflexão total atenuada); Capacidade de absorção de água (*Swelling*); SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento); Propriedades térmicas a partir dos testes de TGA (Análise Termogravimétrica) e DSC (Calorimetria Diferencial de Varrimento); Ângulos de contacto e energias de superfície; e Ensaio de Tração.

O **Capítulo 3-Resultados e Discussão** foca-se na apresentação dos resultados obtidos e discussão dos mesmos tendo em conta a aplicação final dos revestimentos.

No **Capítulo 4-Conclusões**, encontram-se as conclusões gerais de todo o trabalho experimental, as limitações encontradas e possíveis soluções para as mesmas. Tendo como base todo o trabalho realizado e resultados obtidos, apresenta-se a contribuição do presente trabalho para área de trabalho abordada e possível trabalho a desenvolver no futuro.



# Capítulo 1

## 1. Revisão Bibliográfica

---

### 1.1 Revestimentos Têxteis

Entende-se por revestimento ou *coating* têxtil uma camada polimérica ou não que reveste um substrato têxtil (tecido ou fibras) e permite modificar as propriedades físicas e químicas do substrato [1–3].

Um revestimento permite conferir características ao substrato de acordo com as necessidades da sociedade, isto é, pode aumentar a resistência mecânica dos tecidos, torná-los mais flexíveis e hidrofóbicos ou torná-los antibacterianos, dar-lhes aspecto de pele sintética, entre outras. Assim, o uso de revestimentos possibilita a criação de materiais têxteis inovadores que podem ser usados num infindável número de aplicações. Para além disso, acrescenta valor comercial aos têxteis [1–3].

O uso de revestimentos têxteis remonta à antiguidade. Consta-se que os nativos da América Central e do Sul aplicavam o *latex*, extraído da árvore-da-borracha, nos seus tecidos para os tornarem flexíveis, elásticos e à prova de água. Desde então, resinas e ceras foram utilizadas para aumentar a resistência de tecidos em todo o mundo.

Existem dois tipos de revestimentos têxteis, o chamado “material revestido” e “material laminado”. A diferença entre ambos é o material final resultante. No primeiro, é aplicada apenas uma camada de polímero diretamente no substrato, sob a forma de fluido muito viscoso. A reticulação deste pode ser feita por via UV, térmica ou *Casting* (evaporação do solvente) [1]. Já nos “materiais laminados” a camada polimérica pode ser aplicada sob a forma de membrana ou filme. Nestes podem também ser aplicadas mais do que uma camada e diferentes entre si. Isto possibilita a criação de um têxtil com características que não são possíveis de reproduzir usando apenas um tipo de composto polimérico. A adesão entre elas é feita através de pressão, calor, adesão física (adesão mecânica) e agentes colantes [3].



O tipo de revestimento que se pretende desenvolver com a atual dissertação é de um “material revestido”.

### 1.1.1 Áreas de aplicações dos revestimentos têxteis

Como foi referido anteriormente, os revestimentos têxteis encontram-se em várias áreas de aplicação e materiais apresentados na seguinte tabela [3,4].

**Tabela 1:** Áreas de aplicação de revestimentos têxteis.

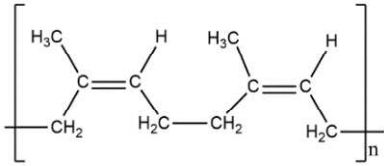
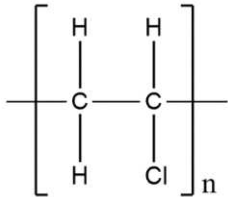
Área de Aplicação	Materiais
Agricultura	Mochilas, embalagens de sementes, mangueiras, vedações...
Têxteis para Construção	Cintos, vestuário de segurança,...
Vestuário Comum	Calçado, pele sintética, malas, cintos, roupa para chuva, luvas, ...
Tecidos de decoração	Estofos, carpetes, cortinados, pele sintética, ...
Têxteis industriais	Correias transportadoras, mangueiras, lonas e coberturas,...
Tecidos médicos	Luvas, auxiliares cirúrgicos, gazes, estofos,...
Vestuário de desporto	Calçado de desporto, pele sintética, tendas, mochilas, bolas, ...

### 1.1.2 Polímeros mais utilizados

O resultado final dos materiais produzidos a partir do uso de revestimentos depende muito do tipo de polímero utilizado. Os polímeros mais comuns em *coatings* podem ser divididos em categorias/grupos: Borrachas naturais e sintéticas; Polímeros de base cloreto de vinilo; Poliuretanas; Polímeros acrílicos [2].

Em baixo, na **Tabela 2**, encontra-se uma breve descrição destes materiais bem como a sua caracterização. É de notar que a categoria de poliuretanas não se encontra aqui incluída, uma vez que irá ser mencionada com maior detalhe mais à frente.

**Tabela 2:** Polímeros mais utilizados em revestimentos e suas características.

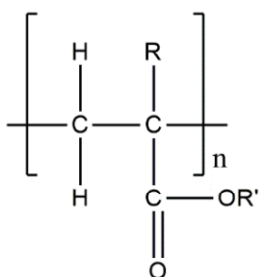
Polímeros	Estrutura Química	Descrição e características
<b>Borrachas Naturais e Sintéticas</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Borracha Natural produzida a partir da coagulação e posterior tratamento do latex [3];</li> <li>Borracha natural que apresenta estrutura amorfa à temperatura ambiente e tem uma temperatura de transição vítrea<sup>1</sup> (Tg) muito inferior a essa [3];</li> <li>Enquanto borracha sem qualquer tipo de tratamento (<i>Raw Rubber</i>), exibe comportamento plástico<sup>2</sup> devido à falta de rigidez da sua rede polimérica [2];</li> <li>Recorrendo ao processo de vulcanização é possível tornar a borracha natural num elastômero (exibe comportamento elástico<sup>3</sup>) [3];</li> <li>As borrachas sintéticas podem ser produzidas por diferentes tipos de monómeros como resultado de reações químicas [3];</li> <li>Na maioria dos casos, as borrachas sintéticas são mais duras, resistentes e apresentam também comportamento elástico [3].</li> </ul>
<b>Poli(cloreto de Vinilo)</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Polímero sintético e amorfo cujo monómero é o cloreto de vinilo [3];</li> <li>Sofre degradação por ação de calor e luz tornando-se amarelado e até acastanhado ao longo do tempo [3];</li> <li>Apresenta boas propriedades químicas, boa resistência à água e às chamas e tem capacidade de se combinar com grande percentagem de plastificantes [3];</li> <li>A presença de aditivos pode tornar o PVC mais flexível, menos duro/mais suave, de fácil processamento e estes ajudam a evitar o seu amarelecimento [3].</li> </ul>

<sup>1</sup> Temperatura de transição vítrea: temperatura à qual o material deixa de exibir rigidez e passa a um estado mais maleável e flexível.

<sup>2</sup> Comportamento plástico: após uma deformação, o material não tem a capacidade de voltar ao estado original.

<sup>3</sup> Comportamento elástico: após ser aplicado uma deformação, o material é capaz de voltar à sua posição inicial e suportar grandes deformações antes da sua rutura

### Polímeros Acrílicos



- Polímeros resultantes da polimerização de ésteres obtidos a partir do ácido acrílico ou do ácido metacrílico [2,3];
- As suas propriedades dependem do tipo de polimerização [2,3];
- É possível encontrar-se acrílicos duros, frágeis, macios, pegajosos e flexíveis, por combinação de vários monómeros [3];
- As vantagens do uso de polímeros acrílicos em revestimentos são a grande tolerância à luz UV, à água e ao endurecimento com a idade, resistência ao uso de detergentes e ao ataque microbiano e a sua elevada estabilidade térmica [2].

### 1.1.3 Substratos mais utilizados

A escolha do tipo de tecido e composição das fibras no substrato têxtil é tão importante como a camada polimérica. É o substrato que oferece a primeira resistência física ao material que queremos produzir. A resistência mecânica, *Creep behavior*, a resistência a produtos químicos, ataque microbiano, a adesão, a durabilidade, a estabilidade dimensional e o custo são aspetos que se devem ter em conta na escolha do substrato [2].

Quanto às fibras utilizadas, estas podem ser de origem natural ou sintética e a sua constituição irá influenciar todas as propriedades do material final. O algodão, os poliésteres, *nylon*, polietileno, polipropileno e aramidas, são os mais empregados na indústria têxtil. Em baixo, encontra-se uma descrição sucinta de cada uma destas fibras [3].

Começando pela fibra de algodão. Foi a primeira a ser utilizada como substrato e continua a ser a fibra natural a que mais se recorre para este fim. É composta essencialmente por celulose, e as suas propriedades podem variar consoante as condições climáticas das regiões onde este é cultivado. Apresenta boa resistência devido ao elevado número de pontes de hidrogénio, o que a torna na fibra que apresenta maior adesão com a camada polimérica. Apresenta também estabilidade térmica. Contudo, estão muito sujeitas ao ataque microbiano, o que acaba por danificar o têxtil [3].

Relativamente às fibras de base poliéster, são constituídas por polímeros sintéticos onde a unidade de repetição são grupos ésteres ( $\text{R}'\text{-COOR}''$ ). As propriedades mecânicas destas fibras são melhores que as de algodão, porém a adesão à camada polimérica é fraca. Apresentam baixo custo [5] e geralmente são combinadas com fibras de algodão, seda ou lã, para aplicação

em tecido de casa e têxteis industriais. O tão conhecido *Terylene* e *Dacron* são exemplos de têxteis produzidos a partir de fibras de poliésteres [3].

O *Nylon* é um polímero sintético à base de poliamidas alifáticas<sup>4</sup>. Possui maior resistência à elongação que qualquer fibra celulósica, tem elevada elasticidade e resistência à abrasão. É também um material termoplástico que pode gerar eletricidade estática por fricção. A resistência à luz ultravioleta é baixa e em contacto com taxas de humidade elevada a sua performance pode diminuir [5]. Tem um custo elevado e apresenta-se sob a forma de filamentos transparentes que podem ser transformados em fibras e aplicados em cordas, carpetes, paraquedas e tecidos balísticos [3].

As fibras de polipropileno, compostas por polímero sintético cuja unidade de repetição é o propileno, são caracterizadas pelo seu baixo peso (100,000 a 300,000 g/mol), baixa absorção de água, elevada resistência à abrasão e baixo custo. Estas propriedades são resultado da microestrutura das fibras, que permite que estas sejam aplicadas em cordas, redes de pesca, tapetes estufados, entre outros [3].

Por último, as aramidas, formadas por poliamidas aromáticas<sup>5</sup>, apresentam propriedades muito semelhantes às do *nylon*. Possuem elevada resistência mecânica e fibras com um módulo de elasticidade elevado. No entanto, a luz ultravioleta do sol pode degradá-las [5]. São usadas essencialmente em materiais especiais como coletes à prova de bala, cordas, cabos e vestuário resistente ao fogo [3].

#### 1.1.4 Métodos/Sistemas de Aplicação de Revestimentos

A escolha dos métodos ou sistemas de aplicação de revestimentos têxteis depende essencialmente da natureza do substrato, do estado físico do polímero de revestimento, do material que se quer obter como produto final e da economia do processo [3].

Podem-se dividir estes métodos em duas categorias, a dos *fluid coatings* e a dos *coating with dry compound*. Nos *fluid coatings*, a camada polimérica encontra-se sob a forma de pasta ou solução e os métodos mais usados neste tipo de revestimentos são *Imersion/dip coating*, *Knife Coating*, *Roll Coating* e *Spray coating*. Já nos *coatings with dry compound* essa camada corresponde a pós soltos finos e os revestimentos por fusão, são os métodos que mais se adequam a estes [3].

<sup>4</sup> Composto Alifáticos: compostos orgânicos que não contêm anéis aromáticos.

<sup>5</sup> Composto Aromático: Compostos orgânicos que contêm anéis benzénicos (aromáticos).

Industrialmente, o processo de fabrico de revestimentos pode ser descrito de uma forma genérica em que existem quatro estágios. O primeiro, que corresponde à acumulação de tecido, onde será aplicado o revestimento, em bobines que alimentam a máquina do estágio seguinte. No segundo, onde é aplicado o revestimento, a aplicação é realizada por um dos sistemas mencionados anteriormente. A cura/reticulação do revestimento é feita na terceira etapa. Esta pode ocorrer por evaporação do solvente, por reticulação térmica, ultravioleta (UV) ou infravermelha (IR). No último estágio deste processo, o tecido já revestido é arrefecido e enrolado em bobines para posterior armazenamento [3].

Em baixo encontra-se a descrição resumida de cada um dos métodos/sistemas de aplicação mencionados anteriormente.

***Imersion/dip coating:*** É dos processos mais antigos e simples para aplicação de revestimento. Consiste em imergir o substrato num “banho” de fluido polimérico e geralmente é utilizado quando este apresenta baixa viscosidade. Este método origina revestimentos finos [4].

***Knife or blade coating:*** Neste método, o fluido polimérico é colocado em excesso sobre o substrato. O espalhamento do polímero é feito quando o substrato passa por uma lâmina fixa colocada na parte superior do substrato. A espessura da camada polimérica é controlada a partir da distância entre a lâmina e o substrato [4].

***Roll Coating:*** Tal como o nome indica, a aplicação do revestimento é realizada a partir de um cilindro (rolo). Este é colocado, num reservatório, em contacto com o polímero na parte inferior, e em contacto com o tecido na parte superior. À medida que esse cilindro roda a sua superfície fica banhada com uma camada de polímero. O revestimento do substrato resulta da transferência de polímero da superfície do cilindro para o substrato. É de referir que existem diversas configurações para este processo, sendo possível, por exemplo, usar mais do que um cilindro [4].

***Spray Coating:*** O revestimento do têxtil é resultado da pulverização direta do polímero à superfície do mesmo. Pode envolver diferentes tipos de pulverização [4].

***Melt coating:*** Geralmente este processo é adequado quando a camada polimérica diz respeito a polímeros termoplásticos. Esta é fundida passando depois por uma extrusora que a deposita à superfície do substrato. Existem também diversas configurações para este tipo de aplicação de revestimentos [3].

## 1.2 Revestimentos para automóvel- Artificial Leather

Tal como tem vindo a ser explicado no presente trabalho, pretende-se estudar um revestimento que seja capaz de reproduzir a pele natural ou couro para aplicação automóvel, mais propriamente em estofos. Sendo assim, é importante conhecer as propriedades e características da pele natural e sintética.

### 1.2.1 Pele natural

Também conhecida como couro, corresponde ao material resultante do curtimento de peles de animais, tais como, cabras, porcos, vacas, crocodilos, cobras e cavalos [6]. O principal constituinte da pele natural é o colagénio que previne a quebra de ligações entre as fibras da pele.

Para os consumidores, as principais características que este material possui são a textura suave e o cheiro, [7] mas para além disso, a pele natural apresenta outras características e propriedades importantes enumeradas de seguida.

Em relação à longevidade deste material, pode afirmar-se que é dos que apresentam um período de vida mais longo. A pele natural tem a capacidade de melhorar o seu aspeto com o tempo, de ser resistente à abrasão e ao rasgamento e apresentar elevada resistência mecânica. Uma propriedade interessante é que tem a capacidade de se adaptar ao ambiente em que está inserida. Exibe estabilidade dimensional e resiste às chamas [6].

É um produto natural respirável, parcialmente à prova de água, que resiste ao ataque microbiano e impede o crescimento de ácaros. Isto permite que seja adequado para pessoas com asma e outras alergias. Pode ser limpo facilmente [5,6].

No entanto, por ser um produto cuja produção é insuficiente relativamente à procura, possuir um custo elevado [8], ser um material pesado, necessitar manutenção [9] (necessária hidratação com vaselina líquida) e só conseguir ser obtido a partir de animais, foi necessário encontrar-lhe um substituto. Este substituto trata-se da pele sintética ou artificial, que apresenta características e aparência semelhante à pele natural.

### 1.2.2 Pele sintética ou pele artificial

Material têxtil revestido com uma camada polimérica que aparenta ser pele natural. Para este tipo de material e aplicação automóvel os polímeros mais utilizados são o poli (cloreto de

vinilo) e as poliuretanas. Estes permitem obter uma pele sintética de fácil manutenção, sem cheiros, com uma superfície uniforme, resistente ao desbotamento de cor, sem vincos (rugas) e de baixo custo [5].

Para além disso, de modo a ser considerada pele sintética, este material necessita de corresponder a alguns requisitos, como: boa estabilidade dimensional; ter porosidade adequada; boa durabilidade; boas propriedades mecânicas; e elasticidade. É também importante possuir capacidade de absorver vapor de água, ter textura similar ao do couro, ser facilmente costurado e colado, apresentar propriedades uniformes em todas as direções e ter boa resistência à rotura [5].

Existem diferentes tipos de pele artificial, sendo que os mais utilizados e mencionados são os que se encontram reportados em seguida.

- ***Poromeric imitation Leather***

Pele artificial porosa constituída por uma camada polimérica de poliuretanas e substrato à base de poliéster. Devido à existência de microporos, o material apresenta permeabilidade ao ar, isto é, é considerado respirável.

Relativamente ao couro, este tipo de pele artificial tem um acabamento mais brilhante, a sua durabilidade é superior e pode ser facilmente limpo com pano humedecido. No entanto, exibe maior rigidez (que pode aumentar com o tempo), e torna-se menos respirável que a pele natural [5]. *Poromeric imitation leather* é indicada para a aplicação automóvel (interiores) e calçado [10].

- ***Koskin***

Corresponde à pele sintética utilizada em malas de computadores, carteiras, bolsas para CD's, entre outras, e a sua aparência e textura (toque) pode ser confundida com pele natural [5].

- ***Leatherette***

É a pele sintética resultado do revestimento de um tecido, formado a partir de fibras naturais ou sintéticas, por uma camada de PVC. Este material não é poroso, o que impede a passagem do ar através deste. Em aplicações como roupa e estofos de carro, a acumulação de suor pode ser um inconveniente [5]. O facto de ser um material que em contacto com chama pode correr o risco de entrar em combustão e derreter é também uma desvantagem para este tipo de aplicação [11]. Em contrapartida, não exige grandes cuidados a nível da manutenção, podendo ser limpo com pano húmido [5].

### 1.2.3 Aplicação Automóvel- “Estado de Arte”

Estofos, volantes e tabliers são exemplos de objetos onde é possível encontrar pele natural aplicada no interior de automóveis. Este material ainda é reconhecido como de qualidade máxima em interiores destes e está associado a um custo acrescido no valor dos mesmos. Contudo, e tendo em mente as desvantagens já mencionadas, a pele sintética tem vindo a ser cada vez mais utilizada nesta aplicação, não só em automóveis de valor mais baixo, como em automóveis de luxo [11].

Até ao momento as peles artificiais mais utilizadas nesta aplicação são as do tipo *Leatherette*, por apresentarem a mesma aparência que a pele natural mas a um custo mais reduzido, e a *porometric imitation leather*, pelo conforto que oferece ao utilizador e aparência de pele natural [11].

Relativamente ao uso de *leatherette*, motoristas notam que em tempo quente e húmido, as suas roupas ficam molhadas devido à transpiração, o que causa desconforto. Isto deve-se ao facto do PVC não ser poroso e hidrofóbico, que impede a respiração (*breathability* do material). Afirmam também que com o tempo e exposição solar, o PVC torna-se mais seco chegando mesmo a existir fraturas e quebras do material [11]. Para além destes fatores, alguns tipos de PVC podem conter na sua composição substâncias usadas para conferir o toque suave do couro que provocam danos na saúde humana [12].

No caso da *porometric imitation leather*, a tão conhecida *Toyota*, já implementou estas peles artificiais no interior de alguns dos seus automóveis e afirma que, quando se compara o interior destes com os que usam pele natural, as diferenças entre ambos são quase impercetíveis. A pele artificial utilizada tem como camada polimérica um termoplástico à base de poliuretanas. É um material respirável de grande qualidade térmica e que tem a capacidade de refletir os raios infravermelhos fazendo com os estofos permaneçam sempre frescos [11]. Porém pele artificial à base de poliuretanas pode tornar-se um pouco pegajosa, tendo a tendência de se colar entre si [11,12].

## 1.3 Poliuretanas (PU's)

A descoberta das poliuretanas foi levada a cabo por Otto Bayer, em 1937 na Alemanha, na sequência de uma investigação que passava pela criação de materiais como as poliamidas e o *nylon*. Motivado pela descoberta/criação de poliamidas com elevado peso molecular, O.

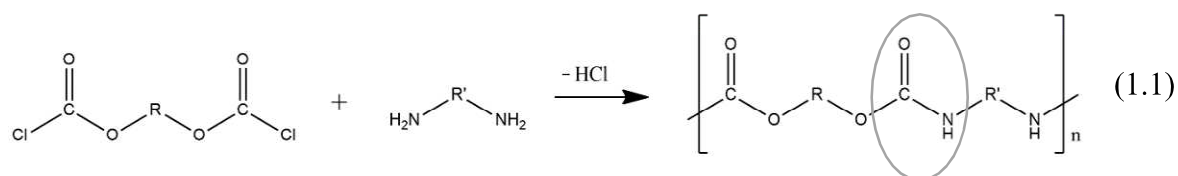


Bayer, decidiu investigar materiais semelhantes. Inicialmente, começou por reagir isocianatos alifáticos com diaminas, formando poliureias. No seguimento desta investigação, chegou à conclusão que das reações entre isocianatos alifáticos e glicóis, os materiais resultantes apresentavam características mais interessantes e promissoras. Estes materiais foram designados de poliuretanas (PU). A partir daí foram reconhecidas pelas suas propriedades elásticas e começaram a ser produzidas industrialmente, a partir de 1940, tendo atingido grande impacto na II Guerra Mundial. As propriedades destes materiais foram continuamente melhoradas e começaram a desenvolver-se materiais como *polyester-poliisocianatos*, PU termoplásticos (elastómeros) e *polyether-polyols*, um PU de custo reduzido e indicado para aplicação automóvel [14,15].

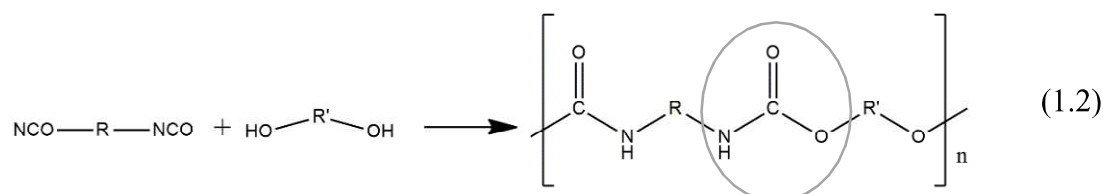
O contínuo desenvolvimento de novas formulações e técnicas de processamento, permitiram chegar a PU com características como: acabamento brilhante, a capacidade de reter corantes, prevenção de arranhões ou vincos e resistência à corrosão. Todas estas características e o facto de se conseguir produzir PU's com propriedades distintas, permitiram aplicar estes materiais em diferentes áreas industriais e mercados [14]. São usados no fabrico de espumas rígidas ou flexíveis, na produção de fibras, elastómeros, adesivos, revestimentos como pele artificial, tintas e outros [3].

A síntese de poliuretanas pode dar-se de duas formas:

- i. Reação de policondensação de bis-clorofornatos com diaminas (reação 1.1) [16];



- ii. Polimerização de policondensação de entre grupos isocianatos, presentes em di ou poliisocianatos, e grupos hidroxilo (reação 2) [14,16];



O presente trabalho apenas se foca nesta última polimerização de policondensação, pelo que a reação de policondensação não será abordada daqui para a frente.

Tal como o próprio nome indica, esta classe de polímeros é caracterizado por conter, na sua unidade de repetição, a presença de grupos uretana assinalados nas reações anteriores [3,14,15,17].

Pode dizer-se que o grupo uretana é um derivado ácido carbâmico (como se verificará mais à frente) e é resultado de uma reação rápida entre isocianatos e álcoois, como se encontra representado na reação 1.2. Existe uma enorme gama de materiais baseados nesta classe de polímeros com propriedades físicas e químicas distintas. Estas diferenças podem ser resultado essencialmente de dois fatores. O primeiro diz respeito aos grupos R e R', e o segundo ao número de unidades funcionais presentes nos reagentes desta reação (di- ou poli-isocianatos e di- ou poli-óis) [3,14].

A PU representada na equação anterior apresenta uma estrutura linear, onde n corresponde ao número de unidades de repetição, R a cadeias de hidrocarbonetos e R' hidrocarbonetos com grupo hidróxilo (-OH). Variando esses grupos, pode sintetizar-se PU diversos, tais como, *polyester* ou *polyether*-PU em que os hidrocarbonetos usados em R' são *polyester* e *polyether*, respetivamente [17].

A influência do número de unidades funcionais faz-se sentir na própria estrutura/rede do polímero final, isto é, se a reação se der entre um di-isocianato (dois grupos -N=C=O) e um diol (dois grupos -OH) a poliuretana apresentará apenas uma cadeia linear, sem ramificações. Este polímero será então mais flexível e será dotado de características termoplásticas (pode ser moldado e conformado após fusão a temperatura elevada) [3]. Se por outro lado, um dos reagentes contiver mais que dois grupos funcionais, o polímero produto da reação terá uma estrutura com ramificações. Diz-se que o material se encontra reticulado/*cross-linked* e dá origem a um material mais rígido com características de um termofixo (material que em contacto com temperaturas elevada decompõe-se).

Existe também a possibilidade de adicionar os chamados extensores de cadeia, monómeros ou pré polímeros que podem ser adicionados à cadeia polimérica. Estes afetam as propriedades do polímero original e a própria síntese do polímero, podendo funcionar como catalisador da reação [3].

### 1.3.1 Isocianatos

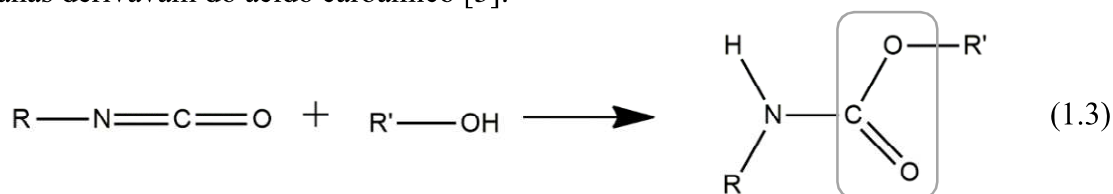
Nas poliuretanas aplicadas a revestimentos, esta classe de compostos está associada ao segmento mais rígido da cadeia polimérica e os seus grupos funcionais podem ser aromáticos ou alifáticos, o que irá influenciar a poliuretana resultante. Poliuretanas sintetizadas a partir de

isocianatos aromáticos sofrem facilmente degradação por ação da luz, já as sintetizadas a partir de alifáticos apresentam pouca estabilidade [15]. Tolueno Di-isocianato (TDI), 4,4-Difenilmetileno Di-isocianato (MDI), Hexametileno Di-isocianato (HDI) e Isoforon Di-isocianato (IPDI), são isocianatos bastantes utilizados em coatings [14].

Existem inúmeras reações com isocianatos, mas apenas serão reportadas as que se encontram no contexto deste trabalho, como é o caso das reações com grupos H ativos e a reação com água.

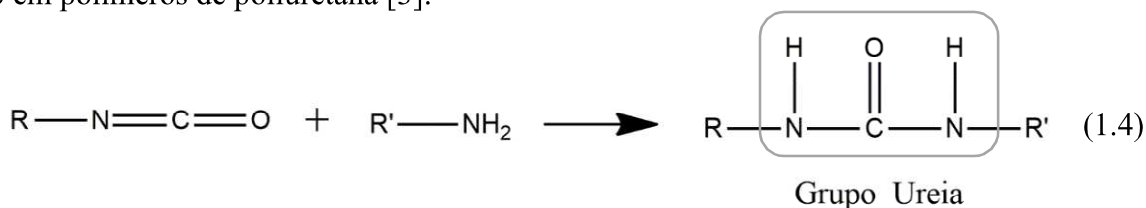
· **Reação com átomos de hidrogénio ativos**

A equação da reação de isocianatos com grupos –OH encontra-se representada em baixo e foi já mencionada anteriormente como sendo a reação base na produção de poliuretanas. Desta reação dá-se então a formação do grupo uretana. Este não mais é, que um carbamato de etilo quando R' corresponde ao grupo etilo (por exemplo), razão pela qual foi já referido que as poliuretanas derivavam do ácido carbâmico [3].



Ácido carbâmico

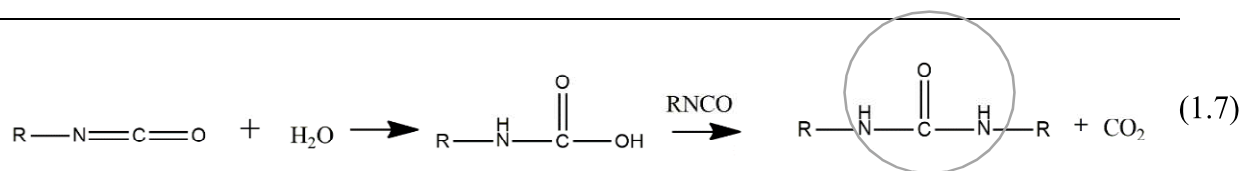
De forma semelhante, acontece a reação com grupo –NH, como se pode observar na equação 1.4. Desta vez, o grupo formado corresponde ao grupo ureia. É comum encontrar este grupo em polímeros de poliuretana [3].



Grupo Ureia

· **Reação com Água**

Quando ocorre a reação de grupos N=C=O com água, há formação do ácido carbâmico instável que instantaneamente se quebra e dá origem a uma amina. Esta rapidamente reage de novo com isocianato originando um grupo ureia (assinalado na figura) e dióxido de carbono. A esquematização desta reação encontra-se na reação 1.7, em baixo [3].

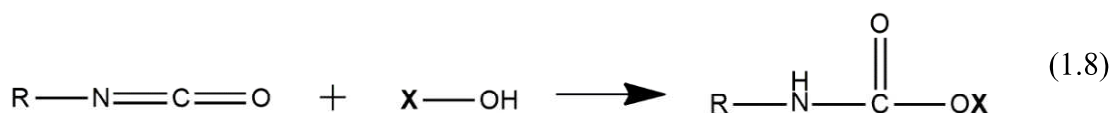


### 1.3.1.1 Grupos isocianatos bloqueados

No que diz respeito à aplicação de poliuretanas em revestimentos é necessário ter um cuidado acrescido no uso de isocianatos. Sendo estes extremamente reativos, existe forma de ativar e desativar a ligação  $N=C=O$  para que reaja apenas com compostos de interesse. O bloqueio/desativação destes grupos já é utilizado em sistemas de suspensões e emulsões aquosas de poliuretanas [3,14].

O bloqueio de grupos isocianatos consiste em reagir-los com compostos que formam ligações fracas com estes. O esquema global da reação encontra-se representado em baixo e 'X' representa o composto de bloqueio. Quando expostos a aquecimento, acima de 100 °C (aproximadamente), dá-se a dissociação dessa ligação ativando o grupo isocianato, tornando-o apto para reagir normalmente. No caso de compostos com mais do que um isocianato (diisocianatos e poliisocianatos), o bloqueio acontece de forma semelhante, isto porque têm diferentes reatividades e como foi referido anteriormente a reação dá-se primeiro nos de maior reatividade [3,14].

Exemplos de compostos utilizados para os bloquear são difenilamina, succinimida, éster acetoacético, oximas, triazóis e caprolactamas succinimida.



### 1.3.2 Polióis

Como mencionado anteriormente, os polióis são um grupo de compostos importante na síntese de poliuretanas. Na sua estrutura química possuem pelo menos dois grupos funcionais hidróxilo (-OH). São esses grupos que ao reagir com isocianatos formam a ligação uretana [3].

No que diz respeito à produção de poliuretanas, o número de unidades funcionais e o peso molecular são fatores a ter em conta, uma vez que afetam as propriedades do polímero final. A influência do número de unidades funcionais já foi explicada anteriormente e está relacionada com a formação de cadeias lineares e ramificadas [2,3].

Quanto ao peso molecular, dióis ou polióis com baixo peso molecular originam poliuretanas mais densas e rígidas, dado à presença de um maior número de grupos uretana. Por outro lado, se o seu peso molecular for elevado, o material apresentará maior flexibilidade e elasticidade [14].

Poliétilenoglicol, poliéster poliol, polipropilenoglicol, policaprolactona e poliálcool acrílico são polióis muito usados na presente síntese [14].

### 1.3.3 Suspensões e emulsões de poliuretanas

Descrita a química base das poliuretanas, importa focar nos sistemas de síntese adequados para revestimentos. Existem inúmeros sistemas deste tipo tais como: sistemas para borrachas termoplásticas de poliuretanas e poliuretanas em solução aquosa- suspensões e emulsões de poliuretanas [2].

Pode chamar-se de suspensão à mistura de partículas sólidas num solvente onde estas são insolúveis. De forma resumida e no caso deste sistema para síntese de poliuretanas, fala-se em pequenas partículas de polímero dispersas em água, cerca de 50 % de sólidos. De forma a obter um filme/revestimento, é necessário fornecer grande quantidade de energia térmica de modo a provocar a evaporação da água e fixar as partículas de poliuretana entre si [2].

À mistura de dois líquidos imiscíveis entre si dá-se o nome de emulsão. Nesta existe uma fase dispersa, que se encontra sob a forma de gotículas, no seio de uma fase contínua. No presente caso, essa fase é água e a fase dispersa os reagentes utilizados na síntese de poliuretanas e pré-polímeros já formados. Para que a emulsão apresente estabilidade é necessário incluir surfactantes (tensioativos). Ou seja, moléculas anfifílicas, compostas por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica que se posiciona à superfície das gotículas, conforme a sua afinidade para os líquidos, formando micelas. É a formação destas que impede a agregação das gotículas e estabiliza a emulsão.

Embora no presente trabalho não se conheça a formulação da emulsão na produção dos revestimentos, sabe-se que se trata de uma emulsão aquosa em que a polimerização/reticulação ocorre com o desbloqueio dos grupos isocianatos presentes nesta. Por este motivo apenas será descrita a metodologia geral para a produção de uma emulsão de poliuretanas.

Inicialmente, polióis e isocianatos são dissolvidos num solvente imiscível com água. É depois adicionado um catalisador favorecendo a reação e a formação de um pré-polímero de poliuretana. Nesta etapa podem ser adicionados outros monómeros e aditivos. Este é depois emulsionado em água desionizada e podem ou não serem introduzidos surfactantes. A cura das

poliuretanas, geralmente é feita por fornecimento de energia térmica, promovendo a evaporação da água, e se for este o caso, desbloquear os grupos isocianatos para que possam reagir com álcoois formando o filme/revestimento de poliuretana [18].

Tanto as suspensões como as emulsões de poliuretana apresentam as seguintes vantagens [2]:

- Baixo impacto ambiental;
- Baixo odor durante a aplicação;
- Vapores formados com baixa toxicidade;
- Quando não existem surfactantes na formulação os problemas com a adesão são inexistentes;
- Uso fácil;
- É possível produzir poliuretanas com propriedades termoplásticas ou plásticos termofixos;
- Revestimento com resistência ao calor;
- Apresentam flexibilidade mesmo a baixas temperaturas;
- Permeável a vapor de água (material respirável).

## 1.4 Fibras de Celulose

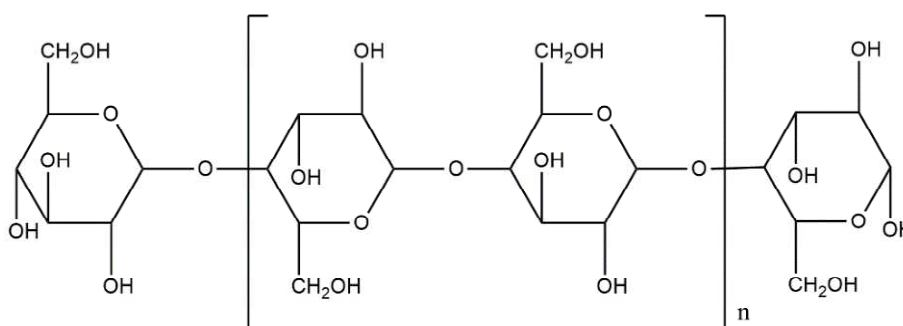
Pode soar estranho encontrar uma secção de ‘fibras de celulose’, para pasta de papel, num trabalho sobre Pele artificial. Na verdade, as fibras de celulose encontram-se enquadradas na vertente da denominada química verde, que se pretende introduzir na presente investigação.

Segundo EPA (*United States Environmental Protection Agency*) a Química Verde ou *Green Chemistry* tem como objetivo o desenvolvimento de produtos químicos e processos que reduzam ou eliminem o uso e produção de substâncias perigosas. Pode ser aplicada ao longo de todo o ciclo de vida dos produtos químicos, isto é, no desenvolvimento/criação destes, na sua produção, na própria aplicação e no tratamento final dos mesmos (resíduos). A *Green Chemistry* está diretamente associada a uma química sustentável [19].

No presente trabalho, a introdução das fibras de celulose prendeu-se essencialmente em melhorar as características físicas das poliuretanas, sem recorrer, por exemplo, ao uso de copolímeros sintetizados pela química tradicional. A escolha destas fibras não foi aleatória, e optou-se pelo uso de celulose para a indústria papelreira de forma a tentar criar uma aplicação que não seja a produção de papéis de impressão e escrita. Um factor também importante nesta escolha foi o elevado número de grupos hidroxilo presentes na sua estrutura molecular que, à

primeira vista, poderiam reagir com grupos isocianatos. De seguida, encontra-se uma visão global de fibras de celulose bem como o processo *Kraft*.

As fibras de celulose são o principal constituinte da parede celular de uma fibra de madeira, caules e folhas de plantas e árvores. São constituídas por polissacarídeos em que a unidade de repetição é a molécula de celulose. A fórmula geral da celulose é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , podendo ser considerada um polímero de glucose, cuja estrutura química é a representada na **Figura 1**. O valor de  $n$  diz respeito ao número de unidades de repetição (glucose), e está associado ao grau de polimerização da mesma. Sabe-se que para fibras de pasta esse grau é de 3000 e o seu comprimento pode atingir 5000 nm. As ligações entre moléculas de celulose são feitas através de pontes de hidrogénio e forças de *Van der Waals*. É a partir destas ligações que se dá a formação de microfibrilas que posteriormente se agregam dando origem a macrofibrilas.



**Figura 1:** Estrutura química da celulose.

A formação das fibras de celulose resulta do arranjo das macrofibrilas. Desse arranjo podem zonas cristalinas e amorfas que por sua vez podem afetar as propriedades das fibras. Se existirem poucas zonas de cristalinidade as fibras são menos densas, apresentam pouca rigidez e baixa resistência mecânica. Por outro lado, quando existem elevadas zonas cristalinas e um elevado grau de polimerização, as fibras apresentaram grande resistência mecânica e flexibilidade moderada [20,21].

Tendo em mente a área de aplicação em que a investigação do presente trabalho se insere, o carácter hidrofílico da celulose é o factor importante a ter em conta. As fibras de celulose são moderadamente hidrofílicas, apesar de possuírem muitos grupos hidroxilo a penetração da água nas zonas cristalinas é impossível [20].

# Capítulo 2

## 2. Materiais e Métodos

---

### 2.1 Materiais

A emulsão IMPRANIL-DLN-SD foi gentilmente cedida pela *Bayer* (Alemanha) e foi utilizada sem qualquer modificação ou tratamento. A pasta de papel branqueada foi enviada pelo RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e Papel, Aveiro) e utilizou-se após secagem em estufa a vácuo a 120 °C durante 48 horas e moída após secagem num moinho de café. Quanto às fibras Micronizadas, disponibilizadas pelo RAIZ, foram secas em estufa de vácuo a 50 °C durante 48 horas. O Triton X100, adquirido à *Sigma-Aldrich* foi usado tal como fornecido. No **Anexo A**, encontram-se informações mais detalhadas sobre cada um dos reagentes.

Para os testes de caracterização, nomeadamente, ângulos de contacto e energias de superfície, a formamida (99%), etilenoglicol (99,8%) e propilenoglicol (99,5%) foram adquiridos à *Sigma-Aldrich* (Sintra, Portugal).

#### 2.1.1 IMPRANIL DLN-SD

Segundo a ficha informativa referente a este produto, cedida e patenteada pela “Bayer”, a IMPRANIL-DLN-SD, é uma emulsão aquosa onde as partículas dispersas correspondem a poliuretana poliéster alifática e aniónica. Apresenta baixa viscosidade, aspeto leitoso e contém aproximadamente 40 % de sólidos. É indicada para uso em formulações de revestimentos têxteis para vestuário e calçado.



O armazenamento deve ser feito na embalagem original bem selada. Deve prevenir-se o congelamento, o aquecimento e a evaporação da água, devendo estar armazenada a uma temperatura entre 5 a 30 °C. A sua validade ronda os 6 meses depois de aberto.

### 2.1.2 Triton X100

Como foi brevemente referido, o Triton X100 (polietilenoglicol p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-feniléter ou etoxilato de octilfenol), corresponde a um surfactante (tensioativo) cuja fórmula química é  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ , sendo que “n” está compreendido entre 9 e 10. A estrutura química deste composto encontra-se apresentada na figura abaixo indicada e a sua massa molecular é de  $647 \text{ g mol}^{-1}$ . Trata-se um líquido viscoso, transparente com uma leve tonalidade amarelada. Para mais informações consultar a folha informativa do composto no **Anexo A**.

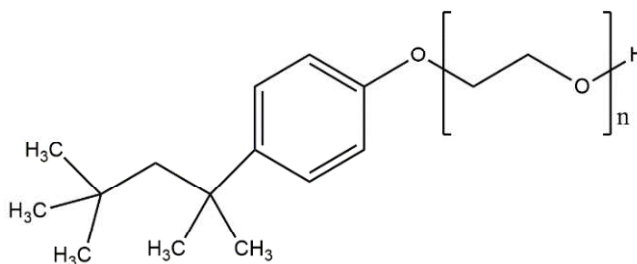


Figura 2: Estrutura Química do *Triton X100*.

## 2.2 Estratégias adotadas para o desenvolvimento experimental

Sendo o principal objetivo deste trabalho o desenvolvimento de um material que possa ser usado como revestimento têxtil do tipo pele artificial de base celulósica, foi necessário ter em conta alguns fatores/requisitos cruciais que permitiram direcionar todo o trabalho experimental desenvolvido. Esses fatores são:

- Todos os compósitos devem conter fibras de celulose (componente “verde”);
- As fibras devem encontrar-se bem dispersas nas formulações, excluído a existência de aglomerados;
- O método/sistema de aplicação de revestimento considerado para este trabalho é o *Knife or blade coatings*, pelo que a componente polimérica terá de exibir alguma consistência.

Isto é, a sua viscosidade terá de ser considerável para que não ocorra espalhamento lateral e evitar a impregnação da rede do substrato, durante a aplicação;

- A superfície do filme resultante tem de ser uniforme e não deve apresentar bolhas;
- Os filmes resultantes não devem ser quebradiços, nem rasgarem quando puxados;
- Os filmes não devem ser solúveis em solventes comuns no dia-a-dia da sociedade, tais como água, etanol e acetona;
- Os filmes devem apresentar respirabilidade, isto é, capacidade de absorver e transmitir vapor de água.

Apresentados os fatores determinantes no procedimento experimental, o começo desta investigação prendeu-se essencialmente em duas abordagens:

- I. Estudar e melhorar a performance das emulsões comerciais de base poliuretana: IMPRANIL-DLN-SD e IMPRANIL-DLH, de forma a obter filmes adequados a revestimentos do tipo pele artificial. Introduzir fibras de celulose no interior das mesmas e caracterizar os materiais resultantes.
- II. Desenvolvimento de uma solução inovadora, 100 % Verde, cujo principal objetivo passa por tornar as fibras de celulose no reagente principal. Após o desenvolvimento dos materiais proceder-se-á à sua caracterização.

## 2.3 Procedimento experimental

### 2.3.1 Ensaios preliminares

Esta abordagem assenta, principalmente, no desenvolvimento de uma camada polimérica que sirva como revestimento pele artificial a partir de emulsões aquosas de base poliuretana, já existentes no mercado. A ideia principal desta abordagem é incluir as fibras de celulose no seio das mesmas, melhorando ao mesmo tempo as propriedades mecânicas.

Importa agora explicar o caminho percorrido até aos materiais finais estudados (Esquema geral apresentado na **Figura 3**).



**Figura 3:** Esquema do processo percorrido experimentalmente relativamente à abordagem I.

Tendo conhecimento que as emulsões referidas anteriormente são de base aquosa, o primeiro passo (Passo 1 da figura anterior), foi conhecer a concentração máxima de fibras que se poderia incluir nas mesmas. Essa concentração corresponde ao valor à qual a dispersão é perfeita, isto é, não se observam aglomerados de fibra e com aspeto leitoso. Para isso, prepararam-se três suspensões de fibras de celulose (pasta de papel branqueada) em água destilada sob agitação magnética e à temperatura ambiente. As percentagens mássicas testadas foram de 2, 4 e 5 %, representadas na primeira imagem da **Figura 3**. Constatou-se para as concentrações 4 e 5 %, uma má dispersão das fibras (existência de aglomerados) e formação de uma pasta de fibras que dificultava a rotação do magnete. À concentração de 2% esse efeito não era observado, a dispersão das fibras é boa, contudo, a consistência da mistura era ainda um pouco elevada. Por este motivo a percentagem de fibras a incluir nas emulsões seria inferior a 2 %.

Após a conclusão retirada do primeiro passo, seguiu-se para a segunda etapa, começando por se experimentar dispersar 1 % (em massa) de fibras de celulose em cada uma das emulsões nas mesmas condições, com agitação magnética e à temperatura ambiente. Verificou-se que a dispersão das mesmas na IMPRANIL-DLN-SD foi boa, não havia aglomerados no filme resultante (fotografia do passo 2 na **Figura 3**). Por outro lado, na IMPRANIL-DLH, as fibras formaram algo que pode ser comparado a uma esponja no seio da emulsão, isto é, não ocorreu a dispersão/separação individual destas. Uma vez que a introdução das fibras de celulose numa rede de poliuretano é crucial neste trabalho, a IMPRANIL-DLH foi eliminada deste estudo passando a estudar-se apenas a emulsão IMPRANIL-DLN-SD.

O terceiro passo, foi dedicado ao método de aplicação do revestimento sobre o substrato escolhido, o *Knife or blade coatings*, já descrito no capítulo anterior. Sendo assim, a viscosidade da emulsão seria um factor importante a ter em conta. Neste sistema de aplicação, um polímero com uma baixa viscosidade, tornaria mais difícil o controlo na espessura do mesmo e poderia mesmo passar a rede do substrato. Como já se tinha confirmado, pelas suspensões de fibras em água destilada que o aumento da concentração de fibras provocava um aumento na consistência da solução formando uma pasta, pensou-se aumentar a sua concentração nas emulsões funcionando estas como espessante. Desta experiência observou-se a formação dessa pasta, contudo, quando espalhada em placa de vidro, as fibras mantinham-se no centro da mesma e a emulsão escorria para os lados. Não sendo este o efeito que se pretendia, começou a investigar-se outro tipo de solução. Optou-se pela introdução de espessantes, como hidroxipropilcelulose, o poli(álcool vinílico) e até poli (ácido acrílico) que se tentou polimerizar “*in situ*” (as formulações testadas com respetivos comentários encontram-se no **Anexo B**). A consistência desejada foi atingida apenas com hidroxipropilcelulose, todavia o filme resultante não tinha a aparência atraente, tornava-se muito pegajoso e rasgava com um puxão. Após a consulta da ficha informativa da emulsão (**Anexo A**) verificou-se que a *Bayer* incluiu, durante os seus testes à emulsão, um espessante - *Borchi gel ALA*. Este corresponde a um surfactante do tipo Triton X100 e *Pluronic*. Fez-se então experiências usando estes compostos e observou-se que apenas para o Triton X100, havia um aumento na viscosidade da emulsão.

Tendo em conta todo o percurso experimental percorrido, seguiu-se o estudo de materiais resultantes da mistura da IMPRANIL-DLN-SD com Triton X100 e fibras de celulose em diferentes concentrações das mesmas, de modo a que se consiga observar alguma tendência.

Para além das fibras de celulose de pasta crua branqueada, estudou-se também a substituição destas por fibras de celulose Micronizadas. A substituição apenas foi testada para os materiais que apresentaram filmes com melhores propriedades, tanto durante o espalhamento, explicado mais à frente, como na homogeneidade atingida após reticulação. Também se testou um aumento da concentração de microfibras nos materiais, de forma a aumentar a sua componente verde.

Durante o desenrolar da componente experimental presente nesta dissertação, tentou-se chegar a uma solução 100% verde, tendo sido testadas inúmeras formulações- Abordagem II. Uma vez que os materiais resultantes dessas formulações não cumpriram todos os fatores determinantes para uso em revestimentos de pele artificial, não se efetuou respetiva

caracterização. No **Anexo C** encontram-se algumas das formulações testadas bem como os fatores cruciais que não foram cumpridos.

Assim, a atual dissertação focar-se-á apenas nos filmes baseados na IMPRANIL-DLN-SD e sua caracterização.

### 2.3.2 Preparação de filmes de base poliuretana contendo fibras de celulose

O procedimento experimental adotado durante a presente investigação foi aplicado de igual forma para todos os materiais produzidos e estudados, sendo que a única diferença reside nas concentrações dos reagentes em cada um destes. Assim, optou-se por descrever todo o procedimento experimental utilizado e posterior apresentação de uma tabela com as formulações de cada um dos materiais (**Tabela 3**). Importa referir que o procedimento adotado é de extrema simplicidade, um factor a ter em conta quando se pretende produzir materiais industrialmente, como é o caso.

Este procedimento pode ser descrito em duas etapas, a primeira onde se promove a mistura de todos os reagentes e a segunda onde se dá a cura do material por via térmica.

Para a preparação dos filmes contendo as fibras de celulose procedeu-se do seguinte modo:

A 20 mL da emulsão IMPRANIL DLN-SD, adicionaram-se várias quantidades de fibras de celulose (ver **Tabela 3**) e Triton X100 (ver **Tabela 3**) de forma a obter materiais com várias concentrações de fibras e do tensoativo.

Seguidamente, agitou-se a mistura por agitação magnética e à temperatura ambiente durante 30 minutos. Esta mistura foi utilizada para revestir uma placa de vidro de dimensões 12 × 17 cm, utilizando para o efeito uma faca de revestimento (**Figura 4**). Deixou-se repousar à temperatura ambiente durante 15 minutos até desaparecimento de quaisquer bolhas formadas durante a agitação da mistura.

As placas revestidas foram posteriormente colocadas numa estufa previamente aquecida a 40 °C, onde se foi aumentando gradualmente a temperatura durante 2 horas e até aos 120 °C, tendo ficado a esta temperatura durante 20 minutos.

Obtiveram-se filmes resistentes que se conseguiram tirar com facilidade das placas de vidro.

**Tabela 3:** Materiais produzidos e formulações respetivas baseadas na IMPRANIL DLN-SD.

<b>Materiais</b>	<b>Tipo de fibras</b>	<b>% Fibras de celulose</b>	<b>% Triton X100</b>
<i>DLN-SD</i>	Não aplicável	0	0
<i>W-Triton2</i>	Não aplicável	0	2
<i>W-Triton3</i>	Não aplicável	0	3
<i>F0,5-Triton2</i>	Pasta branqueada	0.5	2
<i>F1-Triton 2</i>	Pasta branqueada	1	2
<i>F1,5-Triton2</i>	Pasta branqueada	1.5	2
<i>F0,5-Triton3</i>	Pasta branqueada	0.5	3
<i>F1-Triton3</i>	Pasta branqueada	1	3
<i>F1,5-Triton3</i>	Pasta branqueada	1.5	3
<i>FM1-Triton2</i>	Fibras Micronizadas	1	2
<i>FM10-Triton2</i>	Fibras Micronizadas	10	2

É importante frisar que as formulações estão apresentadas em percentagens mássicas, o que se deve ao facto da formulação da emulsão não ser conhecida, daí não ser possível efetuar cálculos estequiométricos. Porém, no **Anexo D** encontram-se ilustrados os cálculos realizados para a produção de 20 mL do material F1-Triton2.

**Figura 4:** Espalhamento das emulsões sobre a placa de vidro.

Inicialmente, foi testada a emulsão de poliuretana IMPRANIL-DLN-SD sem fibras nem Triton X100 tornando um filme resultante no “filme de referência ou controlo”. Tendo em conta um dos fatores importantes para aplicação de revestimentos pelo processo de *Knife or blade coatings* – a viscosidade, decidiu-se testar a introdução de Triton X100. As percentagens mássicas testadas foram 1%, 2% e 3% e basearam-se na percentagem de espessante utilizada

pela Bayer nos testes que fizeram à IMPRANIL-DLN-SD. A fluidez pretendida observou-se apenas para 2 e 3 %, razão pela qual se decidiu continuar a estudar filmes com estas concentrações- materiais W-Triton2 e W-Triton3 respetivamente.

O passo seguinte foi introduzir a componente verde, as fibras de celulose, presentes em pasta crua branqueada. Tendo em conta o resultado do teste preliminar, realizado em água destilada e já mencionado anteriormente, decidiu-se introduzir fibras em percentagens mássicas menores que 2%. Então, optou-se por produzir materiais com 0.5, 1 e 1.5 % de fibras de celulose, permitindo assim observar-se a influência da concentração de fibras nas propriedades dos revestimentos. As percentagens foram combinadas com a utilização de 2 e 3% de Triton X100 resultando daí os filmes: F0,5-Triton2, F1-Triton2, F1,5-Triton2, F0,5-Triton3, F1-Triton3 e F1,5-Triton3.

A partir da produção, manuseamento e observação dos materiais, decidiu reproduzir-se os materiais F1-Triton2 com fibras micronizadas, por apresentar um filme mais liso quando espalhado e aparentar ser mais uniforme após a cura. Desta reprodução obteve-se o material FM1-Triton2. As texturas dos dois tipos de fibras de celulose utilizadas pode ser observada na **Figura 5**, em baixo.



**Figura 5:** Fibras de pasta de papel branqueada à esquerda e fibras de celulose micronizadas à direita.

Durante o procedimento experimental dos materiais anteriores, estudou-se a possibilidade do aumento da percentagem de microfibras nas formulações para um valor máximo, com um intuito de usar uma quantidade de componente verde o maior possível. Passou-se então a uma nova fase de testes onde foram testados filmes com 2% de Triton X100 e 5, 10 e 15 % de fibras micronizadas. Deste teste notou-se que o filme com 10 % era o que apresentava uma superfície lisa, uniforme, sem grumos e pelo manuseamento do mesmo aparentava boas propriedades mecânicas. Assim introduziu-se um novo material a este estudo- FM10-triton2.

## 2.4 Métodos de Caracterização

Produzidos todos os materiais apresentados anteriormente, a caracterização foi o passo seguinte, recorrendo a diferentes técnicas e métodos indicados para esse fim. Em seguida encontram-se apresentados e descritos todos os métodos seguidos, bem como o seu protocolo e motivação para a realização de cada um no contexto deste trabalho.

### 2.4.1 Espectroscopia de Infravermelho com Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR)

É importante, quando lidamos com compostos em que a composição é desconhecida, como é o caso da emulsão de base poliuretana- IMPRANIL DLN-SD, confirmar a presença de grupos funcionais de interesse (como isocianatos, uretana e hidróxilo, antes e depois da reticulação térmica). Assim consegue ter-se a certeza de que o objetivo deste trabalho é cumprido. Para além da emulsão é conveniente conhecer os grupos funcionais presentes nos restantes reagentes e nos materiais produzidos antes e depois de sofrerem a cura.

A análise utilizada para o efeito foi a Espectroscopia de infravermelho com reflexão total atenuada ou ATR-FTIR. É uma técnica de baixa complexidade, eficaz, admite amostras de diferentes tipos (filmes, líquidos, pós, ...) e que requer pouca quantidade de cada amostra. A identificação dos grupos funcionais é feita através de um feixe de radiação ultravioleta que se faz passar pela amostra. Cada grupo funcional absorve radiação num comprimento de onda específico, que é detetado pelo aparelho e traduzido através de um espectro. [22] O aparelho utilizado para técnica ATR-FTIR foi “*Jasco FT/IR-4200 Spectrometer*” com “*Golden GateSingle Reflection Diamond ATR*”. Esta análise foi realizada a todos os reagentes e materiais antes e após reticulação, à temperatura ambiente onde foram registados 128 *scans* com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4.2 Capacidade de Absorção de Água

A capacidade de absorção de água, é um factor importante a ter em conta na produção de pele artificial para aplicação automóvel. Estando um condutor e o seu automóvel sujeitos a diversas condições meteorológicas e não só, é importante manter o conforto e a estabilidade



nos estofos deste. Para isso, e tendo em conta que é bastante comum ocorrer derrames de água sobre os estofos e que condições climáticas influenciam a percentagem de humidade<sup>6</sup> no ambiente, decidiu-se avaliar a capacidade de absorção de água dos compósitos produzidos.

Prepararam-se três amostras com dimensões próximas do centímetro quadrado e com uma espessura compreendida entre 0,4 a 0,6 mm de cada material. De seguida, secaram-se as mesmas numa estufa de vácuo à temperatura de 50 °C durante 48 horas, até peso constante. Após a secagem, procedeu-se à pesagem de cada amostra e registou-se o seu valor de massa seca ( $W_S$ ). Incubaram-se as amostras individualmente em 10 mL de água destilada. A incubação foi realizada no interior de fracos de vidro devidamente identificados e fechados após introdução da amostra. No instante de incubação das amostras, deu-se então início ao teste e a partir daí as amostras foram pesadas individualmente em intervalos de tempo já estipulados e até atingirem uma massa constante. A massa registada nesses instantes corresponde ao seu peso hidratado ( $W_h$ ).

A percentagem de água absorvida pelos materiais foi calculada pela aplicação da equação seguinte.

$$\% \text{ Capacidade de Absorção de Água} = \frac{W_h - W_S}{W_S} \times 100 \quad (2.1)$$

Em que  $W_h$  corresponde ao peso da amostra hidratada e  $W_S$  ao peso da amostra seca.

### 2.4.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

No contexto do presente trabalho, a análise de Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) foi efetuada com o intuito de obter informação acerca da estrutura e morfologia da superfície de alguns materiais produzidos. É uma das análises mais frequentemente utilizadas no estudo de materiais e consiste na emissão de um feixe de eletrões de elevada energia focalizados para a superfície de determinada amostra. Esta tem de se encontrar no estado sólido e ser condutora, de modo a que da interação dos eletrões com a sua superfície sejam produzidos diversos sinais detetados pelo aparelho. É a partir desses sinais que se retiram as informações mencionadas anteriormente. [23]

Foram submetidos à análise SEM os materiais DLN-SD, F1,5-Triton2 e FM10-Triton2, por representarem a emulsão de poliuretana isolada, o material com maior percentagem de

---

<sup>6</sup> Humidade: Quantidade de vapor de água na atmosfera.

fibras de celulose resultante da pasta branqueada e o material com maior percentagem de fibras micronizadas, respetivamente. Antes de introduzir as amostras no microscópio, as amostras foram colocadas num suporte apropriado sobre fita de carbono e revestidas por uma fina camada de ouro a fim de se tornarem condutoras. [23] Esta análise foi realizada no aparelho “*Scanning Microscope JSM-5310* da *Jeol*” e as ampliações utilizadas foram  $5000 \times$  para o DLN-SD (por não se conseguir focar a maiores ampliações) e  $10\,000 \times$  para os materiais F1,5-Triton2 e FM10-Triton2 (por não se conseguir captar a superfície a ampliações inferiores).

#### 2.4.4 Propriedades Térmicas (TGA e DSC)

A caracterização térmica da maioria dos materiais estudados foi realizada através de dois métodos: TGA ou Análise termogravimétrica e DSC ou Calorimetria Diferencial de Varrimento. Estas análises foram efetuadas às fibras de celulose de pasta de papel, às fibras de celulose micronizadas e aos materiais: DLN-SD, W-Triton2, W-triton3, F0,5-Triton2, F1-Triton2, F1,5-Triton2, F0,5-Triton3, F1-Triton3, F1,5-Triton3 e FM1-Triton2.

Começou-se pela análise termogravimétrica (TGA) onde se monitorizou a perda de massa de cada material em função da temperatura e/ou do tempo, de modo a avaliar a sua estabilidade térmica. Desta monitorização resultaram perfis dos quais foi possível determinar a temperatura de degradação de cada amostra ( $T_D$ ) [24]

Para esta análise utilizou-se o aparelho *SDT Q500 da Thermal Analysis (TA) Instruments*, onde os materiais com massas compreendidas entre as 5 e 10 mg foram aquecidos, a uma velocidade de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em atmosfera de azoto com um fluxo de  $100\text{ mL min}^{-1}$ , até aos  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . A análise dos perfis foi feita recorrendo ao “*Universal analysis 2000 software da TA Instruments*”.

Após TGA, procedeu-se à Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) uma técnica que examina a variação no valor da capacidade calorífica dos materiais face a variações de temperatura. Nesta análise, amostras de massa conhecidas (5 a 10 mg), são expostas a variações de temperatura em intervalos bem definidos. Durante os intervalos são medidas as transições térmicas e traduzidas em curvas de fluxo de calor em função da temperatura- Curvas de DSC. A partir dessas curvas é possível determinar temperaturas e entalpias de transição de fases dos materiais tais como: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), Temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de Fusão ( $T_m$ ) e entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ). [24] No presente trabalho, a análise DSC prendeu-se essencialmente pela determinação da temperatura de transição vítrea de cada

amostra analisada. O teste foi executado no equipamento *Q100* da *TA Instruments*, com uma velocidade de aquecimento fixada nos  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , numa gama de temperatura de  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  e sob atmosfera inerte.

#### 2.4.5 Determinação de Ângulos de Contacto e Energias de Superfície

O carácter hidrofóbico ou hidrofílico dos materiais foi avaliado a partir do teste de ângulos de contacto e cálculo das energias de superfície de cada material após reticulação térmica. Cada material foi preparado em cima de uma lamela de modo a obter um filme liso e uniforme sobre os quais foram medidos ângulos de contacto estáticos. A medição foi realizada pelo equipamento *OCA 20*, da *Dataphysics* onde se utilizaram quatro líquidos: água, etilenoglicol, propilenoglicol e formamida. Para cada líquido foram medidos 20 ângulos e escolhidos os 10 mais concordantes, a partir dos quais se calculou um ângulo de contacto médio. Após a determinação de todos os ângulos anteriores, foi calculado o valor das energias de superfície ( $\gamma$ ) e as respetivas componentes polares ( $\gamma_S^P$ ) e dispersivas ( $\gamma_S^D$ ), através do método de *Owens-Wendt-Rabel e Kaelble*.

#### 2.4.6 Teste mecânico (Ensaio de Tração)

Tendo em conta a aplicação pretendida para os materiais produzidos, é necessário avaliar as propriedades mecânicas dos mesmos, uma vez que irão estar constantemente sujeitos a deformações. O teste efetuado para o efeito foi o chamado Ensaio de Tração, onde provetes de dimensões semelhantes são submetidos a forças/tensões na direção axial dos mesmos, até à sua rutura. À medida que as forças/tensões são aplicadas, as deformações do material são medidas e traduzidas através de um gráfico “tensão aplicada vs deformação”. A partir da análise desse gráfico consegue analisar-se o comportamento do material ao longo de todo o ensaio. [25]

Para a realização deste teste prepararam-se três provetes de cada material com dimensões próximas de uma lamela ( $7.6\text{ cm} \times 2.1\text{ cm}$ ) e com uma espessura compreendida entre ( $0.4\text{ mm}$  e  $0.6\text{ mm}$ ). Os ensaios foram realizados no equipamento *Chatillon TDC 1000*.

# Capítulo 3

## 3. Resultados e Discussão

---

### 3.1 Preparação dos revestimentos de base celulósica e observações

O desenvolvimento dos materiais produzidos neste trabalho têm em vista a aplicação em revestimentos automóveis (nomeadamente em estofos) do tipo pele artificial de base celulósica. Desta forma é possível criar uma nova aplicação para a pasta de papel e tornar, ao mesmo tempo, a produção de um material mais sustentável.

Nesta secção encontrar-se-á um resumo de todas as decisões tomadas, problemas enfrentados bem como a nomenclatura de cada material, de forma a clarificar a leitura e discussão dos resultados.

Focando-se apenas na abordagem I descrita no capítulo anterior, começou-se então por tentar melhorar a performance dos revestimentos produzidos a partir da emulsão aquosa IMPRANIL DLN-SD. Uma vez que a sua aplicação, no substrato de poliéster, irá ser feita pelo método *Knife or blade coatings*, a emulsão teria de exibir uma viscosidade de modo a que ao ser espalhada não escorresse para o interior da malha do substrato nem para as bordas. Começou por se reproduzir um filme composto apenas pela emulsão reticulada DLN-SD para servir de comparação para os filmes produzidos posteriormente.

A viscosidade da emulsão foi então aumentada pela introdução de Triton X100, nas percentagens mássicas de 2 e 3 % originando os materiais W-Triton2 e W-Triton3. A escolha destas concentrações de surfactante prendeu-se principalmente na observação do comportamento destas misturas (IMPRANIL DLN-SD e Triton X100) durante o espalhamento numa placa de vidro. O filme W-Triton3 foi o que apresentou um espalhamento mais uniforme e controlado, devido a sua maior viscosidade. Tanto o filme W-Triton2 como W-Triton3, não apresentaram diferenças notórias relativamente à emulsão isolada.

O passo seguinte foi introduzir as fibras de celulose na mistura e optou-se, com base em diferentes experiências, por se produzir filmes com 0.5, 1 e 1.5 % (em massa) de fibras de celulose de pasta de papel branqueada. Estas percentagens foram combinadas com o uso de 2 % de Triton X100, dando origem aos produtos: F0,5-Triton2; F1-Triton2; F1,5-Triton2, e também com 3% de Triton X100: F0,5-Triton3; F1-Triton3; F1,5-Triton3. Os principais fatores para que se tenham produzidos materiais com as concentrações anteriores foram, em primeiro lugar, tentar observar alguma tendência nas propriedades dos filmes que diz respeito ao aumento de fibras de celulose, e em segundo lugar encontrar um equilíbrio entre a concentração destas e de surfactante. Este último factor baseia-se no aumento da consistência da emulsão quando são adicionadas fibras de celulose no seio desta.

Tendo consciência de que a quantidade de fibras de celulose utilizada não é significativa e que usando concentrações mais elevadas o resultado não se adequa à aplicação desejada, testaram-se fibras micronizadas. O filme F1-Triton2, por apresentar maior homogeneidade e melhor controlo durante o espalhamento, foi reproduzido usando as microfibras. Desta reprodução obteve-se o material FM1-Triton2. A consistência deste material, relativamente ao F1-Triton2 mostrou-se menor, aproximando-se mais do W-Triton2, o que conduziu esta investigação a aumentar a quantidade deste tipo de fibras. Assim, foi produzido um material com uma concentração de fibras de celulose micronizadas de 10% (em massa) e 2 % de Triton X100- FM10-Triton2.

Os filmes desenvolvidos a partir de formulações com fibras micronizadas apresentam um aspeto mais homogéneo e esbranquiçado.


Na **Tabela 4**, pode ser observado o aspeto de todos os materiais estudados neste trabalho, bem como observações, comparações feitas durante o procedimento experimental e após a reticulação térmica, pelo manuseamento dos mesmos (sem recorrer a métodos de caracterização).

**Tabela 4:** Apresentação do aspeto de todos os materiais e observações de cada um.

<b>Materiais</b>	<b>Aspeto</b>	<b>Observações</b>
<b>DLN-SD</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Emulsão branca, muito fluida, impossível de espalhar com espalhador;</li> <li>• Filme resultante transparente, brilhante e muito flexível;</li> <li>• Pelo manuseamento do filme, aparenta ter comportamento elástico; é difícil de partir ao esticar e cola-se sobre si mesmo (pegajoso).</li> </ul>
<b>W-Triton2</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formulação apresenta cor branca e viscosidade suficiente para obter um filme com espessura homogênea ao ser espalhado em placa de vidro;</li> <li>• Após reticulação, obtém-se um filme com características similares ao DLN-SD.</li> </ul>
<b>W-Triton3</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formulação de cor branca e com viscosidade adequada para espalhamento (viscosidade ligeiramente superior à do W-Triton2);</li> <li>• Pelo manuseamento do filme, as características são iguais ao do material anterior.</li> </ul>
<b>F0.5-Triton2</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Viscosidade da mistura ligeiramente superior à do W-Triton2, o que torna o espalhamento mais controlado;</li> <li>• Filme brilhante, transparente com fibras visivelmente bem dispersas e sem bolhas;</li> <li>• Apresenta flexibilidade e aparenta requerer mais força do que os filmes anteriores ao ser puxado. Nota-se que é também menos pegajoso.</li> </ul>
<b>F1-Triton2</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fácil de espalhar na placa de vidro, a sua viscosidade é superior à do material anterior;</li> <li>• Filme brilhante, menos transparente que F0.5-Triton2 contudo continua a observar-se uma boa dispersão das fibras e flexibilidade;</li> <li>• Não há tendência para formação de bolhas;</li> <li>• É menos pegajoso que filmes sem fibras de celulose;</li> </ul>

<b>F1.5-Triton2</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Relativamente ao aspeto e textura da formulação, é a que apresenta maior viscosidade dos materiais anteriores;</li> <li>• Durante o espalhamento nota-se algum arrastamento de fibras, formando aglomerados;</li> <li>• Após reticulação, o filme resultante apresenta muitas bolhas, é menos brilhante que os anteriores e também é menos pegajoso;</li> <li>• A força ao tentar esticar o filme é também maior e são visíveis estrias no material durante esta deformação.</li> </ul>
<b>F0.5-Triton3</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formulação com propriedades semelhantes às do F0.5-Triton2 mas com uma viscosidade ligeiramente superior, facilitando o espalhamento;</li> <li>• As características do filme formado após reticulação são também muito semelhantes.</li> </ul>
<b>F1-Triton3</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formulação muito consistente dificultando o espalhamento. Nota-se um arrastamento de fibras quando se faz passar o cilindro, tornando o filme pouco liso na sua superfície;</li> <li>• Depois da reticulação, é visível um filme flexível pouco transparente, boa dispersão de fibras, com algum brilho, superfície lisa e homogénea e não pegajosa. Observa-se a tendência para criar bolhas;</li> <li>• Quando sujeito a esticamento (manual) sente-se que é necessário aplicar mais força no material quando se compara com o filme anterior, contudo são perceptíveis também as estrias formadas no F1.5-Triton2.</li> </ul>
<b>F1.5-Triton3</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Formulação com consistência superior ao F1-Triton3 e também mais difícil de espalhar;</li> <li>• Filme pouco transparente com algum brilho, flexível, não pegajoso (não tem tendência para se colar sobre si) e exhibe superfície lisa com dispersão das fibras bem visível. Vê-se também a existência de bolhas;</li> <li>• Durante esticamento exhibe o mesmo comportamento que F1-Triton3.</li> </ul>
<b>FM1-Triton2</b>		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aspeto e textura da formulação muito semelhante ao W-Triton2. Fácil de espalhar formando um filme completamente liso;</li> <li>• Após reticulação térmica filme muito brilhante, homogéneo, menos transparente que F1,5-Triton3 onde não se conseguem observar as fibras. A sua flexibilidade é semelhante ao W-Triton2 e cola-se sobre si próprio;</li> </ul>

---

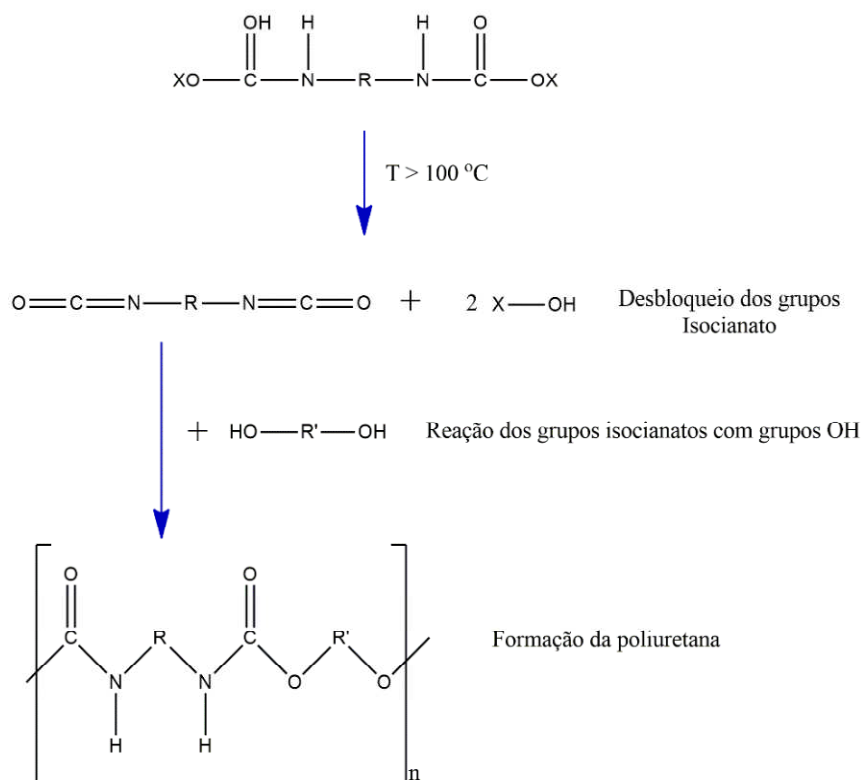
		<ul style="list-style-type: none"><li>· As características quando puxado são também semelhantes ao W-triton2.</li></ul>
<b>FM10-Triton2</b>		<ul style="list-style-type: none"><li>· Antes da reticulação a sua consistência é inferior à do F1,5-Triton3, não há arrastamento de fibras durante o espalhamento obtendo-se um filme com superfície lisa;</li><li>· O filme obtido é branco opaco, suave ao toque (nada pegajoso), homogêneo e flexível;</li><li>· Sendo puxado, requer força semelhante ao F1,5-triton3, porém não se observam estrias.</li></ul>

---

### 3.1.1 Esquema Reacional Global

Na síntese de qualquer material polimérico, como é o caso das poliuretanas, está sempre associada uma reação química, contudo ela não é passível de ser escrita detalhadamente para os materiais desenvolvidos ao longo deste trabalho, uma vez que não é conhecida a composição química da emulsão de base poliuretana utilizada. Posto isto, e sabendo que se está perante uma poliuretana poliéster aniônica e alifática, na **Figura 6** encontra-se o esquema reacional representativo de um composto deste tipo. Note-se que não são conhecidos os grupos funcionais adicionais, pela razão já descrita anteriormente. É de referir que não se encontra representada a evaporação da componente aquosa da emulsão, uma vez que a reação já se dá a uma temperatura superior à temperatura de ebulição da água.





**Figura 6:** Esquema reacional representativo da formação da poliuretana utilizada.

A existência dos grupos isocianatos bloqueados (presentes no esquema reacional global anterior), já mencionados na secção 1.3.1.1, pode ser confirmada tendo em conta dois factores fulcrais. O primeiro diz respeito ao facto de se tratar de uma emulsão de poliuretana aquosa, isto é, uma emulsão com presença de grupos isocianatos (observados na caracterização FTIR reportada mais à frente) que têm muita afinidade para reagir com água, sendo que essa reacção não ocorre. O segundo factor assenta no processo de cura, ou seja, só existe formação dos filmes de poliuretana quando se provoca um aumento gradual da temperatura até aos 120 °C, uma temperatura acima dos 100 °C (temperatura necessária para o desbloqueio dos grupos isocianatos). [3,14]

Um fenómeno importante no desenvolvimento do procedimento experimental foi o aumento da viscosidade da emulsão IMPRANIL DLN-SD. Como referido no capítulo 2, o composto utilizado para esse efeito foi o surfactante Triton X100. Um surfactante, adicionado a qualquer emulsão, tem a função de servir como estabilizante, impedindo a agregação da fase dispersa devido à formação das chamadas micelas, já explicadas na secção 1.1.3. [26] Um estabilizante pode ser classificado conforme o seu propósito, isto é, pode ser emulsionante (promove a formação de gotas e homogeneização do sistema) ou espessante (modifica a textura do sistema, aumentando a viscosidade). O Triton X100, neste trabalho pode ser classificado

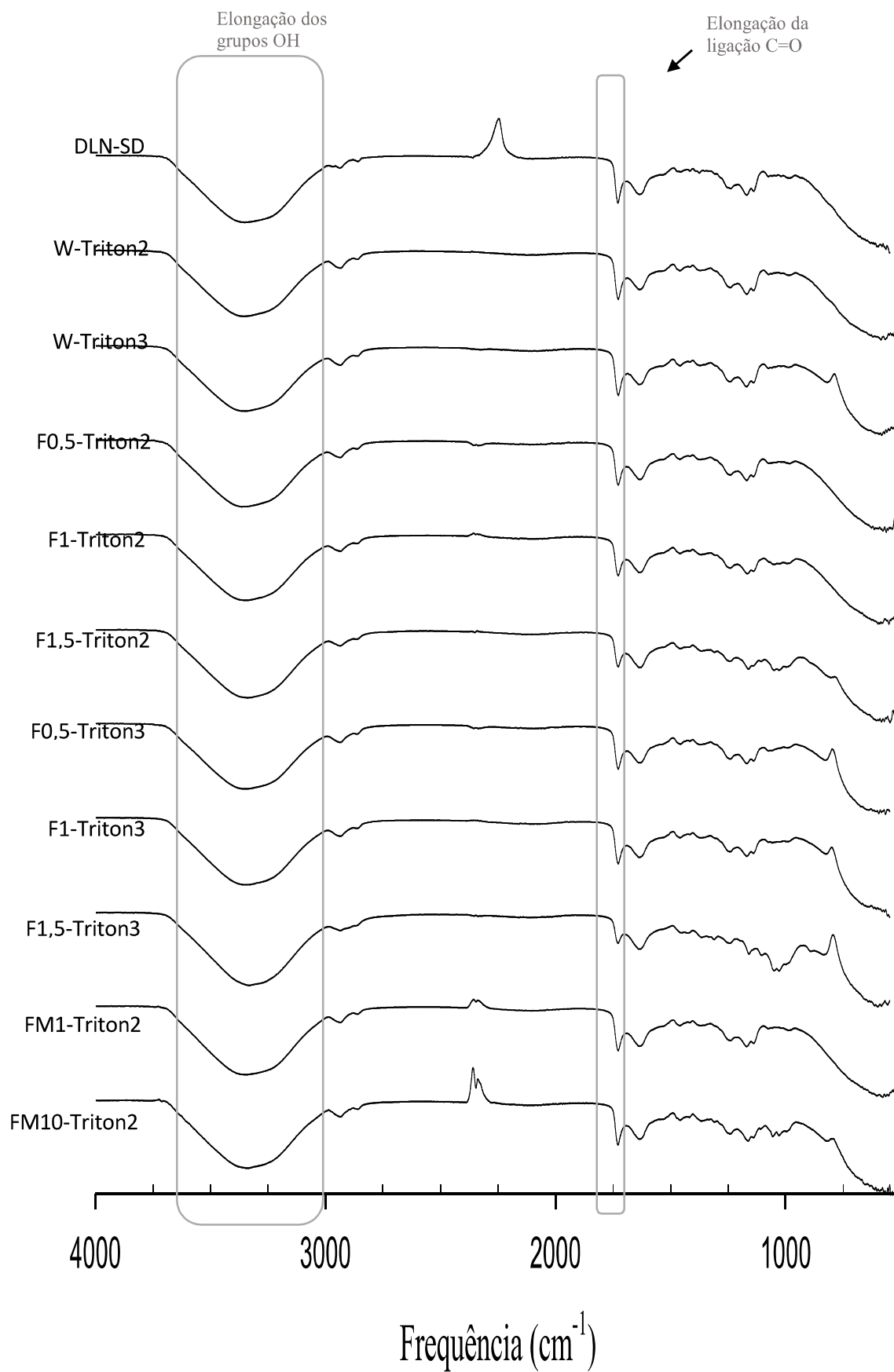
como espessante. O aumento da consistência da emulsão deve-se à diminuição do choque entre as partículas da fase dispersa (poliuretana) causada pelo aumento da viscosidade da fase contínua que por sua vez diminui a velocidade da fase dispersa (pela ação da gravidade ou do movimento browniano) impedindo essas colisões. [26] Considerando que o Triton X100 utilizado se encontra no estado de líquido viscoso e tem um elevado peso molecular, a viscosidade da fase contínua (fase aquosa) pode ter aumentado provocando o efeito descrito anteriormente.

Quanto às fibras de celulose utilizadas, tanto as fibras de pasta branqueada como as micronizadas, a sua interação com a poliuretana irá ser abordada mais à frente no trabalho.

### 3.1.2 Caracterização por ATR-FTIR

Tal como descrito na secção 2.4.1, foi realizada a análise ATR-FTIR de modo a confirmar a formação da poliuretana a partir da emulsão. Para além disso, permitiu também observar a interação das fibras de celulose com a própria emulsão e as diferenças entre os dois tipos de fibras usados.

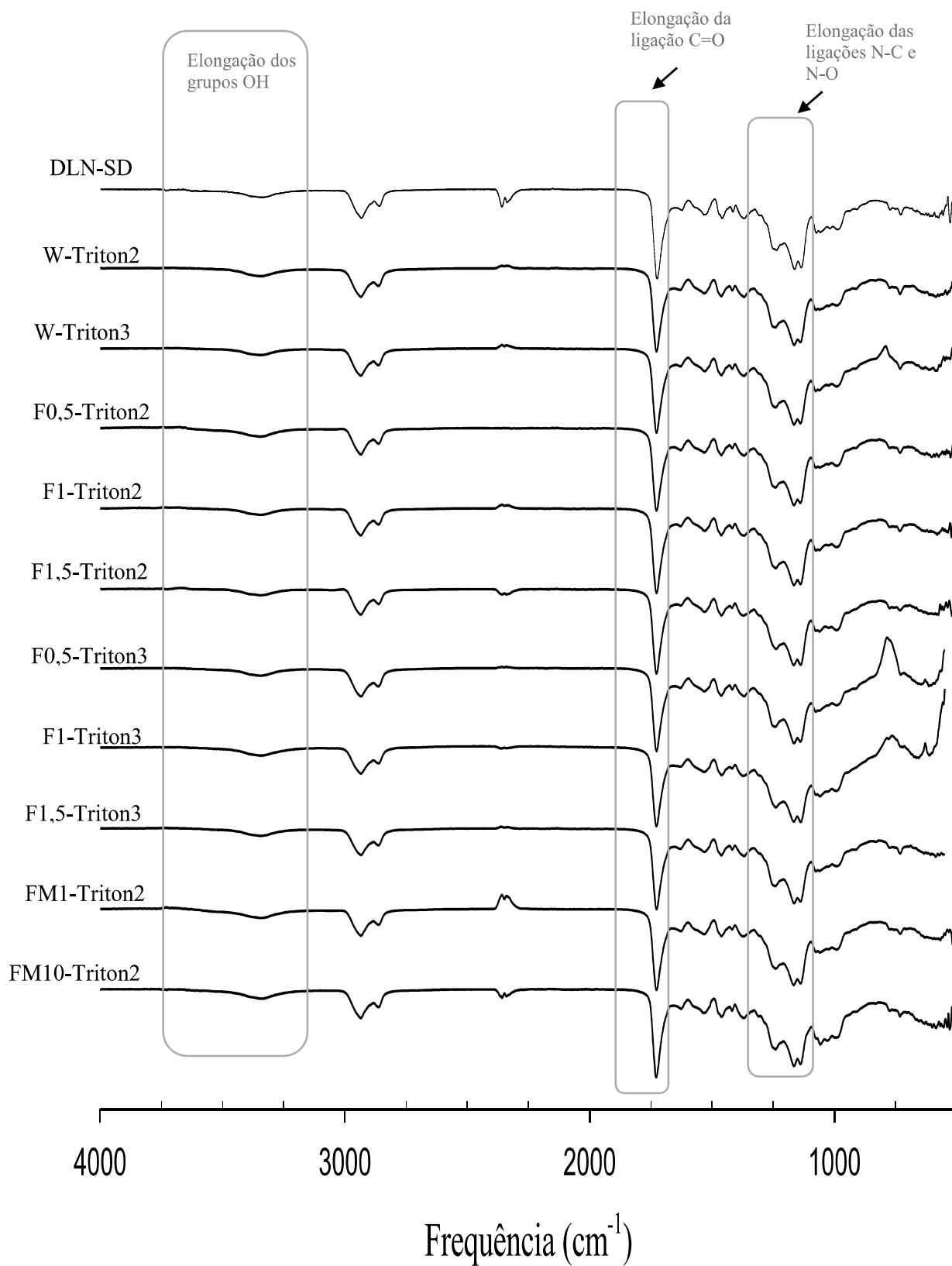
Na **Figura 7** encontram-se representados os espectros de todos os materiais antes da cura térmica.



**Figura 7:** Espectros de ATR-FTIR para todos os materiais antes da cura térmica.

Pela análise da **Figura 7**, não são notáveis grandes diferenças entre os espectros das diferentes formulações. Em todos eles é bem visível uma banda na zona dos  $3300\text{ cm}^{-1}$  correspondente à elongação dos grupos OH, presente na constituição da emulsão utilizada (tanto no pré-polímero de poliuretana como a fase aquosa) e nas fibras de celulose. Existe também um pico pouco acentuado compreendido entre  $2900$  e  $2990\text{ cm}^{-1}$ , característica das ligações C-H. Este grupo funcional está inerente às fibras de celulose e pode estar contido na cadeia de poliuretana. Na região de frequência  $1665$  e  $1775\text{ cm}^{-1}$ , encontram-se duas bandas. A primeira ( $1775\text{ cm}^{-1}$ ) correspondente à ligação C=O e a segunda (menos acentuada), próxima dos  $1600\text{ cm}^{-1}$ , à ligação N=C. Embora estes grupos possam pertencer ao grupo isocianato (N=C=O), a banda típica deste grupo situa-se no  $2400\text{ cm}^{-1}$ . Uma vez que estes grupos se encontram bloqueados esta banda não se encontra visível.

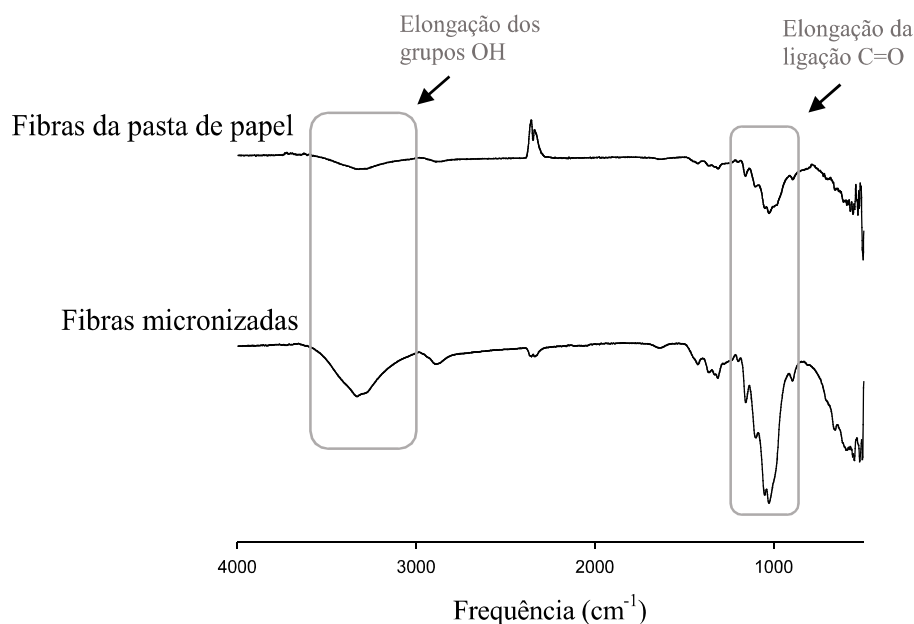
Relativamente a banda observada para os materiais DLN-SD, FM1-Triton2 e FM10-Triton2 na zona dos  $2300\text{ cm}^{-1}$ , pensa-se que pode ser alguma interferência causada pelo aparelho durante o teste, uma vez que apresenta um máximo e não um mínimo além de aparecer numa zona muito suscetível a perturbações devido à presença de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 8:** Espectros de ATR-FTIR para todos os materiais depois da cura térmica.

Passando agora à análise dos espectros ATR-FTIR realizados a todos os materiais depois da cura térmica apresentados na **Figura 8**, mais uma vez a semelhança entre os espectros de todos os materiais é bem clara. É possível comprovar a formação da poliuretana e a presença de grupos isocianatos bloqueados, através da diminuição da banda na zona dos  $3300\text{ cm}^{-1}$ , característica da elongação dos grupos OH. Diminuição que é explicada pela reação destes com os grupos isocianato (observados na **Figura 7**). Na **Figura 8**, observa-se uma banda muito acentuada nos  $1775\text{ cm}^{-1}$  correspondente à elongação da ligação C=O, presente no grupo uretana. Para além disso há um desaparecimento da banda  $1600\text{ cm}^{-1}$  e passa a notar-se uma banda moderadamente acentuada entre  $2775$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Esta pode corresponder à elongação da ligação N-H do grupo uretana ou grupo ureia, como também à ligação C-H já visível e referida na **Figura 7**. Após a cura térmica dos materiais é visível também uma banda situada na zona de frequência dos  $1125\text{ cm}^{-1}$  que pode remeter para a presença da elongação característica das ligações N-C e N-O, o que comprova mais uma vez a formação da poliuretana. Na zona desta última banda é possível observar vários picos, o que pode indicar também a presença de grupos amina presentes na própria matriz da emulsão.

Relativamente à ligação entre as fibras de celulose (tanto as de pasta de papel como as micronizadas), nada faz crer que tenha ocorrido algum tipo de reação apesar de ainda se conseguir observar uma banda, de fraca intensidade, situada na frequência  $2350\text{ cm}^{-1}$ , característica da elongação do grupo hidroxilo que se acredita pertencer às fibras de celulose. Contudo não se consegue confirmar este facto uma vez que os espectros relativos aos materiais DLN-SD, W-Triton2 e W-Triton3, cujas formulações não incluem fibras, apresentam também essa mesma banda. Os espectros ATR-FTIR para cada tipo de fibra utilizado encontram-se apresentado na **Figura 9**, em baixo. Ao contrário do que aconteceu com os espectros analisados anteriormente os materiais antes e depois da cura, na **Figura 9** as diferenças entre os dois tipos de fibras usados são perfeitamente notáveis. No que diz respeito à banda característica dos grupos hidroxilo, já mencionada anteriormente, apresenta-se com maior intensidade para as fibras micronizadas. O mesmo acontece na banda de frequência  $1000\text{ cm}^{-1}$  onde a ligação C-O é detetada. A razão pela qual os espectros apresentam estas diferenças não é conhecida uma vez que as fibras foram fornecidas sem qualquer informação, sabe-se apenas que as fibras usadas em primeiro lugar são fibras presentes em pasta de papel crua branqueada.

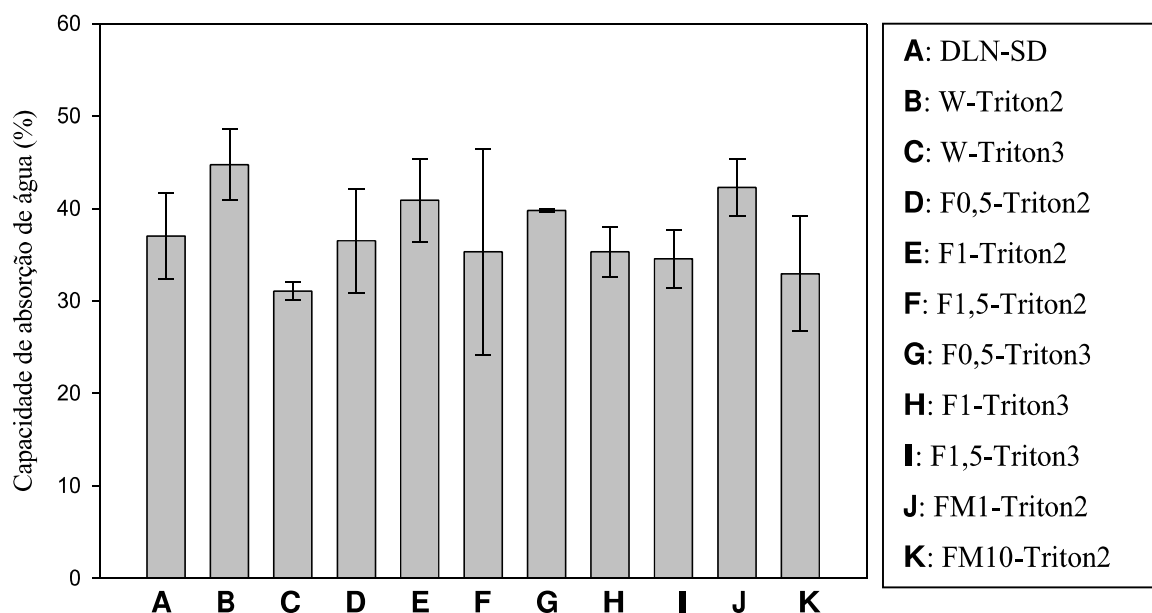


**Figura 9:** Espectros de ATR-FTIR para as fibras da pasta de papel e fibras micronizadas.

### 3.1.3 Capacidade de Absorção de água

Na secção 2.4.2 do capítulo anterior, foi já descrito o procedimento experimental para a realização do teste de determinação da capacidade de absorção de água e apresentada a expressão que permitiu a determinar esse valor. A realização deste teste permitiu não só observar o comportamento dos materiais produzidos no que diz respeito à absorção de água, como também analisar a influência da introdução de fibras de celulose e de Triton X100 na matriz polimérica.

O presente teste foi efetuado durante 4 semanas, até as amostras de cada material exibirem massa constante. Os resultados obtidos encontram-se apresentados graficamente na figura seguinte (**Figura 10**).



**Figura 10:** Valores da capacidade de absorção de água (%) para todos os materiais produzidos e respetiva legenda.

Globalmente consegue-se reparar que todos os materiais têm uma capacidade de absorção de água compreendida entre os 30 e 45 % aproximadamente, um valor bastante aceitável no que diz respeito à incubação em água destilada durante 4 semanas. A razão pela qual todos os materiais apresentam uma percentagem de capacidade de absorção de água que rondam os 39 % (média de todos os valores apresentados) é o facto de a poliuretana utilizada estar carregada negativamente (“poliuretana poliéster alifática e aniónica”) que consegue atrair as moléculas de água polares (contêm um polo negativo e outro positivo). Para além disso, as fibras de celulose são também bastante hidrofílicas o que também influencia a absorção de água.

Analisando mais detalhadamente os resultados não se consegue observar uma tendência no que diz respeito ao aumento da percentagem mássica de tensoativo usado. O material **B** (W-Triton2) apresenta uma percentagem de capacidade de absorção de água superior ao **A** (DLN-SD), contudo a do **C** (W-Triton3) já é inferior. Fixando agora a percentagem de fibras usadas e comparando o filme **D** (F0,5-Triton2) com o **G** (F0,5-Triton3), já se nota um ligeiro aumento na percentagem de água absorvida. O mesmo acontece quando se confronta o material **E** (F1-Triton2) e **H** (F1-Triton3). Porém o filme **F** (F1,5-Triton2) já exhibe uma percentagem de capacidade de absorção de água muito semelhante ao F1,5-Triton3, representado pela letra **I** no gráfico. Tendo como base esta última análise, o efeito do aumento da percentagem de Triton



X100 parece aumentar também percentagem de absorção de água dos materiais. Uma justificação para este acontecimento é o facto do Triton X100 poder impedir a ligação das cadeias de poliuretano entre si, o que provoca mais mobilidade das mesma e consequentemente mais “espaços vazios” para absorção de água.

Comparando os compósitos **B** (W-Triton2) e **C** (W-Triton3), ambos sem fibras, com os grupos **D, E e F** e **G, H e I**, respetivamente, nota-se para o primeiro grupo que a introdução de fibras diminui o valor da capacidade de absorção de água. Já relativamente ao segundo grupo (comparando **C** com **G,H e I**) a introdução das fibras aumenta este valor, daí a análise ser inconclusiva.

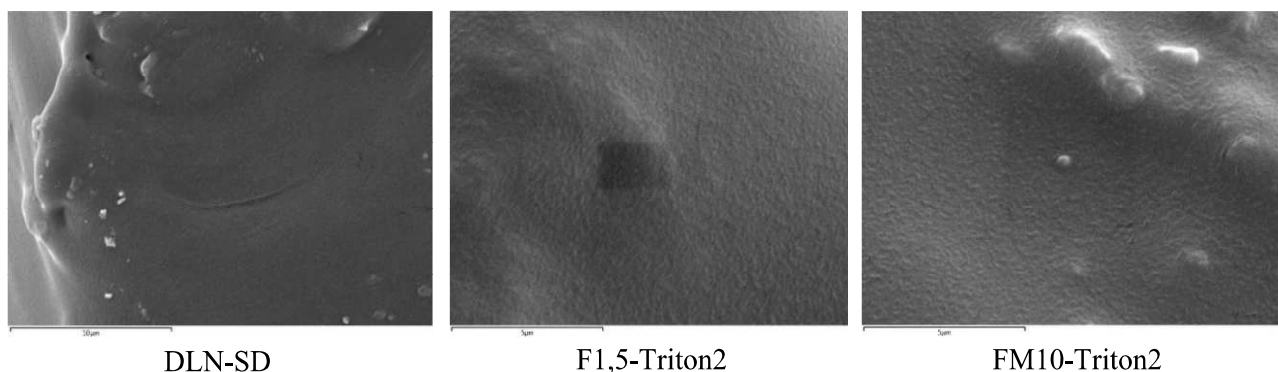
Passando à análise de materiais com igual percentagem de surfactante e diferentes quantidades de fibras, é feita uma comparação entre os filmes **D, E e F** (F0,5-triton2, F1-Triton2 e F1,5-Triton2 respetivamente). Os filmes **G, H e I** são também comparáveis entre si, assim como os **J e K**. No que diz respeito ao primeiro grupo (**D, E e F**) não se consegue notar qualquer tendência no valor da percentagem de absorção provocado pelo aumento da percentagem mássica de fibras de celulose nos materiais. Já comparando os filmes **G, H e I** observa-se que à medida que se aumenta a quantidade de fibras de celulose utilizadas, o valor da capacidade de absorção de água diminui. A presença das fibras de celulose pode provocar um bloqueio na penetração de água para o interior dos filmes, o que provoca a diminuição da absorção de água. Para os filmes **J e K**, onde as fibras utilizadas são fibras de celulose micronizadas, o filme **K** com maior percentagem de fibras apresenta também um valor de capacidade de absorção de água menor que **J**. Em geral parece poder afirmar-se que a introdução de maiores quantidades de fibras baixa o valor da capacidade de absorção de água dos materiais, pela razão apresentada anteriormente. Contudo este valor é muito próximo do valor obtido para o filme produzido usando a emulsão isoladamente tornando esta análise pouco conclusiva.

É de referir que, o facto de existirem variabilidade experimental associada a este teste, pode ter influenciado os resultados apresentados anteriormente, pelo que as análises se tornaram inconclusivas.

### 3.1.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A motivação para a realização da análise de SEM foi conhecer e estudar a superfície dos materiais produzidos. Foram submetidos à análise SEM os materiais DLN-SD, F1,5-Triton2 e FM10-Triton2, um filme resultante da cura térmica da emulsão usada e os dois filmes com a maior quantidade de cada tipo de fibras. As ampliações utilizadas em cada material não foram

as mesmas, devido à enorme dificuldade em focar a superfície destes. Na seguinte figura encontram-se as fotografias de SEM à superfície dos filmes com a respetivas ampliações.



**Figura 11:** Fotografias de SEM às superfícies dos materiais: DLN-SD (5 000 ×), F1,5-Triton2 (10 000 ×) e FM10-Triton2 (10 000 ×).

A primeira fotografia apresentada correspondente ao DLN-SD e foi obtida com elevada dificuldade sendo que a única forma de se conseguir obter uma imagem nítida da superfície foi focar na aresta da mesma. A aresta da amostra encontra-se na área mais à esquerda da fotografia uma vez que foi causada pelo corte de uma tesoura, as fissuras notadas e algumas sujidades visíveis à partida não representam a superfície deste filme. Posto isto, a área mais à esquerda da fotografia é mais representativa da superfície do DLN-SD, pelo que é nela que os seguintes comentários e se irão basear. Pela observação da fotografia, o material DLN-SD exibe uma superfície muito lisa, uniforme, não porosa e sem sulcos. O facto de não apresentar porosidade é um problema para a aplicação pretendida podendo afetar a permeabilidade ao vapor de água (respirabilidade do material), porém o valor de capacidade de absorção de água apresentado anteriormente mostra um bom desempenho quanto à absorção de água, cerca de 37 %.

Passando agora para a análise das fotografias das superfícies do F1,5-Triton2 e FM10-Triton2, já se nota uma maior textura, todavia continuam a exibir uma superfície lisa. Tanto no material com fibras de pasta de papel (F1,5-Triton2) como no filme com fibras micronizadas (FM10-Triton2) não são visíveis fibras à superfície do material, encontrando-se todas no interior/rodeadas da emulsão. A dispersão das fibras é perfeita como se pode observar pela superfície homogénea nos dois filmes. O filme FM10-Triton2 aparenta uma maior rugosidade devido ao tamanho e quantidade de fibras micronizadas utilizadas. Nenhum destes materiais apresenta sulcos nem poros, mas tal como se verificou com o DLN-SD, os valores da capacidade de absorção de água discutidos na secção 3.1.3 (cerca de 42% para F1,5-Triton2 e 35% para FM10-Triton2) são bastante elevados pelo que se pensa que a respirabilidade dos filmes não será um problema para a aplicação a que estão destinados, uma vez que a

transferência de vapor de água (MTV) pode ocorrer por processo químico em vez de físico como acontece em materiais porosos. [27]

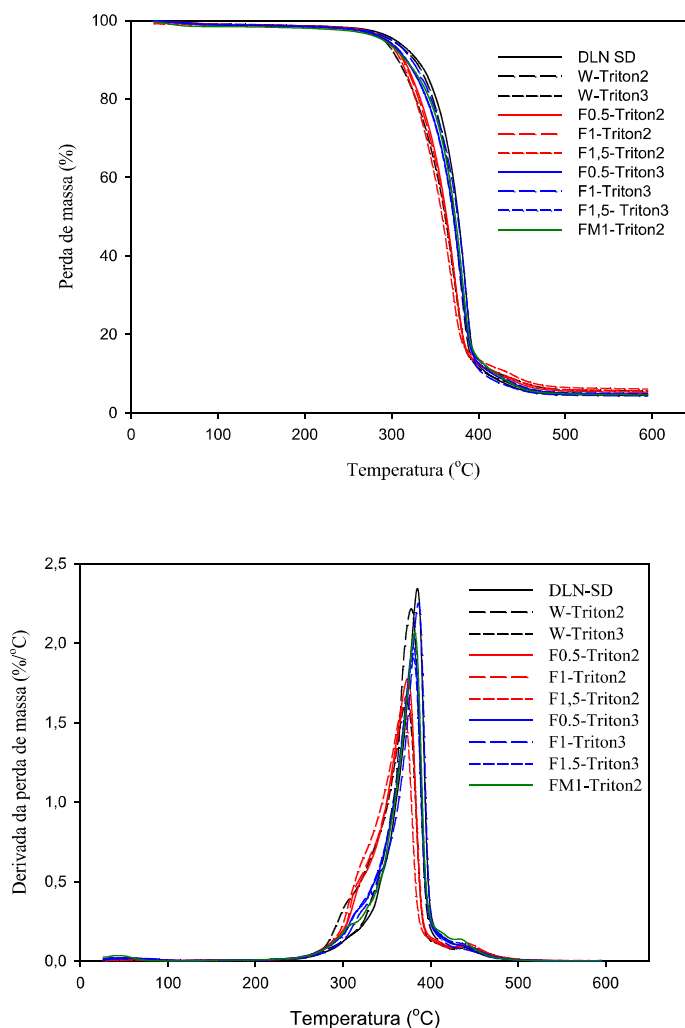
### 3.1.5 Propriedades Térmicas (TGA e DSC)

As propriedades térmicas dos filmes foram também avaliadas através de dois tipos de análises: a Análise Termogravimétrica para determinar a temperatura de degradação térmica ( $T_D$ ) dos materiais sujeitos ao teste e a Calorimetria Diferencial de Varrimento onde foram determinadas as suas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ). A apresentação e comentários dos resultados serão feitas também por esta ordem. Todos os materiais foram submetidos a ambas as análises à exceção do FM10-Triton2, devido ao facto de que à medida que se iam submetendo os materiais a estes métodos de caracterização e se procedia à sua análise, as diferenças entre materiais não se mostrava significativa, pelo que não houve necessidade de submeter este material a estas análises. Também foi efetuada a TGA aos dois tipos de fibras.

#### 3.1.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Nesta secção são apresentados os gráficos com os perfis de degradação térmica dos materiais analisados e sua respetiva derivada, é também feita uma apreciação global de cada um e finalmente encontra-se uma tabela com os valores de temperatura retirados deles permitindo assim uma avaliação mais detalhada.

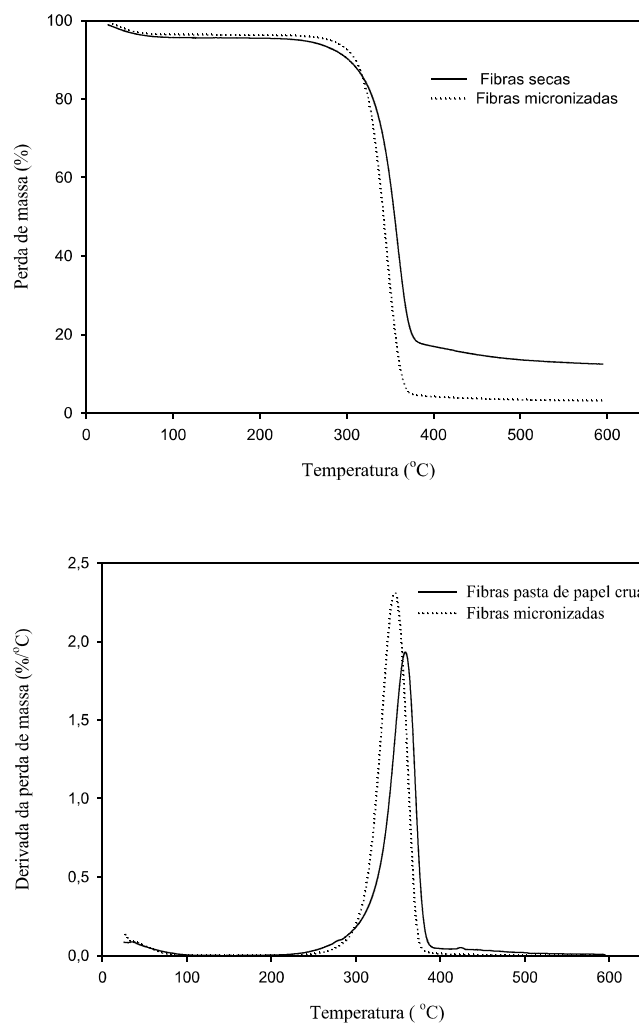
A análise de TGA vai ter em conta duas temperaturas de degradação, a primeira  $T_{onset}$  que corresponde à temperatura situada na descida abrupta da curva de TGA, apresentada na **Figura 12**, isto é, a temperatura a partir da qual se dá uma perda de massa significativa. Já a segunda,  $T_{D2}$ , é a temperatura onde se situa o máximo da curva derivada de TGA, também apresentada **Figura 12**. Esta última corresponde à temperatura onde ocorreu 50 % de perda de massa.



**Figura 12:** Perfil de degradação térmica dos materiais (gráfico em cima); Derivada do perfil de degradação para os mesmos materiais (gráfico em baixo).

Não são visíveis grandes diferenças entre os materiais analisados. Por mais que seja mínima, nota-se que os perfis dos filmes com 2% de tensoativo se encontram mais próximos, assim como os com 3%, que apresentam temperaturas de degradação ( $T_{onset}$  e  $T_{D2}$ ) ligeiramente superiores.

Na **Figura 13** encontram-se representados os perfis de degradação térmica e respetivas derivadas das curvas para os dois tipos de fibras usadas.



**Figura 13:** Perfil de degradação térmica das fibras de celulose (gráfico em cima); Derivada do perfil de degradação para as mesmas fibras (gráfico em baixo).

As curvas dos perfis de degradação dos dois tipos de fibras utilizados são perfeitamente visíveis na **Figura 13**. Existem diferenças nas temperaturas de degradação, ainda que não seja muito significativas, as fibras de pasta de papel apresentam uma temperatura superior à das micronizadas.

Como foi já mencionado anteriormente, em baixo encontra-se uma tabela com os valores de temperatura de degradação retirados das curvas,  $T_{onset}$  e  $T_{D2}$ .

**Tabela 5:** Valores das temperaturas de degradação de todos os materiais.

<b>Materiais</b>	<b>T<sub>onset</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>D2</sub> (°C)</b>
<b>DLN-SD</b>	358,04	385,04
<b>W-Triton2</b>	351,54	378,00
<b>W-Triton3</b>	334,03	372,46
<b>F0,5-Triton2</b>	337,99	373,70
<b>F1-Triton2</b>	334,88	372,81
<b>F1,5-Triton2</b>	328,82	368,74
<b>F0,5-Triton3</b>	349,56	380,29
<b>F1-Triton3</b>	357,34	386,15
<b>F1,5-Triton3</b>	347,77	380,23
<b>FM1-Triton2</b>	353,00	381,87
<b>Fibras de celulose de pasta de papel crua</b>	337,70	358,64
<b>Fibras micronizadas</b>	326,90	345,87

Pela análise da **Tabela 4** pode observar-se que as  $T_{D2}$  são sempre superiores a  $T_{onset}$ , uma vez que correspondem à temperatura de quando se dá 50% de perda de massa.

Todos os materiais exibem uma temperatura de degradação superior a 328 °C, o que é um valor bastante aceitável para a aplicação onde se pretende utilizá-los, por ser uma temperatura bastante difícil de atingir no interior de um automóvel.

Começando pela análise dos filmes sem fibras, DLN-SD, W-Triton2 e W-Triton3, o DLN-SD (filme resultante da cura térmica da emulsão isolada) é o que apresenta a temperatura mais elevada dos três. À medida que se aumenta a percentagem de surfactante (de W-Triton2 para W-Triton3), a  $T_{onset}$  diminui. O mesmo não acontece quando se compara materiais com a mesma quantidade e tipo de fibras. Isto é, todos os materiais com 3% de Triton X100, o F0,5-Triton3, F1-Triton3 e F1,5-Triton3, têm temperaturas de degradação superiores aos F0,5-Triton2, F1-Triton2 e F1,5-Triton2, respetivamente. Desta forma pode afirmar-se que esta análise é inconclusiva.

Estudando agora materiais com a mesma percentagem de Triton X100 e com diferentes percentagens de fibras nota-se, para F0,5-Triton2, F1-Triton2 e F1,5-Triton2, que à medida que a quantidade de fibras aumenta a  $T_{onset}$  diminui. No entanto para F0,5-Triton3, F1-Triton3 e F1,5-Triton3 não se observa nenhuma tendência. No que diz respeito à substituição de fibras de pasta de papel por fibras micronizadas, isto é, comparando os materiais F1-Triton2 com FM1-Triton2, constata-se que a  $T_{onset}$  é maior para FM1-Triton2, porém isto não era esperado uma vez que as fibras micronizadas degradam-se a uma temperatura ligeiramente inferior às fibras

de pasta de papel branqueada. O facto das fibras micronizadas possuírem menores dimensões, a estrutura da poliuretana não fica tão modificada pelo que a  $T_D$  aproxima-se do material sem fibras. A diminuição das  $T_D$  quando se introduziram fibras nos materiais, confirma que não existe reação entre as fibras e emulsão, uma vez que apesar de haver uma “malha” polimérica mais fechada (poliuretana e cadeias de celulose) a degradação dá-se a temperaturas inferiores (é necessária menor energia para quebrar ligações-ligações mais fracas).

Relativamente a  $T_{D2}$ , todas as observações descritas anteriormente são também visíveis para estas temperaturas de degradação, no entanto a diferenças entre estas é menor, ou seja os valores de  $T_{D2}$  são sempre muito próximos.

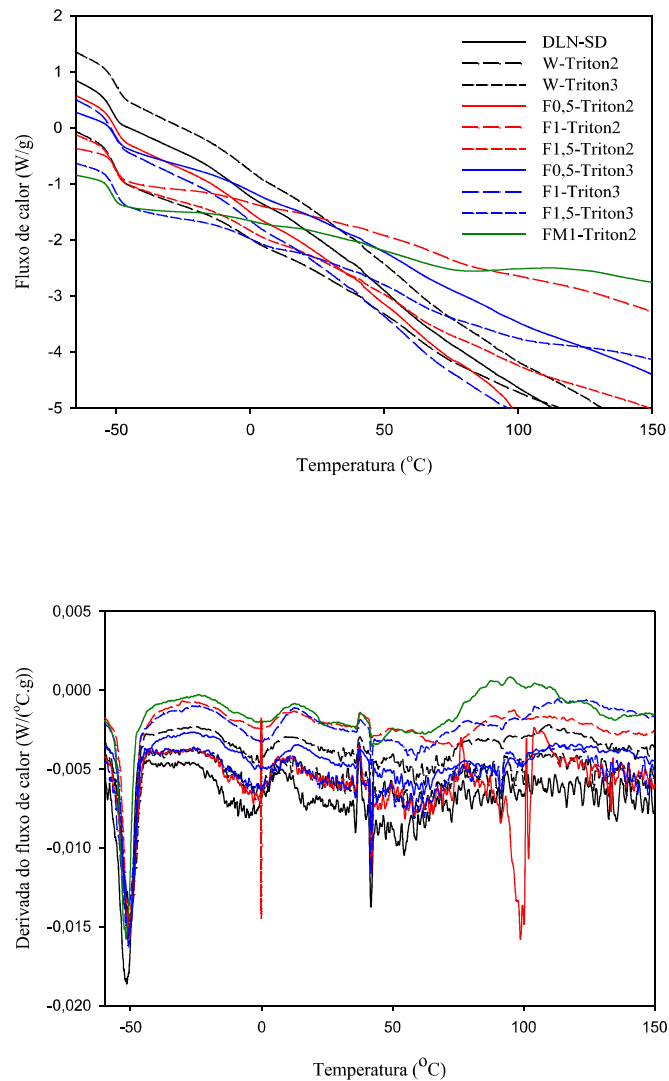
### 3.1.5.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

O segundo teste de caracterização realizado para avaliar as propriedades térmicas dos materiais foi a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), que teve como objetivo determinar as suas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ).

A  $T_g$  dos materiais corresponde à temperatura à qual ocorre uma transformação drástica, mas reversível, nas propriedades físicas dos materiais tais como elasticidade ou dureza. Quando se fala em temperatura de transição vítrea de polímero, está a considerar-se a temperatura em que os materiais deixam de apresentar um estado de sólido duro (vítreo) para um mais flexível e borrachoso. Esta flexibilidade deve-se à capacidade de movimento das cadeias poliméricas, que por atingirem essa temperatura, adquiriram energia suficiente para quebrar algumas ligações e atingir a mobilidade. Materiais com  $T_g$  baixas e negativa tendem a ser mais flexíveis que materiais com  $T_g$  altas. [28]

Nesta secção apenas irão ser analisados as curvas de DSC dos materiais submetidos ao teste. As curvas dos dois tipos de fibras e dos reagentes encontram-se no **Anexo E**. Importa ter em conta que todos os filmes possuem grande flexibilidade, pelo que se esperava que as  $T_g$  tomassem valores negativos.

Na **Figura 14**, em baixo, estão representadas graficamente todas as curvas de DSC e sua respetiva derivada, que permitiu determinar mais facilmente os valores de  $T_g$  uma vez que se situam no mínimo desta.



**Figura 14:** Curvas de DSC dos materiais produzidos (gráfico em cima); Derivada da curva de DSC para os mesmos materiais (gráfico em baixo).

Da Figura anterior é bem nítido que as Tg's de todos os materiais são muito próximas e rondam os -50 °C. De forma a permitir uma análise mais exata, na tabela seguinte encontram-se os valores de Tg, que correspondem ao primeiro mínimo da curva derivada de DSC.



**Tabela 6:** Valores das Temperaturas de transição vítrea de todos os materiais.

<b>Materiais</b>	<b>Tg (°C)</b>
<b>DLN-SD</b>	-51,44
<b>W-Triton2</b>	-50,74
<b>W-Triton3</b>	-50,00
<b>F0,5-Triton2</b>	-50,32
<b>F1-Triton2</b>	-50,38
<b>F1,5-Triton2</b>	-50,51
<b>F0,5-Triton3</b>	-50,96
<b>F1-Triton3</b>	-50,85
<b>F1,5-Triton3</b>	-50,51
<b>FM1-Triton2</b>	-51,74

Tal como se esperava pela observação das curvas apresentadas na **Figura 14**, as temperaturas de transição vítrea dos materiais encontram-se compreendidas entre os -50,00 e os -51,74 °C, o que comprova a elevada flexibilidade dos materiais já mencionada na secção 3.1.1.

Relativamente às tendências analisadas para os métodos de caracterização anteriores, como o aumento da quantidade de tensioativo utilizado e o aumento da quantidade de fibras, no teste de DSC não se conseguem criticar, sendo que todas as Tg tomam valores muito próximos. Apenas se nota que os materiais cuja formulação contem Triton X100 e fibras de pasta crua branqueada possuem temperaturas de transição vítrea ligeiramente superiores ao material resultante da cura térmica da emulsão (DLN-SD) e ao FM1-Triton2 onde se usaram fibras micronizadas.

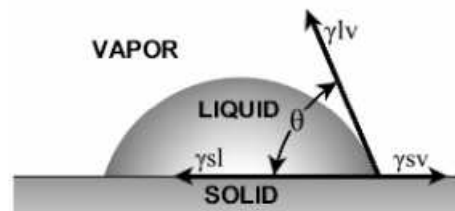
Os valores de Tg dos tipos de fibras usadas não se encontram aqui representados por apresentarem grande relevância para a discussão destes resultados, no entanto encontram-se no Anexo E.

### 3.1.6 Determinação de Ângulos de Contacto e Energias de Superfície

Os estofos de um automóvel são locais que estão constantemente em contacto com água, quer durante as chuvas, em consequência do próprio dia a dia da sociedade e até mesmo através da humidade do ar. De modo a avaliar a interação da água com os materiais desenvolvidos, realizaram-se medições de ângulos de contacto estáticos com água destilada. Calcularam-se também as energias de superfície ( $\gamma$ ) e as suas componentes polares ( $\gamma_S^P$ ) e dispersivas ( $\gamma_S^D$ ), a partir da medição dos ângulos de contacto estáticos com quatro líquidos de valores de tensão superficial conhecidas (água destilada, etilenoglicol, propilenoglicol e formamida).

A medição de ângulos de contacto entre gotas de água e a superfície de um material permite estudar a molhabilidade de um material. Se os ângulos forem inferiores a  $90^\circ$  diz-se que o material é molhável, o que remete para uma hidrofiliicidade do material; se os ângulos forem superiores a  $90^\circ$  diz-se que é não-molhável, o que acontece em superfícies hidrofóbicas. [29]

Os ângulos de contacto são medidos quando as três fases se encontram em equilíbrio. A fase sólida corresponde à superfície do material, a fase líquida à água (neste caso) e a gasosa ao ambiente. [30] A medição é feita como mostra a **Figura 15**.



**Figura 15:** Esquemática da medição de ângulos de contacto (Retirado de [32]).

No momento em que é são medidos os ângulos de contacto, as energias de superfície das fases sólida e líquida podem ser relacionadas através da equação de *Young*:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (3.1)$$

Onde:

$\gamma_S$  é a energia da superfície sólida;

$\gamma_{SL}$  corresponde à energia de superfície da interface sólido-líquido;

$\gamma_L$  Energia livre de superfície do líquido (parâmetro conhecido);

$\theta$  diz respeito ao ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente da gota formada pelo líquido.

A esquematização destes parâmetros pode também ser visualizada na **Figura 15**.

Para além da análise dos ângulos de contacto estáticos com água, pôde estudar-se o carácter hidrofílico ou hidrofóbico dos materiais através da determinação das energias de superfície e respetivas componentes. O método usado foi *Owens-Wendt-Rabel e Kaelble* onde a componente dispersiva da energia de superfície,  $\gamma_S^D$ , diz respeito ao somatório das forças intermoleculares de *dispersão de London* (dipolo induzido-dipolo induzido) presentes em moléculas apolares. A componente polar,  $\gamma_S^P$ , corresponde ao somatório das forças intermoleculares do tipo dipolo permanente- dipolo permanente, dipolo permanente- dipolo induzido e pontes de hidrogénio, que ocorrem na presença de moléculas polares. Sabendo que a molécula de água é polar, se os valores de  $\gamma_S^P$  forem superiores a  $\gamma_S^D$  as forças de adesão (ligação entre moléculas de materiais diferentes, neste caso, ligação entre as moléculas de água e a superfície dos materiais) sobrepõem-se às forças de coesão ( ligação entre moléculas do mesmo material, neste caso moléculas de água) o material possui um carácter hidrofílico. Se o contrário se verificar, o material possuirá carácter hidrofóbico. [29]

A determinação da energia de superfície dos compósitos foi então calculada com base na equação de *Young* apresentada anteriormente, onde  $\gamma_{SL}$  é determinada pela expressão de *Owens-Wendt-Rabel e Kaelble* [30]:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{0,5} - 2(\gamma_S^P \gamma_L^P)^{0,5} \quad (3.2)$$

Pela substituição da expressão 3.2 em 3.1 e rearranjo da mesma, obtém-se:

$$(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{0,5} + (\gamma_S^P \gamma_L^P)^{0,5} = 0,5\gamma_L(1 + \cos \theta) \quad (3.3)$$

Nesta última expressão encontramos duas incógnitas,  $\gamma_S^D$  e  $\gamma_S^P$ , todas as componentes referentes ao líquido usado são conhecidas e os ângulos de contacto pode ser medidos. Uma vez que é impossível resolver uma expressão com duas incógnitas, é necessário recorrer a um sistema de equações. Para isso utilizam-se pelo menos dois líquidos diferentes, com energias de superfície e componentes conhecidas e resolve-se o sistema de equações linear apresentado em baixo. Este resulta de um rearranjo e mudança de variáveis da expressão 3.3. [30]

$$x + ay = b(1 + \cos \theta_1) \quad (3.4)$$

$$x + cy = d(1 + \cos \theta_2) \quad (3.5)$$

Onde  $x = (\gamma_S^D)^{0,5}$ ,  $y = (\gamma_S^P)^{0,5}$ ,  $\theta_1$ : ângulo de contacto medido com líquido 1 e  $\theta_2$ : ângulo de contacto medido com líquido 2.

Na presente análise foram utilizados quatro líquidos: água destilada, etilenoglicol, propilenoglicol e formamida.

Conhecidas as componentes dispersivas e polares de um material, basta substituir os seus valores nas expressões 3.1 e 3.2, resolver um sistema com essas expressões e determinar a energia de superfície desse material. [30]

Na **Tabela 7**, encontram-se as médias dos ângulos de contacto para os quatros líquidos testados e as energias de superfície (incluindo as componentes dispersivas e polares) obtidas para todos os compósitos estudados.

Tabela 7: Valores dos ângulos de contacto, energias de superfície e correspondentes componentes dispersivas e polares para todos os materiais desenvolvidos.

Materiais	$\theta$ (Ângulos de contacto)						$\gamma_s$ (mN/m)	$\gamma_s^D$ (mN/m)	$\gamma_s^P$ (mN/m)
	Água	Etilenoglicol	Propilenoglicol	Formamida					
<b>DLN-SD</b>	84,4 ± 0,9	59,9 ± 0,9	49,6 ± 1,1	60,5 ± 0,9	28,53 ± 1,78	13,53 ± 1,08	15,00 ± 1,42		
<b>W-triton2</b>	67,5 ± 1,5	72,6 ± 1,5	56,3 ± 1,0	82,00 ± 1,0	24,52 ± 2,11	7,22 ± 0,92	17,31 ± 1,90		
<b>W-triton3</b>	63,6 ± 0,7	49,2 ± 1,2	41,7 ± 1,4	59,0 ± 1,0	39,14 ± 1,66	8,11 ± 0,7	31,03 ± 1,5		
<b>F0,5-triton2</b>	69,6 ± 1,1	54,2 ± 1,1	49,7 ± 1,3	59,6 ± 1,3	35,81 ± 2,19	7,58 ± 0,85	28,22 ± 2,02		
<b>F1-triton2</b>	60,0 ± 1,7	51,6 ± 1,0	48,2 ± 1,6	60,9 ± 1,2	45,06 ± 3,25	4,51 ± 0,82	40,54 ± 3,15		
<b>F1,5-triton2</b>	70,0 ± 1,7	54,4 ± 1,1	51,4 ± 1,6	71,4 ± 2,6	34,74 ± 3,09	7,60 ± 1,15	27,14 ± 2,87		
<b>F0,5-triton3</b>	48,4 ± 1,5	53,2 ± 1,1	38,8 ± 1,4	56,4 ± 0,5	46,76 ± 2,69	4,78 ± 0,72	41,99 ± 2,59		
<b>F1-triton3</b>	60,0 ± 1,7	51,6 ± 1,0	48,6 ± 1,3	60,9 ± 1,2	44,10 ± 3,31	4,73 ± 0,84	39,37 ± 3,20		
<b>F1,5-triton3</b>	59,9 ± 1,7	51,7 ± 0,8	48,1 ± 1,0	65,6 ± 1,8	44,05 ± 3,29	4,79 ± 0,81	39,26 ± 3,19		
<b>FMI-triton2</b>	61,8 ± 0,7	58,3 ± 0,7	53,7 ± 0,7	64,5 ± 1,2	36,26 ± 2,15	5,53 ± 0,64	30,73 ± 2,05		
<b>FMI0-triton2</b>	68,4 ± 1,1	62,0 ± 1,0	53,7 ± 0,7	70,4 ± 1,3	35,07 ± 2,00	5,08 ± 0,59	29,99 ± 1,91		

Começando pela análise dos ângulos de contacto com água, observa-se que todos os valores são inferiores a  $90^\circ$ , o que indica que os filmes desenvolvidos são molháveis pela água e apresentam hidrofiliicidade, isto é, apresentam afinidade com as moléculas de água. O mesmo também acontece para a componente polar,  $\gamma_S^P$  que se torna muito superior à  $\gamma_S^D$ , indicando um carácter hidrofílico também. É importante possuírem esta característica para a aplicação que se pretende dar aos filmes desenvolvidos, por estar diretamente ligada à respirabilidade dos materiais que por sua vez influenciam o conforto dos utilizadores dos automóveis. Pelos resultados do teste de absorção de água, já analisado na secção 3.1.3, foi possível verificar um carácter hidrofílico de todos os materiais.

O material DLN-SD é o que possui maior ângulo de contacto e, comparando-o com o W-Triton2 e W-Triton3 (filmes sem fibras), nota-se que à medida que se introduz maior quantidade de tensioativo, o valor do ângulo de contacto diminui significativamente, aumentando a hidrofiliicidade. Relativamente ao valor das energias de superfície,  $\gamma$ , não se consegue observar uma tendência.

Comparando materiais com a mesma percentagem de Triton X100, como é o caso de F0,5-Triton2, F1-Triton2 e F1,5-Triton2, observa-se que apresentam também valores de ângulos de contacto inferiores ao DLN-SD, contudo à medida que a quantidade de fibras introduzidas na formulação aumenta, não é possível notar nenhuma tendência nos ângulos de contacto com água, nem energias de superfície e correspondentes componentes. O mesmo se repete para os materiais cuja formulação contem 3% de Triton X100, como é o caso dos F0,5-Triton3, F1-Triton3 e F1,5-Triton3.

Confrontando materiais com a mesma percentagem de fibras, como é o caso de F0,5-Triton2 e F0,5-Triton3, F1-Triton2 e F1-Triton3 ou F1,5-triton2 e F1,5-triton3, os valores dos ângulos de contacto com água tomam valores superiores ou iguais para filmes com 2% de tensioativo, comprovando mais uma vez que o aumento da percentagem deste composto nas formulações diminui os ângulos de contacto e aumenta a componente polar destes filmes tornando-os mais hidrofílicos.

No que diz respeito ao uso de fibras micronizadas, FM1-Triton2 apresentou um valor de ângulos de contacto com água ligeiramente superior ao de F1-triton2, o que leva a concluir que a substituição das fibras de pasta crua branqueada por fibras micronizadas possa diminuir um pouco a afinidade com a água. O aumento da concentração de fibras micronizadas diminui

também esse valor, como se pode comprovar pela comparação dos resultados de F1-triton2 com FM10-Triton2.

Embora o carácter hidrofílico seja importante para o conforto no automóvel, materiais com elevada capacidade de absorção de água e muito hidrofílicos podem sofrer de instabilidade dimensional devido ao inchaço destes, pelo que é importante encontrar um equilíbrio entre estas duas componentes. A substituição das fibras de pasta de papel por fibras micronizadas pode ser a solução para encontrar esse equilíbrio.

Segundo a literatura, um revestimento polimérico irá aderir ao substrato quando a sua energia de superfície toma valor inferior ou igual à do substrato. [31] Tendo sido determinadas os valores as energias de superfície de todos os materiais, fazia sentido compará-los com o valor de  $\gamma$  do poliéster (substrato que se pretende usar). No entanto a aplicação no substrato irá ser feita no estado líquido e os valores de  $\gamma$  determinados são de filmes sólidos pelo que, mesmo que fosse cumprida essa condição não haveria garantias de que a formulação antes da cura aderisse ao substrato. Não sendo possível determinar ângulos de contacto entre duas superfícies líquidas no equipamento à disposição do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, testou-se, de forma rudimentar, a adesão da formulação F1-Triton2 no substrato apenas espalhando a mesma sobre a superfície do tecido e após a cura térmica efetuar a separação destes. Uma vez que não se conseguiu separar a camada polimérica do substrato pôde concluir-se que existiu adesão entre os dois.

### 3.1.7 Teste mecânico (Ensaio de Tração)

É importante testar as propriedades mecânicas de materiais que estão constantemente a serem esticados, enrugados ou arranhados de modo a conhecermos os seus limites e prevenir a danificação dos mesmos. No presente trabalho apenas foi realizados o Ensaio Tração onde é possível observar as deformações dos materiais à medida que são sujeitos a tensões na direção axial até à sua rutura. Todos os materiais foram sujeitos a este ensaio, no entanto não foi possível obter resultados. No decorrer dos ensaios foi necessário apertar constantemente a garra que agarrou as extremidades dos provetes para que este não saíssem, procedimento que influencia os resultados por se estar a aplicar uma tensão extra. Contudo os provetes acabavam sempre por sair da garra e nunca se deu a rutura dos materiais como se pode observar na sequência de acontecimentos apresentados na **Figura 16**. Nos materiais DLN-SD, W-Triton2 e W-Triton3, observava-se uma grande elongação (cerca de cerca de 6 cm para 30 cm) e após os material desprender da garra, o provete voltava a ter as suas dimensões iniciais, o que leva a concluir

que são materiais extremamente elásticos. Em todos os materiais com fibras (tanto com fibras de pasta de papel como com as micronizadas), atingiram-se elongações igualmente elevadas, contudo no momento em que o provete deixava de estar agarrado pela garra, apresentava várias estrias bem visíveis na direção axial e não atingia as suas dimensões iniciais. Apesar de não ser possível analisar resultados mais concretos acerca destes ensaios, os materiais onde existiam fibras de celulose na sua constituição aparentavam um comportamento mais plástico.



**Figura 16:** Sequência de fotografias tiradas durante um ensaio de tração ao material DLN-SD.





## 4. Conclusões

---

### 4.1 Conclusões gerais

O desenvolvimento de um material polimérico com uma componente verde que possa ser ou não aplicado sobre um substrato para aplicação em pele artificial, foi o principal objetivo da presente dissertação. A base deste material foi a emulsão de poliuretana IMPRANIL DLN-SD, à qual se tentou melhorar a sua performance aumentando a sua viscosidade pela adição de um tensoativo com propriedades espessantes e adicionando a componente verde - as fibras de celulose. Foram utilizadas dois tipos fibras, as fibras de pasta para papel crua branqueada e as fibras de celulose micronizadas. Pela realização de várias experiências, apenas foi possível introduzir uma percentagem mássica máxima de 1,5 % de fibras de pasta para papel nas formulações desenvolvidas. Já com as fibras micronizadas conseguiu atingir-se os 10 %, também em massa.

O procedimento experimental consistiu em duas etapas: a primeira onde se deu a mistura de todos os reagentes obtendo-se uma formulação branca, homogénea e viscosa; a segunda onde se deu o espalhamento da formulação sobre uma placa de vidro e se deu a cura térmica através do aumento gradual da temperatura. Foram testadas várias formulações e caracterizaram-se os filmes resultantes de cada uma. Nestas optou-se por estudar duas variáveis, a percentagem mássica de tensoativo (Triton X100) usado e a percentagem de fibras (de pasta de papel e micronizadas), de modo a identificar algumas tendências nas propriedades dos filmes.

Comprovou-se que o pré-polímero de poliuretana presente na emulsão IMPRANIL DLN-SD contém a tecnologia de grupos isocianatos bloqueados, uma vez que se trata de uma emulsão aquosa e este grupo têm elevada reatividade para reagir com grupos OH na água formando dióxido de carbono e grupo ureia. Pela análise de ATR-FTIR confirmou-se que houve a formação da poliuretana após a cura térmica, o que comprova que não ocorreu a reação entre grupos isocianatos e a molécula de água. O facto da poliuretana apenas se formar após a cura

térmica é também um aspeto que comprova a presença de grupos isocianatos bloqueados, sendo que o desbloqueio destes grupos se dá a temperaturas acima dos 100 °C. Para o caso da IMPRANIL DLN-SD elevou-se a temperatura gradualmente até aos 120 °C.

Da análise ATR-FTIR de todos os materiais produzidos antes e depois da cura térmica, comprovou-se a formação de poliuretana pelo desaparecimento dos grupos isocianatos e grupos hidroxilo e aparecimento dos grupos N-H e C=O mais evidente. Após a cura térmica observou-se que todos os materiais continham ainda grupos OH por reagir que podem pertencer aos grupos OH das fibras de celulose. Não sendo possível afirmar verdadeiramente que não existe reação entre as fibras de celulose e a poliuretana, pensa-se que estas apenas se encontram no *bulk* das formulações servindo apenas como um enchimento “verde” nas mesmas. A partir desta análise não se observou nenhuma tendência no que diz respeito ao aumento de concentração de Triton X100 e de fibras de celulose.

A capacidade de absorção de água de todos os filmes foi determinada a partir do teste onde se incubaram as amostras em água destilada durante quatro semanas. Os valores obtidos para a percentagem de absorção de água estão compreendidos entre os 30 e 45 %, valores bastante aceitáveis tendo em conta a duração deste teste. A razão pela qual se obtiveram estes resultados tem a ver com a composição da emulsão utilizada, isto é, uma “poliuretana poliéster alifática e aniónica” (segundo a folha informativa da IMPRANIL DLN-SD disponibilizada pela Bayer-**Anexo A**) tem grande afinidade para as moléculas de água que apresentam polaridade (contêm um polo positivo e outro negativo). Embora não se tenha observado tendências muito claras acerca do aumento da quantidade de tensioativo e aumento da percentagem de fibras utilizadas, uma análise mais detalhada observou que o aumento da percentagem de Triton X100 aumenta a capacidade de absorção de água nos materiais. Já o aumento da quantidade de fibras nos filmes diminui a sua percentagem de absorção de água. Pensa-se que estas observações sejam consequência de uma maior mobilidade das cadeias de poliuretana, provocada pela presença do surfactante, que crie mais “espaços vazios” entre estas e permita uma maior absorção de água. O facto de existirem zonas cristalinas nas fibras de celulose onde a penetração de água é impossível e estando estas em maior quantidade, a sua presença pode dificultar a absorção de água no interior da poliuretana diminuindo a sua capacidade de absorção.

Foi através da análise SEM que foram observadas as superfícies dos materiais DLN-SD; F1,5-Triton2 e FM10-Triton2. Todos eles possuem uma superfície lisa, homogénea, sem fissuras e sem poros. Os filmes F1,5-Triton2 e FM10-Triton2 apresentaram uma maior rugosidade, sendo que a maior observa-se para FM10-triton2, e não são visíveis fibras à superfície. Estas encontram-se envolvidas pela restante formulação. O facto de não serem

porosos pode influenciar a respirabilidade dos materiais quando aplicados à área automóvel, contudo os valores de capacidade de absorção de água obtidos mostram uma boa absorção de água.

A temperatura de degradação,  $T_D$ , de cada material foi determinada pela análise termogravimétrica (TGA). Todos os materiais possuem uma  $T_D$  superior a 320 °C, o que revela ser um valor aceitável para a aplicação a que se pretende inseri-los. O material que apresentou a temperatura de degradação mais elevada foi DLN-SD. Relativamente ao aumento de Triton X100 usado nas formulações, foi possível concluir que o uso deste faz diminuir a  $T_D$ . O mesmo se verificou quando se aumentou a quantidade de fibras de pasta de papel. A utilização de fibras micronizadas em vez de fibras de pasta permitiu aumentar a temperatura de degradação aproximando-a do DLN-SD. Pensa-se que por apresentarem menores dimensões, a estrutura da poliuretana fique menos danificada e a  $T_D$  se torne mais próxima deste filme.

O teste de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) permitiu determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de todos os materiais, uma propriedade importante no que diz respeito à flexibilidade dos materiais. Todos os filmes submetidos a esta análise possuem  $T_g$ 's compreendidas entre os -50,00 e -51,74 °C, que comprova a flexibilidade dos materiais, já observada pelo manuseamento dos mesmos. Notou-se que o uso e aumento de Triton X100 e fibras de pasta de papel nas suas formulações aumenta ligeiramente a  $T_g$  relativamente à do DLN-SD, um material formado apenas por cura térmica da emulsão isolada. Mais uma vez as  $T_g$ 's dos materiais onde foram usadas fibras micronizadas tomam valores próximos do DLN-SD.

O carácter hidrofílico e hidrofóbico dos materiais foi avaliado pela determinação e análise dos ângulos de contacto com água, energias de superfície e correspondentes componentes polares e dispersivas. Pela análise dos ângulos de contacto com água obtidos para os materiais, concluiu-se que todos tomam valores inferiores a 90° que permite afirmar que todos os filmes são molháveis. Também para todos os materiais observou-se que o valor da componente polar é sempre superior ao da componente dispersiva, o que permite afirmar o carácter hidrofílico de todos os materiais desenvolvidos. Tendo em mente que esta propriedade é importante na respirabilidade dos materiais, mais uma vez se comprovou que o material tem grande afinidade com a água. Considerando o filme DLN-SD como referência, notou-se que o uso e aumento de Triton X100 nas formulações diminui os ângulos de contacto com água e aumenta a componente polar, aumentando assim o carácter hidrofílico dos materiais. Do uso e aumento da concentração de fibras de pasta de papel nada foi possível concluir uma vez que não se observou nenhum tipo de tendência. Relativamente à substituição deste tipo de fibras

por fibras micronizadas reparou-se que os valores dos ângulos de contacto aumentavam e a componente polar diminuía. Deste modo, o uso de fibras micronizadas permite diminuir o carácter hidrofílico dos materiais, o que é bastante importante uma vez que a elevada absorção de água pode causar modificações na estabilidade dimensional dos materiais.

Não sendo possível avaliar a aderência das formulações ao substrato pela análise dos valores das energias de superfície de cada um, espalhou-se a formulação F1-Triton2 sobre um tecido de poliéster e após a cura térmica, tentou-se separar manualmente a camada polimérica do tecido. Tal separação não foi possível pelo que se pode assegurar que existe aderência entre as formulações e o substrato.

As propriedades mecânicas dos filmes produzidos apenas foram avaliadas pela realização de ensaios de tração. Tal como foi explicado na secção 3.1.7, não foi possível obter resultados neste teste, apenas se observou que os filmes sem fibras apresentam um comportamento mais elástico que os materiais onde foram introduzidas fibras, que apresentaram um comportamento mais plástico.

É difícil face a todos os resultados apresentados e falta de informação no que diz respeito a valores necessários para o uso em pele artificial destacar o material mais promissor uma vez que todos mostraram características muito semelhantes. Contudo tendo como base as observações feitas a cada material durante o seu manuseamento pode-se ressaltar o F1-Triton2 e FM10-Triton2. A formulação do F1-Triton2 é fácil de espalhar, contém fibras de pasta de papel crua branqueada sem qualquer aditivo. O filme após a reticulação é liso, homogéneo, brilhante, muito flexível e com boas propriedades mecânicas. No entanto a quantidade de fibras de celulose de pasta de papel usada é pequena e o filme cola-se entre si. Quanto à formulação FM10-Triton2 a percentagem de fibras micronizadas é de 10 %, um valor impossível de atingir com as fibras de pasta de papel e o filme resultante da sua cura térmica é homogéneo, tem um toque suave, não se cola entre si, é muito flexível e as suas propriedades mecânicas são também boas. Porém, devido à elevada consistência, pode apresentar bolhas (não tantas como F1,5-triton2, F1-Triton3 e F1,5-Triton3) e o tipo de fibras usado requer mais custos que as de pasta de papel.

## 4.2 Principais Contribuições

- Revisão Bibliográfica: A área dos revestimentos têxteis, mais precisamente das peles artificiais, é uma área ainda pouco falada, onde as empresas produtoras destes tipos de materiais patenteiam os seus materiais e não há informação

suficiente para o desenvolvimento de materiais deste tipo no contexto acadêmico. No Capítulo 1 desta dissertação é possível encontrar uma abordagem geral dos revestimentos, informações acerca das características da pele natural e pele sintética, os tipos de pele mais comercializadas para aplicação automóvel e ainda uma abordagem mais detalhada dos poliuretanos e o componente verde deste trabalho- as fibras de celulose.

- Desenvolvimento de materiais de base celulósica: Iniciou-se uma investigação de modo a criar aplicações para as fibras de celulose da pasta do papel, na área dos revestimentos têxteis. Neste trabalho incluíram-se dois tipos de fibras de celulose no seio de uma emulsão de poliuretana já comercializada para uso em revestimentos. Para além disso recorreu-se ao uso de um surfactante, Triton X100, para aumentar a viscosidade das formulações e facilitar o espalhamento pelo ao método *Knife or blade coatings*.
- Caracterização de filmes de poliuretana contendo fibras de celulose: Para além da caracterização de filmes obtidos por cura térmica da IMPRANIL DLN-SD, realizou-se uma caracterização preliminar a filmes com diferentes percentagens e tipos de fibras de celulose de modo a observar a sua influência nas propriedades da emulsão original.
- Desenvolvimento de materiais 100% verdes: Embora não se encontrem no corpo principal deste trabalho, foram testadas inúmeras formulações 100% verdes que se mostraram inadequadas para o uso em revestimento de pele artificial para aplicação automóvel, mas que podem servir como base de novas investigações para revestimentos em outras aplicações- **Anexo C**.

### 4.3 Propostas para Trabalho Futuro

Nesta dissertação tudo foi realizado de raiz, sem quaisquer artigos e testes de reprodutibilidade, no que diz respeito à utilização de fibras de celulose em revestimentos. Como tal, existe ainda algum trabalho a fazer para que se possa chegar a um material digno da sua utilização no mercado. Relativamente à abordagem I desenvolvida é necessário:

- Caracterização mais profunda dos materiais que contêm fibras de celulose e microfibras: Aos filmes produzidos neste trabalho apenas foi realizada uma análise preliminar. É necessário efetuar testes como testes de abrasão, teste à perfuração, à resistência ao rasgamento, avaliar de outro modo a aderência das formulações ao substrato e testes de inflamabilidade, de modo a perceber se o desempenho deste materiais de adequam a esta aplicação. Nesta etapa é também importante comparar esses resultados com os resultados de uma pele artificial já disponível no mercado.
  
- Otimização das formulações: Para além de ser importante estudar formas de aumentar a concentração de fibras de pasta de papel crua branqueada nas formulações, é também importante reduzir ou eliminar a tendência pegajosa dos materiais, combinando por exemplo as fibras de pasta de papel com as micronizadas (uma vez que estas reduzem essa tendência). A introdução de pigmentos é também importante num aspeto mais decorativo.
  
- Explorar outras aplicações para os materiais: Tentar aplicar os filmes desenvolvidos na área dos revestimentos, mas não necessariamente nas peles artificiais. Tendo em conta os bons resultados obtidos nos testes de caracterização este podem ser aplicados em peças como sapatilhas, roupa de desporto, ...

Embora não se tenham incluído as formulações desenvolvidas para a abordagem II no corpo desta dissertação, as formulações mais promissoras encontram-se no **Anexo C** e podem também servir como base de um trabalho futuro:

- Filme de acetato de celulose: Ainda que demasiado quebradiço foi possível desenvolver um filme 100 % verde, composto apenas por fibras micronizadas e acetato de celulose, no qual se pode adicionar aditivos como plastificantes com o intuito de tonar o filme mais flexível e poder ser aplicado em diferentes áreas.

- Filme de Etil celulose: O grande problema dos filmes desenvolvidos a partir da etil celulose é serem solúveis em etanol e acetona (solventes que se encontram presentes em muitos produtos de limpeza) e hidrofóbicos (pode impedir a respirabilidade do material), o que dificulta a sua aplicação em revestimentos do tipo pele artificial para área automóvel. Contudo, podem explorar-se outras áreas de aplicação uma vez que se tratam de filmes 100 % verdes e apresentam hidrofobicidade.





## Bibliografia:

- [1] *European Forest Sector Outlook Study*. United Nations Econ Comm Eur 2005:190–200. <http://www.unece.org/fileadmin/DAM/timber/publications/sp-20.pdf> (acedido 25 de Agosto de 2015).
- [2] Carr CM. *Chemistry of the Textiles Industry*. 1<sup>st</sup> Edit. Cambridge: Blackie Academic & Professional; 7: 210-234, 1995.
- [3] Sen AK. *Coated Principles and Applications*. 2<sup>nd</sup> Edi. Boca Raton, Florida: CRC Press; 1, 1-52, 2008.
- [4] Meiwowitz R. *Smart Textile Coatings and Laminates*. 1<sup>st</sup> Edit. Boca Raton, Boston, New York, Washington DC: CRC Press; 1-38, 2010.
- [5] Kinge AP, Landage SM, Wasif AI. *Nonwoven for Artificial Leather*. International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences; 2, 18–31, 2013.
- [6] Ltd BLTC. *Leather types*. All about leather.co.uk 2007. <http://www.all-about-leather.co.uk/what-is-leather/leather-types.htm> (acedido 20 de Junho de 2015).
- [7] Leathers Inc CC. *Leather Characteristics and Care*. CCLI sem data. <http://contractleathers.com/LeatherCharacteristicsAndCare.pdf> (acedido 20 de Junho de 2015).
- [8] Sudha TB, Thanikaivelan P, Aaron KP, Krishnaraj K, Chandrasekaran B. *Comfort, Chemical, Mechanical, and Structural Properties of Natural and Synthetic Leathers Used for Apparel*. Journal of Natural Fibers; 9, 37–50, 2012.
- [9] Perez L. *Couro artificial*. Quatro Rodas 2013. <http://quatorodas.abril.com.br/reportagens/servicos/couro-artificial-746887.shtml> (acedido 20 de Junho de 2015).
- [10] Park JW. *Transport and Mechanical Properties of Polyurethane Film Treated by Ultrasonic Energy*. Textile Research Journal; 75, 2005.
- [11] Admin. *Artificial Leather Fabric, Corfam, Koskin, Leatherette*. Textiles In Depth 2014. <http://www.textilesindepth.com/artificial-leather-fabric-corfam-koskin-leatherette/> (acedido 16 de Junho de 2015).
- [12] Weissler P. *New artificial leather gains increasing Toyota acceptance*. SAE International 2013. <http://articles.sae.org/11983/> (acedido 16 de Junho de 2015).
- [13] Kevin. *The difference between pvc leather and pu leather*. <http://www.pvc-leather.com/difference-pvc-pu/> (acedido 9 de Julho de 2015).
- [14] Chattopadhyay DK, Raju KVS. *Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications*. Progress in Polymer Science; 32, 2007.

- [15] Zhou X, Li Y, Fang C, Li S, Cheng Y, Lei W, et al. *Recent Advances in Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based Ink: A Review*. Journal of Materials Science & Technology; Vol. 31, 2015.
- [16] Sharmin E, Zafar F. *Polyurethane : An Introduction*. Polyurethane, (1) 1-14, 2012.
- [17] Howard GT. *Biodegradation of polyurethane: A review*. International Biodeterioration and Biodegradation; 49, 2002.
- [18] Guo YH, Li SC, Wang GS, Ma W, Huang Z. *Waterborne polyurethane/poly(n-butyl acrylate-styrene) hybrid emulsions: Particle formation, film properties, and application*. Progress in Organic Coatings. 74, 248–56, 2012.
- [19] EPA. *Basics of Green Chemistry*. United States Environmental Protection Agency 2015. <http://www2.epa.gov/green-chemistry/basics-green-chemistry> (acedido 11 de Julho de 2015).
- [20] Ferreira P. *Estudos de pastas kraft de eucalyptus globulus: características estruturais e aptidão papeleira*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2000.
- [21] Carvalho M. *Características químicas de pastas kraft de eucalyptus globulus*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 1999.
- [22] Smith BC. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2<sup>nd</sup> Edit. Boca Ranton: CRC Press; 1: 1-16, 2: 19-39, 2011.
- [23] Kazmiruk V. *Scanning Electron Microscopy*. 1<sup>st</sup> Edti. Rijeka, Croatia: InTech; 2: 17-29, 2012.
- [24] T. Hatakeyama. *Thermal Analysis — Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Vol. 51. 2<sup>nd</sup>. England: Wiley; 5, 1999.
- [25] Davis JR. *Tensile Testing*. 2<sup>nd</sup> Edit. ASM International; 1, 2004.
- [26] Almeida T. *Avaliação da Estabilidade de Emulsões Concentradas em Bebidas*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [27] Siracusa V. *Food Packaging Permeability Behaviour: A Report*. International Journal of Polymer Science, 2012.
- [28] Cowie J. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. 2<sup>nd</sup> Edit. London: Chapman & Hall; 1: 11-17, 1991.
- [29] Bracco G. *Surface Science Techniques*. 1st Edit. London: Springer; 1: 3-7, 2013.
- [30] Żenkiewicz M. *Methods for the calculation of surface free energy of solids*. J Achiev Mater Manuf Eng; 24, 137–45, 2007.

- 
- [31] Sellers T, Pizzi A, Mittal K. *Handbook of Adhesion Technology*. 1<sup>st</sup> Edit. Berlin: Springer; 3: 53-65, 2011.
- [32] Alves P, Kaiser JP, Haack J, Salk N, Bruinink A, De Sousa HC, et al. *Surface modification of thermoplastic polyurethane in order to enhance reactivity and avoid cell adhesion*. *Colloid Polym Sci*; Vol 287, 1469–74, 2009.



# Anexos

## Anexo A- Folhas informativas da IMPRANIL DLN-SD e Triton X100

- IMPRANIL DLN-SD



Bayer MaterialScience

Product Information

### IMPRANIL® DLN-SD Polyurethane Dispersion

#### Description

Impranal DLN-SD is an anionic aliphatic polyester polyurethane dispersion in water. Form supplied is a white, low viscosity dispersion in water with a solids content of approximately 40%.

#### Application

Impranal DLN-SD is suitable for the formulation of textile coatings for use in outerwear, bags, luggage, fashion shoe uppers and shoe lining. As with any product, use of Impranal DLN-SD in a given application must be tested (including but not limited to field testing) in advance by the user to determine suitability.

#### Product Specifications

Property	Value
Non-volatile content, % (1.1g/1h/125°C)	40 ± 1
pH	6.5 ± 1.5
Flow time @ 23°C, sec. (4 mm cup)	± 70

#### Typical Properties\*

Property	Value
Density @ 23°C, g/cm <sup>3</sup>	1.1

#### Typical Film Properties<sup>1</sup>

Property	Value
Microhardness*, Shore A	62
100% Modulus, MPa	2
Tensile Strength, MPa	35
After 14 days hydrolysis	3
Elongation at break, %	1,500
After 14 days hydrolysis	600
Lightfastness	7
Volume Swelling, % (2 hours at room temperature)	
Acetone	240
Butanone	380
Ethanol	70
Ethyl Acetate	220
Volume Swelling, % (16 hours at room temperature)	
Water	20
Melting Range, °C (uncrosslinked)	175 - 200

The data provided above are average values measured in approx. 0.1 mm transparent films of Impranal DLN-SD, thickened with 2.0% Borch® Gel ALA.

**Storage**

Impranal DLN-SD must be stored in original sealed and protected against freezing, heat and foreign material. Impranal DLN-SD should be stored at temperatures between 5°C - 30°C. This product cannot be used if it has been frozen. The containers must be well closed to prevent evaporation of water which may result in the formation of a non-redispersible film. Brief heating to a maximum of 50°C has no adverse effect on product properties. The shelf life is six months from date of receipt.

**Health and Safety Information**

Appropriate literature has been assembled which provides information pertaining to the health and safety concerns that must be observed when handling Impranal DLN-SD. Before working with any product mentioned in this publication, you must read and become familiar with available information concerning its risks, proper use, and handling. This cannot be overemphasized. Information is available in several forms such as material safety data sheets and product labels. For further information contact your Bayer MaterialScience representative or the Product Safety and Regulatory Affairs Department in Pittsburgh, PA.

- Triton X100

**Sigma Product Information Sheet****TRITON X-100™**

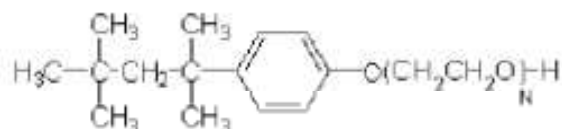
**SIGMA PRODUCT NUMBER:** X-100 (Laboratory Grade)  
(Note: Triton X-100 is supplied by Sigma Chemical)

**CAS NUMBER:** 9002-93-1

**NAMES:** X-100; Triton X-100; octylphenol ethylene oxide condensate; Octoxynol-9; t-octylphenoxypolyethoxyethanol. Triton X-100 was a registered trademark formerly owned by Rohm and Haas Co., but now owned by Union Carbide.

**GENERAL INFORMATION:**

X-100 is a nonionic detergent, 100% active ingredient, which is often used in biochemical applications to solubilize proteins. Triton X-100 has no antimicrobial properties. It is considered a comparatively mild detergent, non-denaturing, and is reported in numerous references as a routinely added reagent. It does absorb in the ultraviolet region of the spectrum, however, so can interfere with protein quantitation. A number of polymeric resins have been used to remove X-100 from solution, including Amberlite hydrophobic XAD resins and Rezorian A161 cartridges. The "X" series of Triton detergents are produced from octylphenol polymerized with ethylene oxide. The number ("100") relates only indirectly to the number of ethylene oxide units in the structure. X-100 has an "average of 9.5" ethylene oxide units per molecule, with an average molecular weight of 625. In addition, lower and higher mole adducts will be present in lesser amounts, varying slightly within supplier's standard manufacturing conditions. No antioxidants are added by Sigma or the manufacturer, but commercial preparations of Triton X-100 have been found to contain peroxides up to 0.22% hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) equivalents. These impurities may interfere with biological reactions. Sigma offers X-100-PC and X-100R-PC as biological grade alternatives.

**STRUCTURE:**

N = approx. 9.5

Triton X-100™ has a structure very similar to those of Igepal CA-630 [Sigma I3021] and of Nonidet P-40 (no longer commercially available), and the names are sometimes reported as synonyms. However, Triton X-100 is slightly more hydrophilic than Igepal CA-630; these two detergents are NOT considered to be functionally interchangeable in most applications.

**PHYSICAL PROPERTIES:**

Triton X-100™ is a very stable material, assumed to be stable for years if stored sealed. It is a clear to slightly hazy, colorless to light yellow liquid (color by APHA = 100).

1. Specific gravity: 1.065 at 25°C (Approx. 1.07 g/mL)
2. Approximate molecular weight = 625, giving effective molarity = 1.7 M for the neat liquid.
3. UV absorption: lambda max = 275 nm and 283 nm in methanol
4. Viscosity (Brookfield): 240 cps at 25°C
5. pH (5% aqueous solution): 6.0 to 8.0
6. Critical micelle concentration (CMC): 0.22 to 0.24 mM

**SOLUBILITY / STABILITY:**

Triton X-100 is soluble in all proportions at 25°C in water, benzene, toluene, xylene, trichloroethylene, ethylene glycol, ethyl ether, ethanol, isopropanol, and ethylene dichloride. Sigma assays dissolves 1 mL X-100 in 10 mL water to give a clear to slightly hazy solution, from clear to slightly yellow in appearance. Solutions are stable to autoclaving. At certain concentrations the solutions may be cloudy but dispersible above the cloud point; they should clear with stirring upon cooling. However, any ethylene oxide polymer can form trace peroxides on exposure to oxygen. These impurities may interfere with biological reactions. Sigma offers X-100-PC and X-100R-PC as biological grade alternatives.

**SPECIFIC USAGE NOTES:**

For lysing cells, typically about 0.1% X-100 solution in water will be sufficient, and even up to 0.5% concentrations will usually not harm most enzymes being isolated. Many enzymes remain active in the presence of X-100; for example, a commonly used protease, Proteinase K, remains active in 1% (w/w) solutions of X-100.

## **Anexo B- Formulações testadas para aumento da viscosidade da emulsão IMPRANIL DLN-SD**

- Hidroxipropilcelulose: Tendo em conta que é um composto muito utilizado como espessante, é considerado um composto verde e é solúvel em água, testou-se a introdução do mesmo no seio da formulação IMPRANIL DLN-SD com 1% de fibras de celulose de pasta de papel crua branqueada. A formulação e respetivo protocolo testado encontra-se apresentado e descrito em baixo.

A 10 mL da IMPRANIL DLN-SD adicionaram-se 0,1 g de fibras de celulose de pasta de papel secas e moídas por moinho de café. Agitou-se a mistura até não se observarem aglomerados e fibras. Adicionaram-se 0,25 g de hidroxipropilcelulose à mistura e agitou-se até à completa dissolução deste composto. Após a completa dissolução a formulação apresentava consistência de gel com bastantes bolhas. De forma a eliminar grande parte das mesmas levou-se a formulação a um banho de ultrassons durante 30 minutos. Finalmente revestiu-se uma placa



de vidro com a mistura e levou-se à estufa previamente aquecida a 40 °C. A cura do material foi feita pelo aumento gradual da temperatura de forma já descrita na secção 1.7.

Observações:

- Filme resultante continha imensas bolhas de dimensões muito pequenas, era muito pegajoso e não apresentou homogeneidade;
  - Ao ser puxado/esticado manualmente nota-se a formação de vários rasgamentos e acabava por partir com facilidade.
- Pluronic: Surfactante similar ao Triton X100.

O procedimento experimental testado foi o mesmo que o descrito na secção 1.7, apenas se utilizou Pluronic em vez de Triton X100. A concentração mássica usada foi de 2 % em relação à massa da emulsão.

Observações:

- Não se notou um aumento da viscosidade da emulsão, o principal objetivo deste teste.
- Polimerização de ácido acrílico “in situ”: A motivação para esta polimerização foi o facto dos polímeros acrílicos serem muito usados em revestimentos e possuem elevado peso molecular. Desta forma tentou-se conjugar o facto de por ter elevada massa molecular poder ser usado como espessante e ao mesmo tempo conferir características acrílicas aos filmes de poliuretano.

A 10 mL da IMPRANIL DLN-SD adicionaram-se 0,1 g de fibras de celulose de pasta de papel bem secas e moídas por um moinho de café. Agitou-se a mistura até ao se observarem aglomerados de fibras e a mistura apresentar aspeto homogéneo. Introduziu-se 1 mL de ácido acrílico, 5 mg de persulfato de potássio<sup>7</sup> (de fórmula química Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) e 0,3 g de metilenobisacrilamida<sup>8</sup> e submeteu-se de novo a agitação até se obter aspeto homogéneo.

<sup>7</sup> Persulfato de Potássio: Funciona como iniciador térmico da polimerização do ácido acrílico.

<sup>8</sup> Metilenobisacrilamida: Funciona como agente reticulante do ácido acrílico.

Finalmente, de modo a acelerar a polimerização, adicionou-se (sob agitação) 0,1 mL de TEMED<sup>9</sup>.

No momento em que a pequena quantidade de TEMED entrou em contacto com a mistura, formou uma película branca de poli(ácido acrílico) à superfície da mistura. De qualquer forma levou-se este preparado para cura térmica do modo descrito na secção 1.7.

Observações:

- O filme resultante não apresentou homogeneidade, sendo perfeitamente visível a diferença entre o poli (ácido acrílico) e a poliuretana.

Este procedimento experimental foi repetido novamente reduzindo a quantidade de TEMED adicionado e aumentando a agitação no momento em que foi adicionado, contudo o filme resultante mostrou-se sempre heterogéneo.

## Anexo C- Formulações Verdes

Foram testadas inúmeras formulações, mas de todas elas destacaram-se duas que apresentaram maior potencial.

- Formulação de base etilcelulose: A Etilcelulose é um composto derivado da celulose que é muito usado na área alimentar como emulsionante. Não é solúvel em água, apenas em etanol, cetonas e outros solventes orgânicos.

Preparou-se uma suspensão de 10 mL de etanol comercial com 0,5 % (em massa) de fibras de celulose de pasta de papel. A dispersão das fibras no etanol foi feita através da ajuda de uma varinha mágica de cozinha.

A essa suspensão foram adicionadas 0,2 g de PEG 600<sup>10</sup>, 2 mL de IPDI e 0,91 g de Etilcelulose, sobre agitação magnética e à temperatura ambiente de forma a obter uma mistura com textura de um gel mais fluido. Para eliminar quaisquer bolhas que se formaram durante a agitação levou-se esta mistura a um banho de ultrassons durante 15 minutos. Verteu-se a

<sup>9</sup> TEMED: Tetrametiletlenodiamina, catalisador da reação.

<sup>10</sup> PEG 600: Polietilenoglicol com peso molecular de 600 g/mol.

mistura para uma placa de petri de 6 cm de diâmetro e levou-se à estufa previamente aquecida a 50 °C. Permaneceu na estufa aproximadamente 1:30 horas.

Observações:

- Devido à evaporação do solvente (processo *Casting*) formou-se um filme quase transparente e brilhante onde se pode observar nitidamente uma boa dispersão das fibras de celulose;
  - Apresentou boa flexibilidade, mostrou-se resistente quando puxado/esticado manualmente;
  - Em contacto com etanol e acetona dissolveu-se completamente, razão pela qual não foi incluído no corpo deste trabalho;
  - O filme é insolúvel em água e parcialmente hidrofóbico, pelo que pode ser aplicado em revestimentos que não estejam em contacto com solventes orgânicos.
- Formulação de base Acetato de Celulose: É também um derivado da celulose muito aplicado na área do fabrico de vestuário e na produção de filtros.

A 10 mL de acetona comercial adicionaram-se 0,5 g de fibras micronizadas, 0,1 g de acetato de celulose e 0,1 mL de IPDI. Submeteu-se esta mistura a agitação magnética até obter uma suspensão com aspeto leitoso. Verteu-se esta suspensão líquida para uma caixa de Petri de 4 cm de diâmetro e levou-se à estufa a 50 °C, até se dar a completa evaporação do solvente. Permaneceu na estufa aproximadamente 1:30 horas.

Observações:

- Obteve-se um filme branco, com aspeto baço e quebradiço;
- Não foram efetuados quaisquer testes de caracterização, mas pensa-se que a adição de um plastificante possa melhorar as propriedades do material tornando-o apto para outro tipo de aplicações que não a pele artificial.

## Anexo D- Cálculos realizados para desenvolvimento das formulações

Nesta secção serão demonstrados os cálculos necessários para conhecer as quantidades de reagentes a usar em 20 mL de emulsão IMPRANIL DLN-SD para preparar o material F1-Triton2.

Considerando como base 20 mL de IMPRANIL DLN-SD foi necessário determinar a sua densidade. Pela pesagem de três amostras, de 1 mL cada, da mesma emulsão e pela aplicação da expressão:  $d = \frac{m}{V}$  foi possível calcular três valores de massa volúmica. O valor de usado para os cálculos foi a média dos três valores anteriores.

Sabendo então que  $d_{IMPRANIL\ DLN-SD} = 0,91\ g/mL$  e tendo como base os 20 mL determinou-se a massa de emulsão total:

$$m_{IMPRANIL\ DLN-SD} = 0,91 \times 20 = 18,26\ g$$

O material F1-Triton2 contém 1 % de fibras de celulose de pasta de papel e 2 % de Triton X100. Ambas as percentagens são mássicas e são relativas à quantidade total de emulsão utilizada.

$$m_{fibras\ de\ celulose} = 18,26 \times 0,01 = 0,18\ g\ de\ fibras\ de\ celulose$$

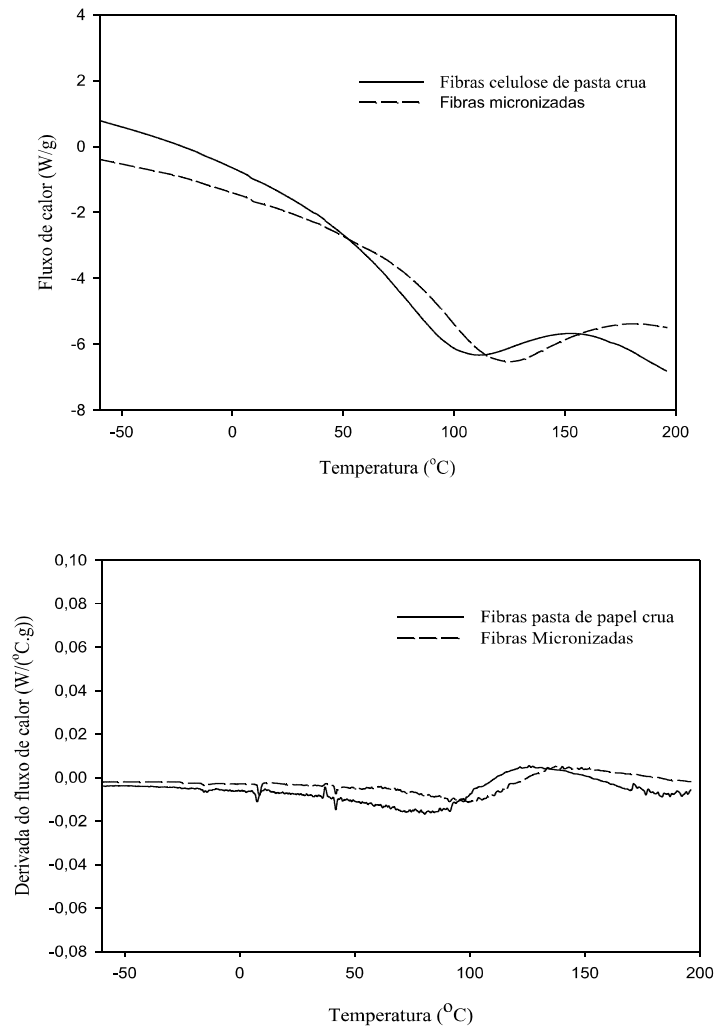
$$m_{Triton\ X100} = 18,26 \times 0,02 = 0,37\ g\ de\ Triton\ X100$$

Conhecendo a densidade do tensioativo através da folha informativa já apresentada no Anexo A:  $d_{Triton\ X100} = 1,07\ g/mL$  foi possível determinar o volume de Triton X100 a adicionar à emulsão a partir de:

$$V_{Triton\ X100} = \frac{0,37}{1,07} = 0,34\ mL$$

As formulações dos restantes materiais foram realizadas da mesma forma.

## Anexo E- Curvas DSC para os dois tipos de fibras



**Figura E.1:** Curva DSC das fibras de celulose e respetiva legenda (gráfico em cima); Derivada da curva de DSC para as mesmas fibras (gráfico em baixo).

Como se pode observar na figura anterior, nada se pode concluir acerca da temperatura de transição vítrea das fibras de celulose.