Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo da Estabilidade de Revestimentos com Polímeros Fluorados em Moldes de Espumas de Poliuretano

Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Leandro André Dias de Figueiredo

FLUPOL

Flupol

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientadores na FEUP: **Prof. Fernão D. Magalhães e Profª Margarida Bastos**

Orientador na empresa: **Engº José Bandeira**

Julho de 2008

Agradecimentos

Embora uma dissertação seja, pela sua finalidade académica, um trabalho individual, há contributos de natureza tão diversa que não podem nem devem deixar de ser realçados. Como tal, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

Aos Professores, Margarida Bastos e Fernão D. Magalhães, meus orientadores, pela enorme disponibilidade que sempre demonstraram, pelo seu apoio nas diversas dificuldades que tive de superar e pela orientação ao longo deste projecto. A eles o meu muito obrigado.

Ao Engenheiro José Bandeira, meu orientador na empresa Flupol, por todo o apoio no decorrer do projecto e por todo o respeito com que sempre me tratou fazendo com que a minha interacção com a empresa estivesse sempre o mais facilitada possível.

Ao Sr. Rui Gomes, director de Produção da Flupol, pela facilidade que me proporcionou em aceder ao material necessário à realização do Projecto e pela abertura à prestação de esclarecimentos de questões técnicas.

Ao Grupo Copo, nomeadamente aos Engenheiros Arturo González e Alejandro Plaza, por tão bem me terem recebido sempre que me tive que dirigir à empresa, pela cedência de matérias-primas e de material fundamentais para o decorrer do projecto e pela enorme disponibilidade no esclarecimento de dúvidas relacionadas com o processo utilizado na empresa.

À Professora Luísa Carvalho pelos esclarecimentos prestados em matéria de determinação de ângulos de contacto, técnica de elevada importância para realização do projecto.

Ao Engenheiro Rui Cruz por todos os esclarecimentos prestados em matéria de espectroscopia de infravermelho, técnica bastante utilizada ao longo de todo o projecto.

Ao Engenheiro Filipe Silva pelo acolhimento no laboratório onde trabalhei, por todo o apoio e disponibilidade demonstradas, muito importantes na fase inicial deste projecto, e acima de tudo pela sua amizade.

Aos meus pais e irmã que sempre me transmitiram coragem e toda a sua confiança para continuar. Sem eles não teria conseguido, por isso, para eles, aqui fica um agradecimento especial.

Resumo

Os fluoropolímeros são materiais que se destacam pela sua elevada resistência química, térmica e mecânica bem como pelas suas propriedades de anti-aderência. Estes polímeros possuem diversas aplicações, sendo a área dos revestimentos, uma das mais importantes. Apesar das suas excelentes características, a utilização destes materiais como revestimento dos moldes de espumas de poliuretano tem revelado alguns problemas, nomeadamente uma nítida perda das suas propriedades anti-aderentes. Assim, o objectivo deste trabalho era o de identificar e compreender as problemáticas que contribuem para o fenómeno em causa.

Ao longo do trabalho foram implementadas técnicas de caracterização química, física e morfológica. Para tal, recorreu-se à espectroscopia de infravermelho baseada na transformada de Fourier (FTIR), à determinação da tensão superficial de sólidos através da medição de ângulos de contacto e à microscopia electrónica de varrimento (SEM).

Numa fase inicial foi feita a caracterização química de três tipos distintos de revestimentos e dos reagentes utilizados na produção de espumas de poliuretano. Após esta fase foi estudada a influência individual dos reagentes em cada revestimento, em condições previamente definidas de tempo de contacto e temperatura. De seguida, avaliou-se o índice de inchamento provocado pelos reagentes nos revestimentos. Por fim, testaram-se os revestimentos na produção de espumas de poliuretano, em molde aberto e molde pressurizado. Os filmes aqui utilizados foram posteriormente caracterizados pelas técnicas acima descritas.

O trabalho realizado permitiu concluir que o contacto individual dos reagentes com os revestimentos, não produz alterações químicas. O mesmo se verificou após a simulação da produção de espumas de poliuretano nas duas condições estudadas. Pelos ensaios de microscopia electrónica concluiu-se que os revestimentos estudados nos ensaios de contacto e na simulação de espumas apresentam contaminação, especialmente ao nível dos interstícios, o que leva à descaracterização do polímero. Por outro lado, a medição dos ângulos de contacto revela que, individualmente, cada reagente provoca uma redução nas propriedades anti-aderentes do filme e que essas mesmas propriedades vão diminuindo com o número de espumas produzidas.

Palavras-chave: Fluoropolímeros; Poliuretano; FTIR; Ângulos de contacto; SEM.

Abstract

As a material, fluoropolymers have an increased chemical, thermal and mechanical resistance and also anti-stick properties. These polymers have diverse end-use applications, in which the area of coatings is one of the most important.
Despite their excellent features, the use of these materials as a coating for moulds of polyurethane foams has revealed some problems, in particular a clear loss of their anti-stick properties. Thus, the aim of this work was to identify and understand the issues that contribute for the phenomenon in question.

Throughout the work it has been implemented techniques of chemical, physical and morphological characterization. For this, we used the infrared spectroscopy based on Fourier transform (FTIR), the determining of the solids surface tension through the measurement of contact angles and finally the scanning electron microscopy (SEM).

Initially it was made the chemical characterization of three distinct types of coatings and of the reagents used in the production of polyurethane foams. After this phase we studied the individual influence of the reagents in each coating in conditions previously set of contact time and temperature. After this, it was evaluated the degree of swelling caused by the reagents in the coatings. Finally, we tested the coatings in the production of polyurethane foams in two types of moulds: open and pressurized. The films used here were subsequently characterized by the above mentioned techniques.

This work allowed us to conclude that the individual contact of the reagents and the coatings didn´t produce chemical changes. The same is verified after the simulation of the production of polyurethane foams in the studied conditions. By the tests of scanning electron microscopy it has been concluded that the studied coatings used in the contact tests and in simulation of foams exhibit contamination, especially in the level of interstitial area, which leads to adulteration of polymer. On the other hand, the measurement of the contact angle reveals that, individually each reagent leads to a decrease in the anti-stick properties of the film and that those properties are continuously decreasing with the number of foams produced.

Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto 1

1.2 Contributos do Trabalho 3

1.3 Organização da Tese 4

2 Estado da Arte 6

3 Descrição Técnica 8

3.1 Processos de produção de fluoropolímeros 8

3.2 Princípios da tecnologia de revestimento 8

3.3 Produção de espumas de poliuretano 10

3.4 Caracterização Físico-Química e Morfológica 12

3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR 12

3.4.2 Microscopia Electrónica de Varrimento – SEM 14

3.4.3 Medição de ângulos de contacto 16

4 Discussão de resultados 19

4.1 Caracterização dos revestimentos fluorados e dos reagentes das espumas de poliuretano 19

4.2 Análise do efeito de contacto com os reagentes 24

4.3 Medição do índice de inchamento 37

4.4 Simulação da produção de espumas em molde aberto 39

4.5 Simulação da produção de espumas em molde fechado 41

5 Conclusões 47

6 Avaliação do trabalho realizado 48

6.1 Objectivos Realizados 48

6.2 Limitações e Trabalho Futuro 49

6.3 Apreciação final 49

Anexo 1 Espectros das amostras de PTFE e PFA_B 53

Anexo 2 Estudos de Limpeza dos Filmes de Revestimento Fluorado 54

Anexo 3 Espectros dos Ensaios de Contacto 57

Anexo 4 Espectros dos Revestimentos Utilizados nos Moldes de Espumas..... 61

Anexo 5 Ângulos de Contacto..... 62

Anexo 6 Tensão Superficial – exemplo de cálculo 64

Anexo 7 Espectros de raios-X e análise semi-quantitativa. 67

A7.1 PFA_A 67

A7.2 PFA_A mergulhado em Polioléter..... 69

A7.3 PFA_A mergulhado em MDI..... 71

A7.4 PFA_A submetido a 10 ensaios de espumas em molde fechado..... 73

A7.4 PFA_A submetido a 20 ensaios de espumas em molde fechado..... 75

Notação e Glossário

n	número de medições	
$t_{contacto}$	tempo de contacto	min
t_{cura}	tempo de cura	min
W_a	trabalho de adesão	mN/m
$W_a^{\ d}$	componente dispersiva do trabalho de adesão	mN/m
$W_a^{\ p}$	componente polar do trabalho de adesão	mN/m
W_c	trabalho de coesão	mN/m

Letras gregas

γ_L	tensão superficial do líquido	mN/m
$\gamma_L^{\ d}$	tensão superficial dispersiva do líquido	mN/m
$\gamma_L^{\ p}$	tensão superficial polar do líquido	mN/m
γ_{LV}	tensão interfacial líquido-vapor	mN/m
γ_S	tensão superficial do sólido	mN/m
$\gamma_S^{\ d}$	tensão superficial dispersiva do sólido	mN/m
$\gamma_S^{\ p}$	tensão superficial polar do sólido	mN/m
γ_{SL}	tensão interfacial sólido-líquido	mN/m
γ_{SV}	tensão interfacial sólido-vapor	mN/m
θ	ângulo de contacto	rad

Lista de Siglas

ATR	attenuated total reflectance - (reflectância total atenuada)
ECTFE	poly(ethylene chlorotrifluoroethylene) – (poli(etileno clorotrifluoroetileno))
FEP	fluorinated ethylene propylene - (poli(etileno propileno fluorado))
FTIR	fourier transform infrared spectroscopy – (espectroscopia de infravermelho baseada na transformada de Fourier)
HFP	hexafluoropropileno
MDI	4,4´- difenilmetano diisocianato
PFA	perfluoroalcoxietileno
PFA_A	perfluoroalcoxietileno de marca A
PFA_B	perfluoroalcoxietileno de marca B
PPVE	perfluoro(propilvinil) éter
PTFE	politetrafluoroetileno
PVDF	polyvinylidene fluoride – (poli(fluoreto de vinilideno))
SEM	scanning electron microscope – (microscopia electrónica de varrimento)
TFE	tetrafluoroetileno
VF	vinyl fluoride – (fluoreto de vinilo)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Os fluoropolímeros, tal como todas as grandes descobertas, surgiram de um acidente fortuito no laboratório da DuPont em 1938. O seu criador foi Roy Plunkett, que estava a tentar produzir novos gases de refrigeração a partir do tetrafluoroetileno (TFE). Contudo, numa manhã, quando abriu a válvula de um cilindro contendo TFE, verificou que não havia saída de gás. Depois de se ter certificado que não havia nenhum problema com a válvula em causa, abriu o cilindro, tendo descoberto a primeira amostra de politetrafluoroetileno (PTFE), um material de propriedades extraordinárias (Carlson e Schmiegel, 2005).

No que diz respeito ao principal método de produção dos fluoropolímeros temos a polimerização via radicais livres. Como grupo, estes materiais são caracterizados pelo facto de serem quimicamente inertes, baixo coeficiente de fricção, propriedades anti-aderentes e elevada resistência perante condições ambientais adversas. Estas propriedades resultam da forte ligação entre carbono e flúor e também do tamanho destes átomos, que permite um maior empacotamento das cadeias moleculares.

À cabeça dos fluoropolímeros temos o politetrafluoroetileno (PTFE), mas podemos também destacar outros membros não menos importantes como o poli(etileno propileno fluorado) (FEP), perfluoroalcoxietileno (PFA), poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poli(etileno clorotrifluoroetileno) (ECTFE), entre outros. A nível de aplicações pode-se dizer que os fluoropolímeros permitem dar respostas que nenhum outro material consegue alcançar. Como tal, são também designados por polímeros de elevado desempenho, utilizados em diversas indústrias (Scheirs, 2001):

- Automóvel – O-rings, juntas, veios;
- Química – Revestimentos em equipamentos, como por exemplo permutadores, bombas, tubagens;
- Eléctrica/Electrónica – isolamentos eléctricos, semicondutores;
- Engenharia – tubagens, componentes de válvulas e bombas, rolamentos;
- Doméstico – Anti-aderentes para cozinhar.

O poliuretano, por sua vez, representa um grupo extenso de polímeros com diferentes composições às quais correspondem vários tipos de propriedades. Este polímero tem como princípio básico uma reacção de policondensação entre um (poli)isocianato, tipicamente com um (poli)álcool. As principais aplicações deste polímero passam pelos revestimentos, espumas e elastómeros.

No caso das espumas de poliuretano, o processo de produção é levado a cabo através de um único passo, no qual todos os componentes são misturados directamente, com a adição simultânea de auxiliares como catalisadores, estabilizadores e agentes de reforço.

A Flupol é uma empresa com especialização na aplicação de revestimentos anti-aderentes, auto-lubrificantes e anti-corrosão sobre a superfície de peças construídas em metal, cerâmica, vidro e materiais sintéticos e naturais. As principais áreas de actuação são a indústria alimentar e automóvel.

Um dos seus principais objectivos está relacionado com a resolução dos mais diversos problemas de aderência, corrosão e lubrificação, frequentes nos diversos processos industriais. O sucesso deste objectivo tem como chave uma estreita colaboração que a empresa estabelece com os seus clientes e fornecedores. Foi com base neste diálogo que surgiu este projecto.

O grupo Copo, empresa situada em Espanha, produz espumas de poliuretano para assentos de automóveis. De acordo com as propriedades e a finalidade das espumas distinguem-se três processos, os quais se realizam a três temperaturas diferentes: ambiente, 60ºC e 160ºC. Um dos problemas do processo, está associado às enormes quantidades de desmoldante utilizado, cuja função é a de evitar que as espumas se agarrem ao molde mantendo estas as suas propriedades. As quantidades excessivas de desmoldante utilizado trazem bastantes problemas ao processo, uma vez que implicam paragens na produção para limpeza do equipamento. Por outro lado, são acrescidos custos relacionados com o tratamento dos efluentes resultantes da limpeza dos equipamentos.

Assim, o objectivo do Grupo Copo passa pela redução da quantidade de desmoldante utilizado, recorrendo para isso à aplicação de um revestimento de polímero fluorado nos moldes de produção de espumas.

Num passado recente, foi testada uma solução que combinava a utilização de desmoldante com revestimentos anti-aderentes nos moldes. No entanto, não foram alcançados os resultados idealizados, surgindo mesmo algumas complicações. Verificou-se que, à medida que as espumas estavam a ser produzidas, havia um aumento da adesão das peças ao molde,

dificultando a sua remoção. Nitidamente, a anti-aderência do polímero fluorado estava a ser afectada de forma negativa.

Após a apresentação destas problemáticas, e de acordo com o que se considerava serem as possíveis causas para a perda das propriedades anti-aderentes dos revestimentos fluorados, definiram-se os seguintes objectivos:

- Análise do efeito provocado pelo contacto individual dos reagentes utilizados na produção de espumas de poliuretano com os revestimentos fluorados, em diferentes condições;
- Análise do efeito provocado pelo contacto dos revestimentos fluorados com a mistura reaccional em molde aberto e molde pressurizado;
- Avaliação da tensão superficial dos revestimentos fluorados utilizados nas análises de contacto com reagentes e com a mistura reaccional;
- Estudo da topografia e da composição química dos revestimentos utilizados nas diferentes análises de contacto.

De forma a identificar as alterações físico-químicas e morfológicas que ocorrem nos revestimentos fluorados após contacto com a massa reaccional e com os reagentes em diferentes condições, foram usadas as seguintes técnicas:

- FTIR de transmitância e reflectância total atenuada (ATR);
- Medição de ângulos de contacto (medição da tensão superficial);
- Microscopia electrónica de varrimento.

1.2 Contributos do Trabalho

A realização deste projecto permitiu desenvolver diversas competências resultantes de um contacto directo com algumas técnicas de caracterização química, física e morfológica.

O recurso à técnica de FTIR permitiu um conhecimento mais aprofundado da composição química dos polímeros fluorados e dos reagentes utilizados na produção de espumas de poliuretano. Por outro lado, o recurso a esta técnica, dentro das suas limitações, foi importante para a detecção de possíveis alterações químicas ao nível dos revestimentos de polímeros fluorados, nas diversas condições estudadas.

A inclusão da microscopia electrónica no projecto, constituiu uma enorme vantagem, pois permitiu compreender a topografia e inferir sobre a composição química dos revestimentos,

funcionando como elemento clarificador das hipóteses que foram formuladas ao longo deste trabalho.

A medição dos ângulos de contacto permitiu compreender as propriedades dos revestimentos em matéria de tensão superficial e adesão do substrato.

Sendo este um tema sobre qual a informação disponível era bastante escassa, considera-se que todos os conhecimentos adquiridos na realização do trabalho ganham uma importância acrescida de significado.

Com a validação dos métodos de análise implementados, a Flupol e o Grupo Copo têm ao seu dispor um conjunto de ferramentas válidas para poder prosseguir com a caracterização das problemáticas envolvidas neste trabalho.

1.3 Organização da Tese

Este documento encontra-se dividido em 6 capítulos distintos: Introdução, Estado de Arte, Descrição Técnica, Discussão dos Resultados, Conclusões e por último Avaliação do Trabalho Realizado.

Na Introdução é feita uma breve descrição dos fluoropolímeros e do poliuretano, tendo sido abordadas as suas principais propriedades e o impacto destes materiais na actualidade. É também feita uma contextualização do trabalho, com descrição dos principais objectivos e principais técnicas utilizadas para atingir esses mesmos objectivos.

No Estado de Arte são apresentados alguns estudos científicos bem como patentes que relatam alguns dos principais desenvolvimentos na área referente aos revestimentos fluorados. Relatam-se essencialmente melhorias no que diz respeito à adesão dos revestimentos aos substratos, produção de fluoropolímeros quimicamente mais estáveis e métodos para aumentar as propriedades de resistência química e anti-corrosão dos revestimentos baseados em fluoropolímeros.

Na Descrição Técnica é feita uma abordagem mais pormenorizada aos fluoropolímeros, nomeadamente com a descrição dos principais processos de produção dos polímeros estudados bem como das principais técnicas utilizadas no processo de revestimento. É também abordado com mais rigor o processo de produção de espumas de poliuretano. Por fim, é feita a descrição das principais técnicas utilizadas no projecto, contendo os princípios básicos de funcionamento.

Na Discussão de Resultados são apresentados os principais resultados obtidos no decorrer do projecto, dos quais consta a respectiva análise. Este capítulo encontra-se organizado por um

conjunto de tarefas que foram elaboradas e desenvolvidas à medida que se iam obtendo os resultados.

No penúltimo capítulo encontram-se descritas as principais conclusões retiradas após a realização deste projecto. No fundo, este capítulo resumirá todos os conhecimentos adquiridos e que contribuíram para uma maior compreensão do fenómeno em estudo.

Por fim, na Avaliação do Trabalho Realizado é referido o grau de realização dos objectivos inicialmente definidos. É também feita uma análise do trabalho futuro que poderá ser desenvolvido neste tema. Por último, é feita uma avaliação baseada no trabalho desenvolvido no decorrer do projecto.

2 Estado da Arte

No que diz respeito ao estado de arte será feito um levantamento dos principais desenvolvimentos na área referente aos revestimentos com polímeros fluorados.

Leivo *et al* (2003) relatam um estudo de produção de revestimentos baseados em fluoropolímeros (PVDF, ECTFE, PFA e FEP) a partir de processos de pulverização por chama e plasma. A aplicação dos revestimentos é realizada através de um único passo, não sendo necessários posteriores processos de cura, ao contrário do que acontece nos métodos de deposição electrostática. Os revestimentos foram estudados através de microscopia óptica e testes de imersão. Verificou-se neste estudo que os revestimentos obtidos por este processo não apresentavam porosidade e que as suas superfícies eram bastante regulares. Por outro lado, os testes de imersão revelaram que o único revestimento que não apresentava vestígios de corrosão era o baseado em PFA.

Atsushi e Naoko (2002) relatam um método para a produção de PFA com elevada estabilidade. Para tal o processo de polimerização deverá ocorrer na presença de um fluorocarboneto, com uma razão de número de átomos de hidrogénio/número de átomos de flúor desde 1/2 até 5/1, que actua como agente transferidor de cadeia e de um peróxido fluorado, um peróxido de diacilo, o qual funciona como iniciador. O PFA obtido possui uma quantidade bastante reduzida de grupos terminais instáveis o que permite atingir uma excelente estabilidade térmica e uma resistência química superior.

Araki *et al* (2000) relatam um método para obter um revestimento com uma adesão superior a vários substratos tais como metal e vidro, mesmo sem tratamento da superfície a revestir, nomeadamente a aplicação de um primário. Por outro lado, este tipo de revestimentos, mantêm todas as características de um polímero baseado em átomos de flúor, entre elas, resistência térmica, química e propriedades anti-aderentes. Estes revestimentos são preparados com recurso a um polímero etilénico obtido por copolimerização de monómeros etilénicos com grupos funcionais desde: hidroxilo, carboxilo, ésteres ou epóxidos.

Wheland *et al* (2006) descrevem a produção de um revestimento contendo fluoropolímeros e telómeros fluorados. Um dos problemas dos revestimentos baseados em fluoropolímeros está relacionado com a baixa adesão a substratos de plástico. Por outro lado a resistência, por parte destes revestimentos, à fricção e à abrasão não está, em muitos casos, de acordo com

as necessidades exigidas. A necessidade de revestimentos que englobassem este tipo de propriedades levou à procura de outro tipo de soluções. Nesta patente, defende-se a combinação de fluoropolímeros com telómeros fluorados, isto é, polímeros de baixo peso molecular, com um grau de polimerização entre 2 e 500. A incorporação deste tipo de polímeros permite obter revestimentos de baixa reflectância, aumentando a sua resistência à abrasão e fricção.

O uso de revestimentos baseados em polímeros fluorados tem sido proposto para superfícies metálicas com o objectivo de proteger estas superfícies contra a corrosão. Contudo, pelo facto destas superfícies apresentarem alguma permeabilidade perante gases e moléculas de vapor, a anti-corrosão a longo termo não pode ser assegurada. Witzko (1988) propõe um revestimento multi-camada de fluoropolímeros, havendo uma camada intermédia que contém carvão activado que pela sua elevada capacidade de adsorção permite a retenção de químicos, prevenindo a corrosão.

Os polímeros fluorados não possuem um elevado grau de resistência à corrosão quando em contacto com ácidos fortes e bases, acabando mesmo por ser atacados após curtos períodos de exposição, mesmo com a utilização de primário. Nesse sentido Teti e Yallourakis (1975) relatam a produção de um revestimento com elevada resistência à corrosão, o qual inclui: um retardante de corrosão, polisilicato de alquilo com partículas de zinco e um polímero fluorado combinado com ácido fosfórico e ácido crómico. Esta invenção torna o produto bastante útil para reservatórios, reactores químicos, colunas de destilação e outras aplicações que necessitem de resistência à corrosão.

Na empresa Flupol, não existia muita informação sobre os factores que estariam a causar a perda das propriedades anti-aderentes dos revestimentos fluorados quando aplicados em moldes de espumas de poliuretanos. No entanto, consideravam a forte possibilidade de se tratar de um problema físico, nomeadamente, a ocorrência de um efeito de ancoragem da espuma nos revestimentos.

3 Descrição Técnica

3.1 Processos de produção de fluoropolímeros

Os fluoropolímeros mais comercializados são homopolímeros e copolímeros que derivam da polimerização via radicais livres de um número limitado de monómeros fluorados, tais como: o tetrafluoroetileno (TFE), fluoreto de vinilo (VF), hexafluoropropileno (HFP) e perfluoro(propilvinil) éter (PPVE), entre outros (Scheirs, 2001).

Para a realização deste projecto, foram analisados dois tipos de revestimentos: teflon (PTFE) e o perfluoroalcoxietileno (PFA) proveniente de dois produtores distintos. No que diz respeito ao processo de produção do teflon $-(CF_2 - CF_2)_n -$, o monómero TFE é polimerizado em meio aquoso através de dois processos distintos. No primeiro, é usado uma quantidade muito reduzida de agente dispersante e é promovida uma agitação vigorosa, obtendo-se uma resina granular. No segundo processo, é usado um tensioactivo fluorado e a agitação é bastante menos intensa. Como resultado são obtidas pequenas partículas esféricas dispersas em meio aquoso. A subsequente precipitação das partículas produz uma resina em pó, a qual é convertida em produto final por extrusão. A dispersão pode também ser concentrada e estabilizada pela adição de um surfactante não iónico (Carlson e Schmiegel, 2005).

A copolimerização entre o TFE e o PPVE origina o PFA $-[CF_2 - CF_2]_n - [CF_2 - CF(OCF_2CF_2CF_3)]_m -$. Este processo pode ser levado a cabo em meio aquoso e não aquoso. Estes dois processos diferem um do outro pelo facto de no segundo ser utilizado, como iniciador para a polimerização, um peróxido fluorado, o qual permite o obtenção de um polímero com grupos terminais mais estáveis. Por outro lado no processo aquoso, a dispersão é coagulada, lavada e aquecida para remover os produtos instáveis e os componentes voláteis. O pó resultante é utilizado na indústria dos revestimentos. Do segundo processo, os produtos são secos para remover o solvente e extrudidos directamente no molde (Carlson e Schmiegel, 2005).

3.2 Princípios da tecnologia de revestimento

Como vimos anteriormente uma das principais aplicações dos fluoropolímeros está ligada à indústria dos revestimentos. Assim, o objectivo básico na aplicação de um revestimento consiste na deposição de uma camada fina de uma segunda substância sobre um substrato, de forma permanente ou temporária.

A nível industrial, existem muitos processos na aplicação de revestimentos. Uma das formas de os classificar passa pelo número de camadas que o método é capaz de atingir no processo de revestimento, bem como se o método permite revestir unidades contínuas ou discretas de substrato.

Existem três formas de transferir o revestimento para o substrato: i) mergulhar o substrato no líquido de revestimento sendo o excesso posteriormente removido e reciclado ao reservatório, ii) utilização de um sistema de um ou mais rolos, no qual o líquido é recolhido e depositado no substrato, com controlo da espessura feito através de uma lâmina iii) pulverização directa do substrato (Ebnesajjad, 2000).

Após aplicação do revestimento, segue-se um processo de cura, cujo termo se refere ao endurecimento do material polimérico pela formação de ligações cruzadas das cadeias poliméricas, através de aditivos, radiação ultra-violeta ou calor.

No caso dos fluoropolímeros não ocorre a formação de ligações cruzadas, mas sim um processo de coalescência das partículas. Assim, neste caso o termo de cura descreve o processo pelo qual o líquido ou pó de revestimento atinge o seu estado final.

Na figura 1 apresenta-se um processo de cura do FEP com diferentes temperaturas.

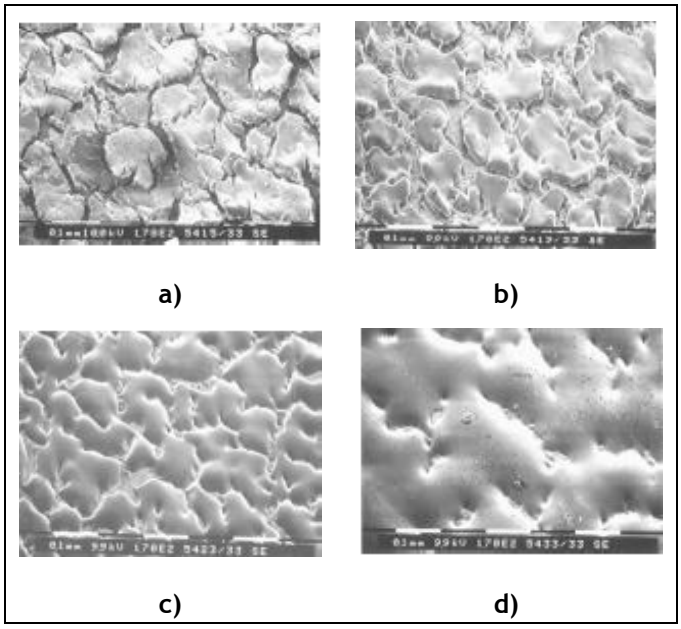


Figura 1 – Imagens de SEM de um revestimento baseado numa dispersão de FEP curada a diferentes temperaturas. (McKeen, 2006).

O FEP tem um ponto de fusão de 274ºC. Após ter sido aquecido até 260ºC o revestimento apresenta falhas devidas à evaporação dos componentes voláteis (figura 1a).

À medida que a temperatura é aumentada até aos 288ºC, ou seja 14ºC acima da temperatura de fusão do material, verifica-se que o FEP começa a fundir (figura 1b).

Aquecendo até aos 316ºC verifica-se que as lacunas devidas à evaporação dos compostos voláteis começam a ser preenchidas pelo FEP que continua a fundir (figura 1c).

Atingindo os 371ºC, temperatura bem acima do ponto de fusão do FEP, verifica-se a fusão praticamente completa do revestimento. No entanto, mesmo a esta temperatura, ainda são visíveis pequenos interstícios, o que indica que a cura não foi completa (figura 1d).

No caso da Flupol, a aplicação de revestimentos é realizada em cerâmicos, vidros e essencialmente em metais. A empresa tem a capacidade de revestir peças novas e peças já usadas. No caso das peças usadas é feita uma lavagem prévia, seguindo-se um processo de queima que tem como objectivo remover todas a impurezas presentes nos materiais antes de estes serem revestidos.

A aplicação dos revestimentos é feita através de pulverização directa, a qual pode ser levada a cabo de uma forma manual ou automática, conforme o tamanho da peça a revestir, ou seja, peças de grandes dimensões são revestidas através de processos automáticos. A empresa utiliza também um sistema de pulverização electrostática, através do qual é criado um campo electrostático que permite que as partículas sejam atraídas para a peça a revestir. A voltagem a ser utilizada deve ser tal que o campo electrostático formado seja capaz de vencer a competição com os efeitos provocados por correntes de ar. Este sistema é normalmente utilizado em peças com bastantes recortes, as quais se apresentam maiores complicações no processo de revestimento.

Após a pulverização segue-se um processo de cura, levado a cabo em fornos de elevada capacidade. A temperatura à qual a cura do material é realizada está dependente do polímero utilizado e das características do material a ser revestido.

3.3 Produção de espumas de poliuretano

No processo de produção de espumas de poliuretano destacam-se três reacções principais conforme é apresentado na figura 2.

- Reacção de Polimerização – processo de policondensação de um diol (A) com um diisocianato (B);

- Reacção de Gasificação – reacção de água com o grupo isocianato (C), formando-se ácido carbâmico (D) numa primeira fase, o qual se decompõe espontaneamente em amina (E) e dióxido de carbono;
- Reacção de Formação de Ureia – a amina formada anteriormente reage com isocianato formando ureia (F).

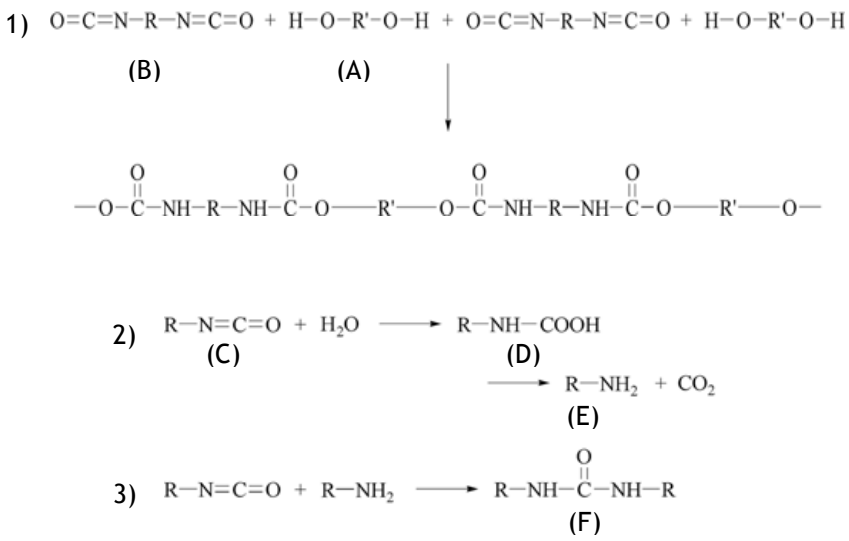


Figura 2 – Principais reacções envolvidas na formação de espumas de poliuretano.

A produção de espumas é normalmente levada a cabo por um processo designado de "one-shot process", no qual todos os componentes são misturados directamente, geralmente com a adição simultânea de auxiliares, tais como catalisadores, estabilizadores e retardantes.

A reacção que permite obter estes produtos é altamente exotérmica e na maioria dos casos é completa num intervalo de 0,5 a 30 minutos. No entanto, as propriedades finais apenas são atingidas num período de 24 a 48h após a cura.

Este processo requer também que as reactividades das espécies de isocianato sejam similares. Por exemplo, as aminas permitem a obtenção de excelentes propriedades a nível das espumas, no entanto reagem mais rapidamente que os polióis.

Para atingir um bom processo, todos os componentes devem ser líquidos de baixa viscosidade e miscíveis, ou que permitam a obtenção de uma mistura reaccional "homogénea" nos instantes iniciais da reacção. A miscibilidade poderá também ser aumentada através de um aumento da temperatura, ou através da adição de emulsionantes (Adam *et al*, 2005).

3.4 Caracterização Físico-Química e Morfológica

Para a realização deste projecto foram incluídos produtos já existentes na empresa, isto é, revestimentos anti-aderentes de polímeros fluorados. Tendo em conta que o objectivo deste projecto passava pela compreensão e caracterização dos problemas ao nível do desempenho destes revestimentos quando aplicados nos moldes de espumas de poliuretano, avaliaram-se as suas propriedades através das técnicas a seguir descritas.

3.4.1 Espectroscopia de Infravermelho – FTIR

A espectroscopia no infravermelho representa uma técnica instrumental simples e rápida que permite evidenciar a presença de vários grupos funcionais. A espectroscopia no IV depende da interacção de moléculas ou átomos com a radiação electromagnética (número de onda entre 4000 e 650 cm^{-1}).

A radiação infravermelha provoca o aumento da amplitude de vibração das ligações covalentes entre átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos. Assim, a absorção da energia infravermelha por uma molécula orgânica será característica dos tipos de ligações e dos átomos presentes nos grupos funcionais específicos daquela molécula. Essas vibrações são quantificadas, e enquanto ocorrem, os compostos absorvem a energia de infravermelho em regiões particulares do espectro.

Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como pequenas molas unindo os átomos. As vibrações dos átomos só ocorrem em determinadas frequências, por isso, os átomos ligados covalentemente apenas possuem certos níveis de energia vibracional. A excitação de uma molécula, de um nível vibracional para outro, ocorre apenas quando o composto absorve radiação IV de uma energia particular, relacionando um certo comprimento de onda ou uma certa frequência. (Solomons e Fryhle, 2001).

Os vários tipos de vibração apresentam-se esquematizados nas figuras 3 a 5 e podem ser divididos em:

- Vibrações de Distensão: alteram o comprimento da ligação;
- Vibrações de Flexão: alteram os ângulos das ligações, enquanto os seus comprimentos se mantêm inalterados, podendo ocorrer no plano ou fora do plano.

Figura 3 - Vibração de distensão simétrica a) e assimétrica b). Imagem retirada do site www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm.

Figura 4 - Vibração de flexão, no plano, simétrica a) e assimétrica b). Imagem retirada do site www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm.

Figura 5 - Vibração de flexão, fora do plano, simétrica a) e assimétrica b), onde x e **.** indicam movimentos perpendiculares ao plano da página. Imagem retirada do site www.sorocaba.unesp.br/gpm/ftir.htm.

A nível de espectrofotómetros de infravermelho os mais utilizados são os espectrofotómetros baseados na transformada de Fourier. O seu princípio de funcionamento baseia-se numa fonte de infravermelho emissora de radiação, a qual é enfraquecida à medida que atravessa a amostra. Esta redução está associada à excitação das vibrações moleculares. A radiação residual é medida com um detector e electronicamente convertida num espectro.

O princípio básico é a aquisição simultânea de dados em todas as frequências de infravermelho, diminuindo o tempo necessário para fazer o varrimento através das diferentes frequências. Isto é conseguido através de um interferómetro que converte a radiação de infravermelho multifrequência num interferograma, que não é função da frequência, mas sim do tempo. Posteriormente a radiação atravessa a amostra e é convertida em espectro através da transformada de Fourier (Hesse *et al*, 1997).

Para a realização deste trabalho foi utilizado um espectrofotómetro de infravermelho (figura 6) baseado na transformada de Fourier, de marca Bomem, modelo MB154

(16 varrimentos, 4 cm^{-1} de resolução), instalado no laboratório da Rede de Competência em Polímeros na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

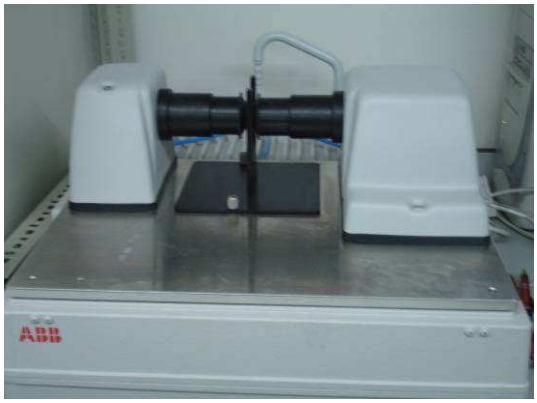


Figura 6 – Espectrofotómetro de infravermelho (FTIR).

3.4.2 Microscopia Electrónica de Varrimento – SEM

O microscópio electrónico de varrimento (figura 7) contém partes semelhantes às que constituem um microscópio óptico. Possui uma fonte de iluminação (canhão de electrões), um sistema condensador, que permite variar a intensidade de iluminação, uma lente objectiva e um sistema que forma a imagem e a projecta.

Figura 7 – Microscópio electrónico. Imagem retirada do site do Centro de Materiais da Universidade do Porto, www.cemup.up.pt.

Este microscópio permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos, orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). O seu principal uso está

relacionado com a obtenção de imagens topográficas numa gama de ampliação entre 10 a 10000 x.

Em termos de funcionamento, a amostra a ser analisada é irradiada por um feixe de electrões que varre a área seleccionada (figura 8). A imagem obtida é produzida pela interacção entre o feixe de electrões e a amostra, através da emissão de um conjunto de i) electrões secundários, retrodispersados e Auger, ii) raios-X e iii) outros fotões de variadas energias.

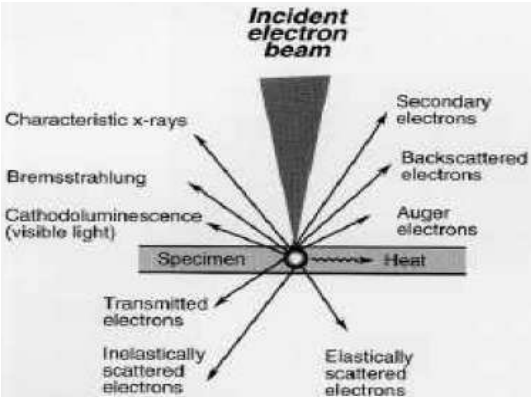


Figura 8 – Tipos de sinal produzidos pela interacção entre o feixe de electrões e a amostra. Imagem retirada do site home.utad.pt/~ume/.

Os sinais mais importantes para a formação da imagem em SEM são dados pelos electrões secundários e pelos electrões retrodispersados, uma vez que estes interagem na zona superficial da amostra, fornecendo informações sobre a topografia da superfície.

Os electrões secundários são electrões das camadas exteriores que receberam energia suficiente, proveniente de colisões inelásticas com os electrões do feixe, para serem ejectados dos átomos e serem colocados em movimento.

Os electrões retrodispersados são electrões que incidiram na superfície da amostra, desviados no seu interior e que escapam depois. As colisões elásticas são responsáveis pelo desvio dos electrões, fazendo-os regressar à superfície da amostra.

No SEM são também emitidos raios-X característicos, cuja análise nos dá informação do ponto de vista qualitativo e quantitativo, permitindo obter a composição química da amostra em causa.

De referir que as análises de microscopia electrónica de varrimento foram realizadas com o equipamento existente Centro de Materiais de Universidade do Porto.

3.4.3 Medição de ângulos de contacto

O termo molhabilidade pode ser definido como as manifestações macroscópicas da interacção molecular entre líquidos e sólidos em contacto directo na interface por eles formada. Tais manifestações envolvem i) formação de um ângulo de contacto, ii) espalhamento de um líquido sobre a superfície de um sólido, iii) acção de capilaridade entre um líquido e um sólido poroso.

Assim, a molhabilidade de um sólido por um líquido é definida pelo balanço entre as forças adesivas do líquido no sólido e as forças coesivas do líquido. As forças adesivas (equação 3.1) fazem com que um líquido se espalhe sobre a superfície sólida, enquanto as forças coesivas (equação 3.2) fazem com que o líquido se contraia.

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad (3.1) \qquad\qquad W_C = 2\,\gamma_{LV} \qquad (3.2)$$

Sendo, W_a o trabalho de adesão, γ_{LV} a tensão interfacial líquido-vapor, γ_{SV} a tensão interfacial sólido-vapor, γ_{SL} a tensão interfacial sólido-líquido e W_C o trabalho de coesão.

Uma das características primárias de um sistema bi ou trifásico, contendo duas fases condensadas, em que pelo menos uma delas é um líquido, é o ângulo de contacto do líquido na outra fase condensada (θ), (figura 9).

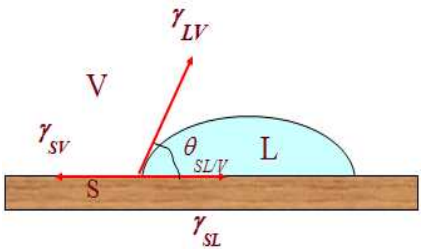


Figura 9 – Esquema representativo das tensões interfaciais existentes num sistema trifásico, em que duas das fases estão condensadas.

A relação de equilíbrio deste sistema é conhecida como equação de Young, descrita pela equação 3.3.

$$Cos\,\theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \qquad (3.3)$$

O fenómeno de molhabilidade pode ser caracterizado por parâmetros como, ângulo de contacto, energia livre de superfície e trabalho de adesão. No entanto estes parâmetros correspondem a medições efectuadas no seio do sólido, uma vez que não descrevem directamente a interacção a nível molecular (Wålinder, 2000).

O medidor de ângulos de contacto é um equipamento que, através de um sistema de vídeo combinado com um computador, fornece a imagem da gota, identifica a linha de base, a forma da gota e calcula automaticamente os ângulos de contacto formados quer à esquerda quer à direita bem como os parâmetros da gota (Luner, 2002).

Para a medição dos ângulos de contacto, foi utilizado medidor de ângulos de contacto óptico, dataphysics OCA 15 plus, existente no laboratório pertencente ao LEPAE na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Figura 10 – Medidor de ângulos de contacto. Imagem retirada do site www.dataphysics.de/english/produkte_oca-20.htm.

Owens, Wendt, Rabel e Kaelbe desenvolveram a ideia de que a tensão interfacial líquido vapor poderia ser separada de acordo com as interacções entre as moléculas, distinguido as interacções polares e dispersivas. As contribuições polares e dispersivas, na tensão superficial, são então somadas, obtendo-se as equações a seguir apresentadas.

$$\gamma_L = \gamma_L^{\ d} + \gamma_L^{\ P} \quad (3.4) \qquad e \qquad \gamma_S = \gamma_S^{\ d} + \gamma_S^{\ P} \quad (3.5)$$

Sendo, γ_L a tensão do líquido, $\gamma_L^{\ d}$ a tensão superficial dispersiva do líquido, $\gamma_L^{\ P}$ a tensão superficial polar do líquido, γ_S a tensão superficial do sólido, $\gamma_S^{\ d}$ a tensão superficial dispersiva do sólido e $\gamma_S^{\ p}$ a tensão superficial polar do sólido.

Assim, para determinado líquido puro cuja tensão superficial dispersiva e polar é conhecida, sendo θ o ângulo de contacto do líquido em determinado sólido, a interacção pode ser descrita em termos de coeficiente de adesão reversível, de acordo com a equação 3.6.

$$W_a = W_a^{\ d} + W_a^{\ p} \Leftrightarrow W_a = 2.\left(\sqrt{\gamma_S^{\ d} + \gamma_L^{\ d}} + \sqrt{\gamma_S^{\ p} + \gamma_L^{\ p}}\right) \qquad (3.6)$$

Sendo, $W_a^{\ d}$ a componente dispersiva do trabalho de adesão e $W_a^{\ p}$ a componente polar do

Combinando esta relação com a equação 3.1 e 3.3:

$$\frac{1+\cos\theta}{2}\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^{\ d}}} = \sqrt{\gamma_S^{\ p}}\sqrt{\frac{\gamma_L^{\ p}}{\gamma_L^{\ d}}} + \sqrt{\gamma_S^{\ d}} \qquad (3.7)$$

Após a determinação do ângulo de contacto de dois solventes (água e 1-bromonaftaleno) cujas tensões superficiais são conhecidas, será possível obter o valor da tensão superficial de do sólido em análise.

A combinação do ângulo de contacto dos líquidos, com os valores apresentados na tabela A6.1 (Anexo 6) permite realizar um ajuste linear, no qual a variável independente corresponde a $\sqrt{\frac{\gamma_L^{\ p}}{\gamma_L^{\ d}}}$ e $\frac{1+\cos\theta}{2}\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^{\ d}}}$ corresponde à variável dependente.

Assim, através da ordenada na origem representada por $\sqrt{\gamma_S^{\ d}}$ e do declive $\sqrt{\gamma_S^{\ p}}$, é possível determinar as componentes da tensão superficial do sólido. A soma das componentes polar e dispersiva permite-nos obter a tensão superficial do sólido em estudo (equação 3.8). (Wålinder, 2000):

$$\gamma_S = \gamma_S^{\ p} + \gamma_S^{\ d} \qquad (3.8)$$

4 Discussão de resultados

Para a realização deste projecto foi considerado um conjunto de tarefas, executadas de forma sequencial, as quais serão apresentadas de seguida.

4.1 Caracterização dos revestimentos fluorados e dos reagentes das espumas de poliuretano

Tendo em conta o tipo de revestimentos produzidos pela Flupol e de acordo com as suas propriedades (resistência química e mecânica) decidiu-se, numa fase inicial do projecto, trabalhar com 3 tipos de revestimento: PTFE, PFA_A e PFA_B*.

Estes revestimentos foram aplicados em pequenas placas de alumínio com dimensões de 12 x 2 cm e depois de destacados, os filmes foram analisados através da técnica de FTIR, entre os 4000 e 650 cm^{-1}. As análises foram realizadas em dois modos distintos: transmitância e reflectância total atenuada.

Os filmes analisados apresentavam as espessuras expressas na tabela 1.

Tabela 1 – Tipos de revestimento fluorados e respectivas espessuras.

Revestimento	Espessura
PFA_A	60 µm
PFA_B	70 µm
PTFE	60 µm

Na figura 11 é apresentado o espectro do PFA_A como exemplo representativo dos resultados obtidos. Os espectros do PTFE e PFA_B são apresentados no Anexo 1.

* De referir que PFA_A e PFA_B se referem a polímeros fluorados produzidos por duas empresas distintas.

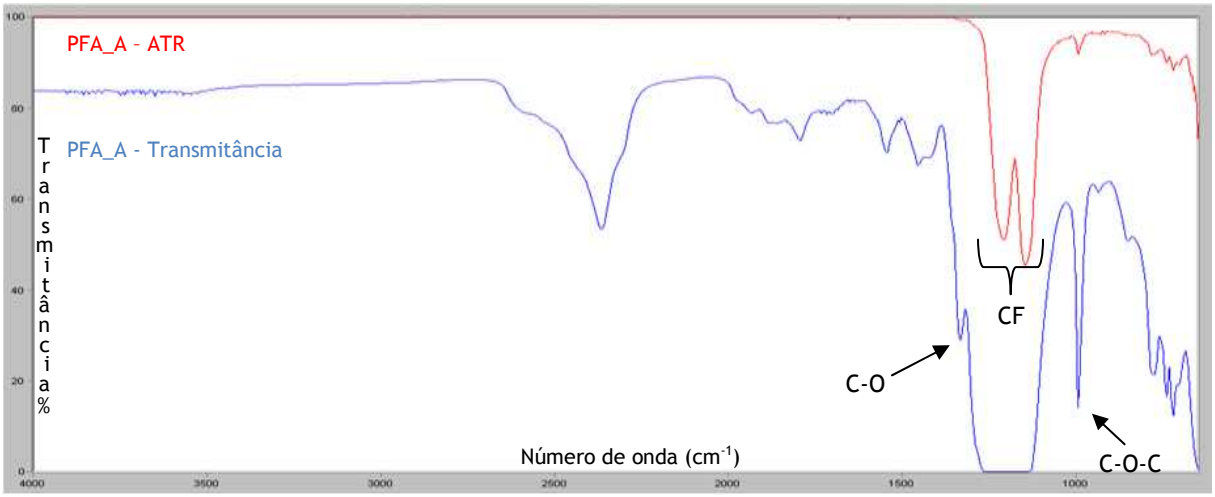


Figura 11 - Espectro do PFA_A obtido em transmitância e ATR.

Tendo em conta a fórmula química do polímero: $-[CF_2-CF_2]_n-[CF_2-CF(OCF_2CF_2CF_3)]_m-$ e após análise do espectro é possível confirmar a presença das vibrações correspondentes às ligações C-F, características do polímero em causa. Assim, as bandas presentes a 1148 e 1210 cm^{-1} são devidas às vibrações de distensão nos grupos CF_2 (Park *et al*, 2005).

Para números de onda superiores a 1300 cm^{-1}, o PFA, tal como o PTFE, apresenta apenas bandas de combinação (2366 cm^{-1}) e overtones de fraca intensidade (Lappan *et al*, 2005). Na tabela 2 são apresentadas as principais vibrações identificadas no espectro do PFA_A e que estão de acordo com as apresentadas na literatura (Sprang *et al*, 1998; Nasef *et al*, 1999; Parada *et al*, 2005; Park *et al*, 2005; Lappan *et al*, 2005; Okubo *et al*, 2007).

Tabela 2 - Tipos de vibração e respectivos valores de número de onda no espectro de PFA de marca A.

Composto	Ligação	Tipo de vibração	Número de onda (cm^{-1})
PFA_A	C-O-C	Distensão	994
	C-F	Distensão	1148 e 1210
	C-O	Distensão	1333
		Banda de Combinação	2366

Para este filme foi determinada a sua tensão superficial, através da medição dos ângulos de contacto formados entre o sólido e dois solventes (água e 1-bromonaftaleno) cujas propriedades eram conhecidas. De referir que foram efectuadas três medições no filme de PFA_A para cada um dos solventes utilizados. Na tabela 3 são apresentados os resultados para a tensão superficial do filme de PFA_A.

Tabela 3 – Tensão superficial do filme de PFA_A.

Filme	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)	γ_s (mN/m)
PFA_A	19,4	0,5	19,9

O valor encontrado na literatura para a tensão superficial do PFA foi de 18,5 mN/m (Lee *et al*, 2008). Para a obtenção deste valor foram usados vários líquidos de contacto, de natureza apolar, polar prótica e polar aprótica. No entanto, se compararmos o valor de literatura com o valor da tensão superficial obtido para o PFA_A podemos concluir que o método implementado é bastante expedito.

Por microscopia electrónica foi possível analisar a topografia e a composição química do revestimento em causa. Assim, foram realizadas análises a dois filmes distintos de PFA_A. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na figura 12

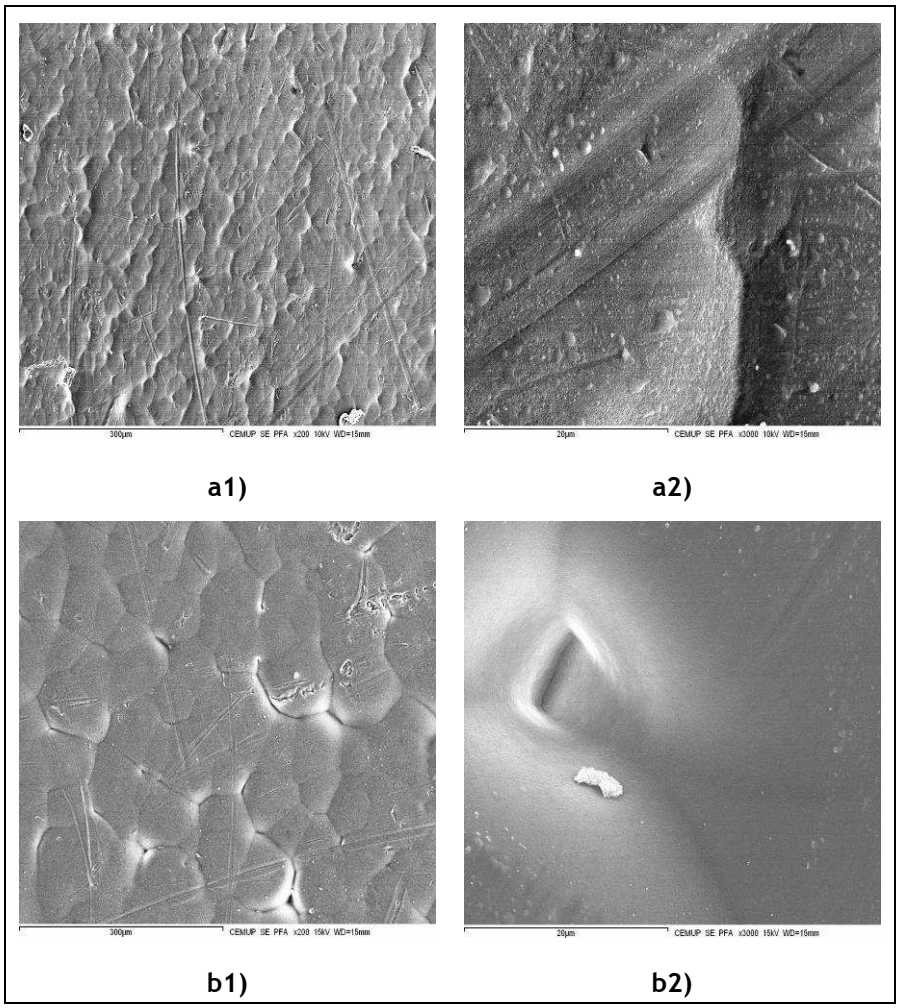


Figura 12 – Imagens de SEM de filmes de PFA_A com uma ampliação de 200 (1) e 3000x (2). As figuras a) e b) correspondem a análises de filmes distintos.

Pela análise da figura 12 verifica-se que o PFA_A apresenta uma superfície na qual são visíveis interstícios, que resultam do processo de cura do polímero, e que originam uma superfície não completamente "homogénea". Isto pode estar associado a dois factores: a coalescência incompleta das partículas de polímero depositadas, ou um fenómeno de "mud cracking" (fissuração devida a retracção do material durante a cura). Analisando a ampliação de 3000x da figura 12 a2), verifica-se que o PFA_A apresenta indícios de contaminação (gotículas na superfície), a qual poderá estar associada à preparação da amostra, ou mesmo ao processo de produção do revestimento.

Posteriormente, fez-se a análise da composição química do filme de PFA_A. De referir que o filme analisado correspondia ao apresentado na figura 12 a). Para a análise foram consideradas duas zonas distintas: uma referente à zona "homogénea" e uma segunda referente à zona intersticial. Em cada uma destas zonas foram efectuadas três análises com o objectivo de tornar os resultados reprodutíveis.

Foi também realizada uma análise semi-quantitativa relativamente aos elementos presentes no polímero, ou seja, carbono, flúor e oxigénio, em cada um dos pontos analisados. Os resultados destas análises são apresentados no Anexo 7.

Com base nos resultados da análise semi-quantitativa, determinou-se a razão flúor-carbono média nas duas zonas consideradas ("homogénea" e intersticial). Os valores determinados estão descritos na tabela 4.

Tabela 4 – Valores das razões de flúor-carbono médias e respectivo erro, na zona "homogénea" (H) e na zona intersticial (I) do PFA_A.

$(F/C)_H$	$(F/C)_I$
3,12±0,09	2,0±0,6

Uma vez que se trata de um filme de PFA_A virgem, seria de esperar que a razão de flúor-carbono apresentasse, sensivelmente, o mesmo valor nas duas zonas consideradas, no entanto tal não acontece. A diferença verificada pode ser justificada pela contaminação da amostra aquando da sua preparação para as análises de SEM, bem como pela existência de possíveis impurezas resultantes do processo de produção do revestimento, que se depositam preferencialmente nas zonas intersticiais. Contudo estes valores servirão de referência para os ensaios realizados nas diferentes tarefas.

Relativamente às espumas de poliuretano sabe-se que o Grupo Copo utiliza no seu processo:

- Um composto formulado, baseado num Polioléter de cadeia longa (diol), numa amina, água e estabilizadores. Os Polioléteres são tipicamente produzidos pela adição de um éter cíclico a uma molécula polifuncional, sendo que aqueles que apresentam cadeia longa são normalmente os mais utilizados na produção de espumas flexíveis.
- Um isocianato aromático, baseado em MDI (4,4´- difenilmetano diisocianato). Sabe-se que o MDI existe segundo os três tipos de composição (Silva *et al*, 2006): i) polimérico (PMDI) – o qual consiste numa mistura de monómeros e oligómeros, ii) MDI modificado (MMDI) – resulta da conversão dos grupos isocianato em carboimidas, que reagem posteriormente com o excesso de isocianato, podendo também ser obtido pela reacção de MDI com pequenas quantidades de glicóis, iii) monomérico – material purificado que resulta da destilação da mistura polimérica de MDI. Na sua composição exibe 97% do 4,4´-MDI e o restante em isómeros, 2,2´e 2,4´. Neste trabalho foi utilizado um MDI que mediante a alteração na percentagem dos isómeros de MDI, 4,4´e 2,4´, se apresentava no estado líquido à temperatura ambiente.

Estes dois reagentes foram analisados pela técnica de FTIR em modo transmitância, tendo sido obtidos os espectros apresentados na figura 13.

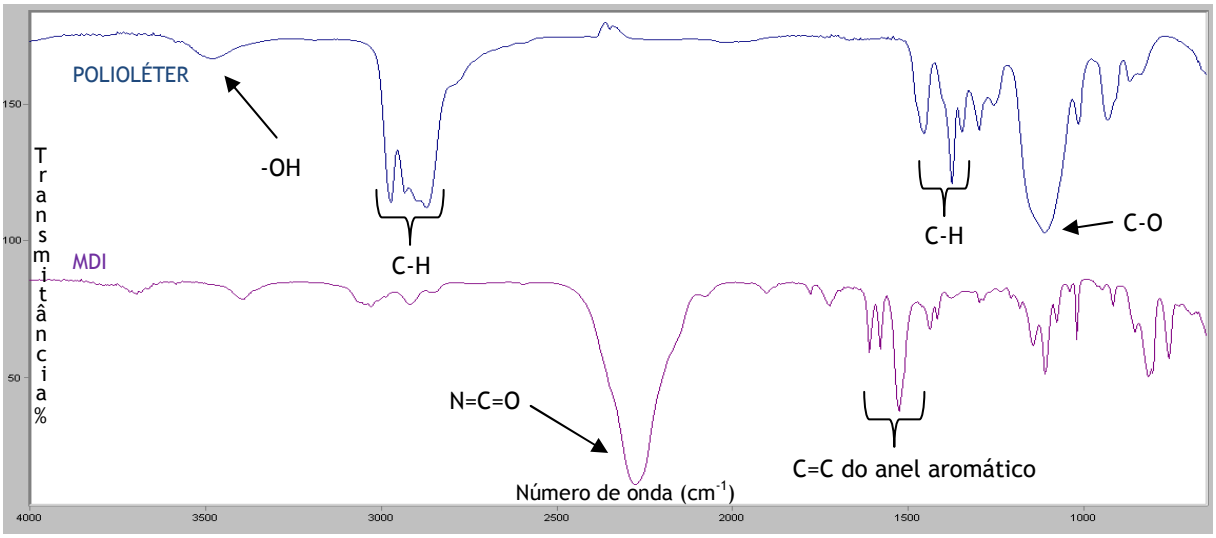


Figura 13 - Espectros do Polioléter e do MDI, obtidos em transmitância.

No caso do Polioléter são visíveis as bandas referentes ao grupo –OH (1346 e 3480 cm^{-1}), o que nos confirma a presença do grupo hidroxilo, visto tratar-se de um álcool e a banda a 1109 cm^{-1} que nos indica a ligação éter.

Por outro lado, o espectro do MDI (ver figura 13) confirma a existência da banda isocianato - N=C=O (2275 cm^{-1}) bem como o facto de se tratar de um composto aromático (1525, 1579 e 1608 cm^{-1}).

Na tabela 5 são apresentadas as principais ligações detectadas no espectro do Polioléter e do MDI.

Tabela 5 - Tipos de vibração e respectivos valores de número de onda no espectro do Polioléter e do MDI.

Composto	Ligação	Tipo de vibração	Número de onda (cm^{-1})
Polioléter	C-O	Distensão	1109
	O-H	Flexão	1346
		Distensão	3480
	C_{Al}-H	Flexão	1374 e 1455
		Distensão	2972 e 2870
MDI	C_{Ar}-H	Flexão	810 e 757
		Distensão	3029
	C_{Al}-H	Flexão	1437
		Distensão	2916
	C=C	Distensão	1607-1524 (3 bandas)
	N=C=O	Distensão	2275

C_{Al}-H representa a vibração da ligação C-H dos carbonos alifáticos e C_{AR}-H representa a vibração da ligação C-H dos carbonos aromáticos.

4.2 Análise do efeito de contacto com os reagentes

No sentido de verificar a possibilidade de alteração química[†] nos filmes de polímero fluorado por acção individual dos reagentes utilizados na produção de espumas de poliuretano, decidiu-se promover o contacto entre cada um dos revestimentos e os reagentes referidos.

Para que fosse possível distinguir uma alteração química de uma simples deposição do reagente na superfície do filme, foram realizados ensaios de limpeza dos revestimentos após um curto período de contacto com os reagentes. Todo o procedimento de limpeza dos filmes encontra-se descrito no Anexo 2.

[†] Entenda-se por "alteração química" o surgimento de bandas que não estão presentes no espectro do filme fluorado virgem.

Assim, concluiu-se que a limpeza dos filmes que contactassem com Polioléter seria realizada com recurso à água. O mesmo não se aplicava ao caso em que os filmes tivessem contactado com MDI, os quais teriam de ser limpos com acetona.

Após definido o processo de limpeza, realizaram-se os ensaios de contacto, nos quais os revestimentos em estudo (PTFE, PFA_A e PFA_B), de dimensões 12 x 2 cm foram mergulhados em tubos de ensaio (figura 14) com cada um dos dois reagentes (Polioléter e MDI).

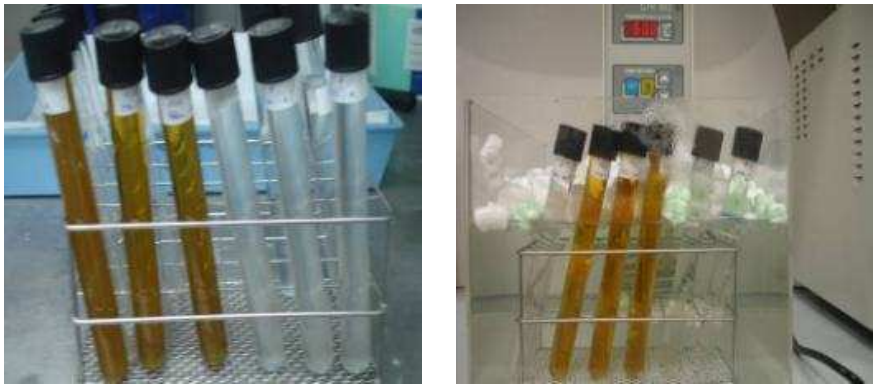


Figura 14 – Filmes em contacto com os reagentes à temperatura ambiente e à temperatura de 60ºC, respectivamente.

As temperaturas estudadas correspondem às condições de operação na produção de espumas por parte do Grupo Copo (tabela 6).

Tabela 6 – Condições estudadas nos ensaios de contacto.

Temperatura (ºC)	$t_{contacto}$ (h)
Ambiente	48
	72
60	48
	72

Como exemplo dos resultados obtidos, serão apresentados os espectros para o PFA_A mergulhado em Polioléter e MDI para a temperatura de 60ºC, visto este caso ser representativo das condições extremas em estudo. Para os restantes revestimentos será posteriormente apresentada uma tabela resumo com as principais observações.

Na figura 15 são apresentados os espectros obtidos para o contacto entre PFA_A e Polioléter.

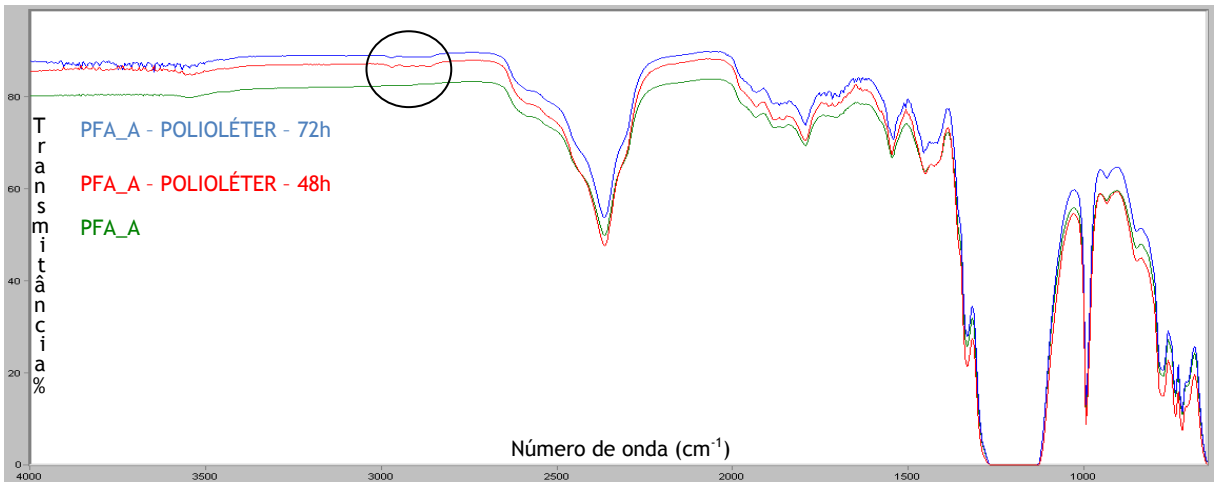


Figura 15 - Espectros de transmitância de filmes de PFA_A para os ensaios de contacto com Polioléter de 48 e 72h à temperatura de 60ºC.

Após análise dos espectros da figura 15 verificamos que, no caso do PFA_A que contactou com o Polioléter, a única diferença verificada no filme é devida à presença de bandas referentes a ligações C-H que surgem entre os 3000 e os 2700 cm^{-1}. Por comparação com o espectro de Polioléter (figura 13), vemos que estas bandas são devidas à presença deste composto no revestimento de PFA_A. Tal evidência poderá ter como causas: 1) permanência do composto na superfície do filme, o que poderá ser justificado por uma limpeza ineficaz; 2) possível penetração do composto no revestimento.

Com o objectivo de averiguar a possível penetração do composto no polímero foi realizado um teste, no qual se contactou instantaneamente o filme com o reagente, obtendo-se os espectros para duas situações: limpeza com papel absorvente seco e limpeza com o papel absorvente humedecido com água (figura 16).

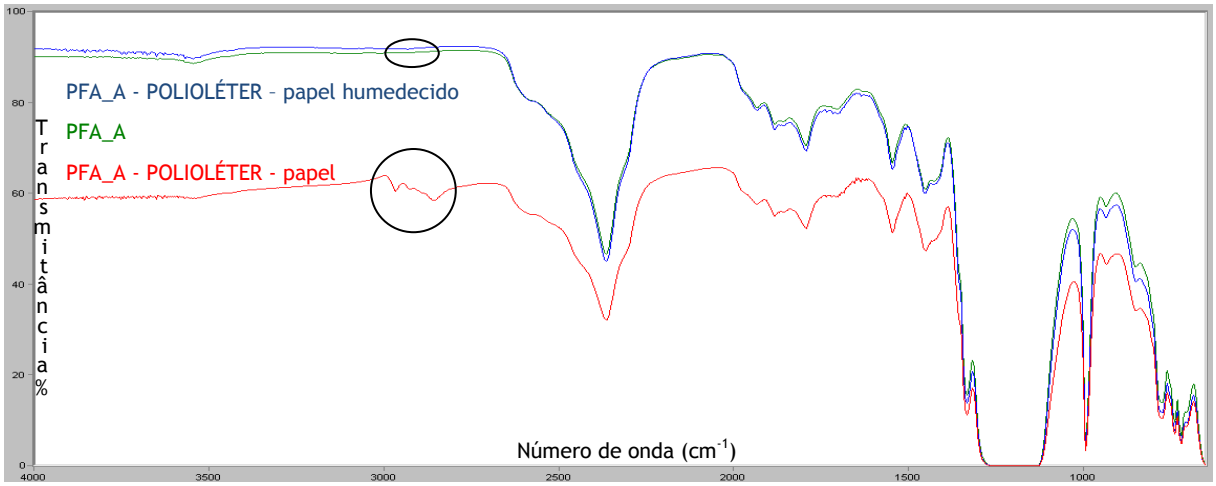


Figura 16 – Espectros de transmitância do PFA_A virgem e do PFA_A mergulhado em Polioléter, após dois processos de limpeza.

Verifica-se que, após a limpeza com papel humedecido, as bandas de C-H características do Polioléter, desaparecem do filme de PFA_A. Tal indica que se trata de uma presença superficial deste composto. A limpeza eficaz é dificultada pela sua elevada viscosidade.

Conclui-se assim, que após contacto do filme com Polioléter a 60ºC, não existem evidências de alteração química ou de penetração do reagente no revestimento. Esta conclusão está obviamente condicionada pelos limites de sensibilidade da técnica de análise.

No caso do contacto entre o PFA_A e MDI foram obtidos os seguintes espectros da figura 17.

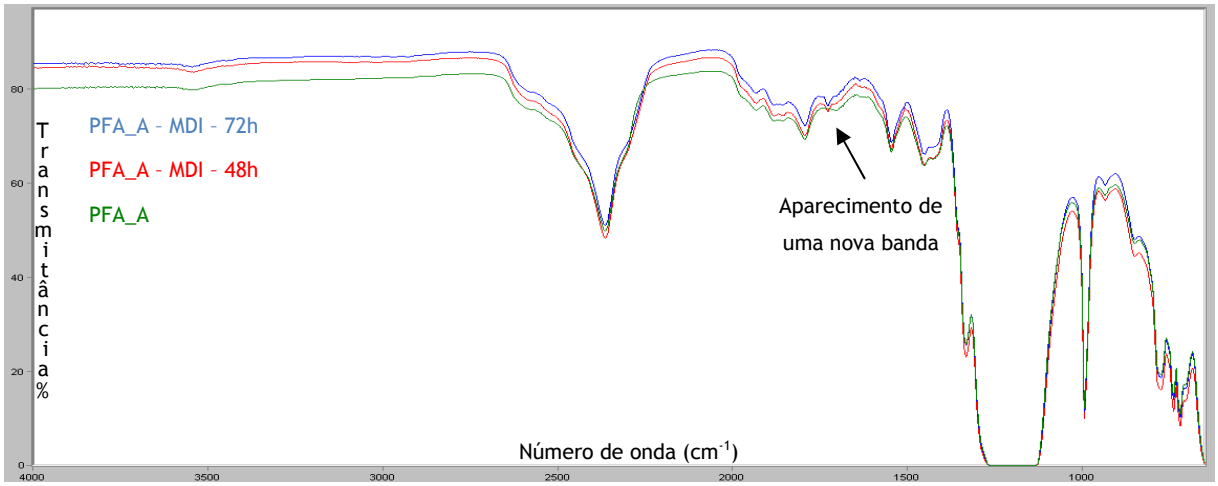


Figura 17 - Espectros de transmitância de filmes de PFA_A para os ensaios de contacto com MDI de 48 e 72h à temperatura de 60ºC.

Pela análise da figura 17 verifica-se que, a única alteração face ao espectro do PFA_A virgem é devida à identificação de uma nova banda, 1728 cm^{-1}, nos filmes que contactaram com MDI.

Em primeira análise, suspeitou-se de alteração química ao nível do filme, provocada pelo contacto com MDI, com formação de uretanos ou mesmo ureias (figura 17).

A localização da nova banda é característica do grupo carbonilo (C=O), como tal poderíamos estar na presença de uretanos ou mesmo de ureias. Tendo em conta os valores presentes na bibliografia (Hesse *et al*, 1997; Yilgor *et al*, 2000; Silva *et al, 2006*), o grupo carbonilo nas ureias pode ser encontrado aos 1660 cm^{-1} enquanto o grupo carbonilo nos uretanos é passível de ser encontrado aos 1730 cm^{-1}. Comparando os valores bibliográficos com o valor da nova banda haviam fortes possibilidades de se terem formado uretanos, o que poderia ser justificado pela penetração de MDI no interior do revestimento e posterior reacção com grupos terminais instáveis (-OH) do polímero fluorado.

Outra possibilidade para o aparecimento desta banda poderia estar associada ao solvente utilizado na limpeza destes filmes, a acetona. Este composto pelas suas dimensões poderia

penetrar com alguma facilidade no revestimento, pelo que a nova banda poderia estar associada à presença do grupo C=O característico da acetona, o qual é detectado a valores entre 1730-1705 cm^{-1} (Hesse *et al*, 1997). Assim, foi realizado um teste de despistagem, no qual se mergulhou o filme de PFA_A num tubo de ensaio que continha acetona, por um período de uma hora. Este filme depois de limpo com papel absorvente seria analisado e o seu espectro seria comparado com o espectro do solvente de limpeza. O espectro é apresentado no Anexo 2.

Verificou-se que o pico relativo à vibração C=O da acetona coincidia com o pico encontrado no filme de PFA_A após imersão neste solvente. Tal leva-nos a concluir que este composto tem tendência a penetrar no revestimento (Park *et al*, 2005), daí que nos ensaios de contacto entre PFA_A e MDI se tenha verificado o aparecimento de uma nova banda. Por isso, concluiu-se que este solvente não deveria ser utilizado como agente de limpeza dos filmes, uma vez que estaria a produzir alterações no espectro de IV que poderiam ser incorrectamente atribuídas ao contacto com MDI. Tal exigiu o estudo de um novo processo de limpeza dos filmes que estivessem em contacto com MDI. Para isso, foi promovido um contacto instantâneo entre o PFA_A e o reagente, procedendo-se posteriormente à limpeza superficial do filme com papel absorvente. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na figura 18.

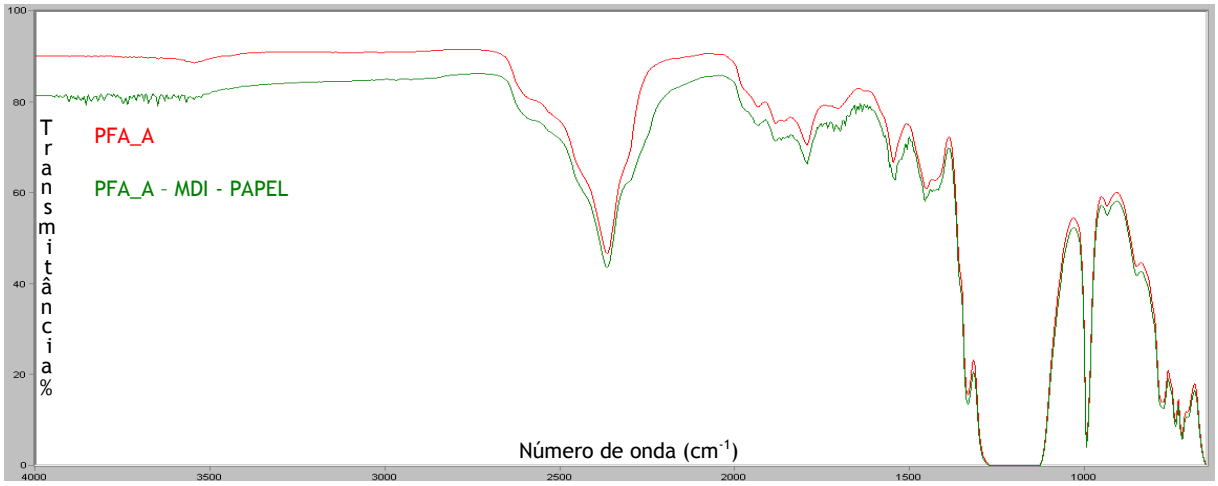


Figura 18 - Espectros de transmitância do PFA_A mergulhado em MDI após limpeza.

A limpeza com papel absorvente, do filme que contactou com MDI, revela a inexistência de vestígios deste composto no PFA_A, pois, tal como é visível na figura 18, o espectro do filme que contactou instantaneamente com MDI coincide com o de PFA_A virgem. Assim, este novo processo de limpeza dos filmes que estivessem em contacto com MDI apresentava-se como eficaz. Utilizando este novo método de limpeza, repetiu-se o ensaio de contacto com MDI à temperatura de 60ºC, tendo sido obtidos os seguintes resultados apresentados na figura 19.

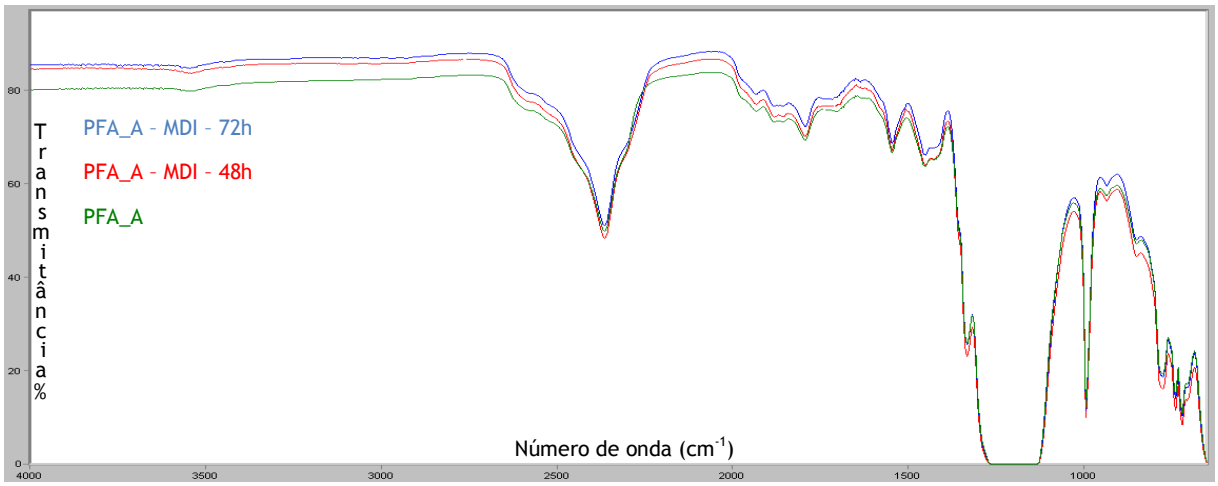


Figura 19 - Espectros de transmitância de filmes de PFA_A para os ensaios de contacto com MDI de 48 e 72h à temperatura de 60ºC, após novo procedimento de limpeza.

Como se pode verificar pela análise da figura 19, os filmes de PFA_A que contactaram com MDI não apresentam diferenças relativamente ao espectro do PFA_A virgem. Confirma-se, assim que a alteração verificada na figura 17 é devida à utilização da acetona como solvente de limpeza.

Após os ensaios com PFA_A verificou-se que o contacto com ambos os reagentes (MDI e Polioléter), nas condições estudadas, não produzem alterações químicas nos revestimentos. Verificou-se também que o Polioléter apresenta uma tendência para se depositar na superfície dos filmes analisados.

Os procedimentos seguidos para os ensaios de efeito de contacto com os reagentes foram posteriormente repetidos para os restantes revestimentos, tendo sido obtidos os seguintes resultados apresentados nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7 - Resumo das principais observações após as análises de efeito de contacto com PTFE.

Revestimento	Reagente em contacto	Observações
PTFE (60 µm)	**Polioléter**	Vestígios de Polioléter à superfície nas condições estudadas; Não há indícios de alteração química.
	MDI	Detecção da banda de isocianato no ensaio a 60ºC; Não há indícios de alteração química.

Tabela 8 – Resumo das principais observações após as análises de efeito de contacto com PFA_B.

Revestimento	Reagente em contacto	Observações
PFA_B (70 µm)	**Polioléter**	Vestígios de Polioléter à superfície nas condições estudadas; Não se verificou nenhuma alteração química.
	MDI	Detecção da banda de isocianato de forma mais acentuada no ensaio a 60ºC; Não há indícios de alteração química.

Pela análise das tabelas 7 e 8, verifica-se que os resultados obtidos para o contacto entre os dois tipos de revestimento e o Polioléter são idênticos aos registados no caso do PFA_A. No entanto, ao contrário do que foi observado nos testes entre PFA_A e MDI (figura 19), é detectada a banda de isocianato nos ensaios realizados com PTFE e PFA_B. Uma das razões para tal observação relaciona-se com a espessura do revestimento, que no caso de PFA_B se apresenta superior à de PFA_A (60 µm) e também pelo facto do PTFE se apresentar como um material mais poroso quando comparado com os revestimentos de PFA (Scheirs, 2001).

Após a realização dos ensaios de contacto com os três tipos de revestimento (PFA_A, PFA_B e PTFE) surgiu a hipótese de uma possível penetração do MDI no interior dos revestimentos e de uma deposição de Polioléter na superfície dos polímeros fluorados. Reflectindo sobre as figuras 16 e 18, as quais foram obtidas após um contacto instantâneo entre o filme de PFA_A e os reagentes e partindo do pressuposto que um período tão reduzido de contacto não será suficiente para a ocorrência de penetração de qualquer um destes compostos no revestimento podemos dizer que, qualquer vestígio de reagente detectado na análise por FTIR será apenas devido a uma deposição na superfície do filme em causa. No caso do Polioléter, os vestígios deste composto nos ensaios de contacto coincidiam com as bandas presentes no composto puro (figura 13). Por outro lado, a sua remoção apenas era possível com o recurso a papel humedecido. Pelo contrário, quando mergulhamos o PFA_A em MDI, verificamos que este é completamente removido com a simples passagem de papel absorvente, demonstrando que este composto não terá tendência para se depositar na superfície e que a detecção da sua presença após longos períodos de contacto poderá ser indicativo de penetração no revestimento.

Atingida esta fase e tendo em conta a curta duração do projecto, foi decidido que nos restantes ensaios apenas fosse estudado um material de revestimento, tendo sido acordado que esse revestimento seria o PFA_A.

Com base nesta decisão, contactaram-se novos filmes de PFA_A com Polioléter e MDI nas condições da tabela 6, de forma a realizar ensaios de medição de ângulos de contacto. A nível da limpeza, os filmes de PFA_A que contactaram individualmente com cada um dos reagentes apenas foram limpos com papel absorvente seco. A realização dos ensaios de medição de ângulos de contacto tinha como objectivo compreender a evolução das propriedades anti-aderentes do filme fluorado após contacto prolongado com os dois reagentes. Para além disso, a realização destes ensaios poderia permitir a análise do efeito da temperatura e do tempo de contacto provocado na tensão superficial deste tipo de revestimentos. Na tabela 9 encontram-se registados os valores da tensão superficial de cada um dos filmes analisados, bem como as componentes dispersivas e polares da tensão superficial. De referir que os valores médios dos ângulos de contacto obtidos para cada um dos filmes se encontram registados no Anexo 5.

Tabela 9 - Tensão superficial e respectivas componentes dispersivas e polares dos filmes analisados. Estes resultados resultam de valores médios de 3 medições com Água e 1-Bromonaftaleno em locais distintos do mesmo filme.

Temperatura	Filme	$t_{contacto}$ (h)	γ_S^d (mN/m)	γ_S^p (mN/m)	γ_S (mN/m)
AMB	PFA_A_Polioléter	48	18,2	5,0	23,2
		72	19,3	2,2	21,5
	PFA_A_MDI	48	21,8	0,85	22,7
		72	17,6	1,7	19,3
60ºC	PFA_A_Polioléter	48	16,3	6,1	22,4
		72	19,5	3,24	22,8
	PFA_A_MDI	48	21,0	0,8	21,8
		72	20,8	1,73	22,5

Fazendo a representação gráfica dos valores de tensão superficial dos filmes que contactaram com os dois reagentes em função do tempo de contacto e efectuando a comparação com a o valor de tensão superficial obtido para o PFA_A virgem, obtêm-se os gráficos da figuras 20 e 21. Como já foi referido anteriormente, foram realizadas três medições com cada um dos solventes utilizados, o que nos permitiu obter os intervalos de confiança para os valores da tensão superficial.

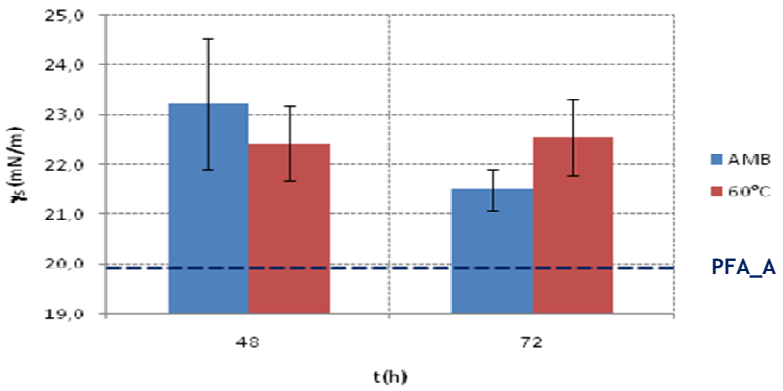


Figura 20 – Tensão superficial dos filmes que contactaram com Polioléter à temperatura ambiente e a 60ºC por um período de 48 e 72 horas. A linha a tracejado representa o valor obtido para a tensão superficial do PFA_A virgem. As barras de erro correspondem a intervalos de confiança de 95 % da distribuição t de Student.

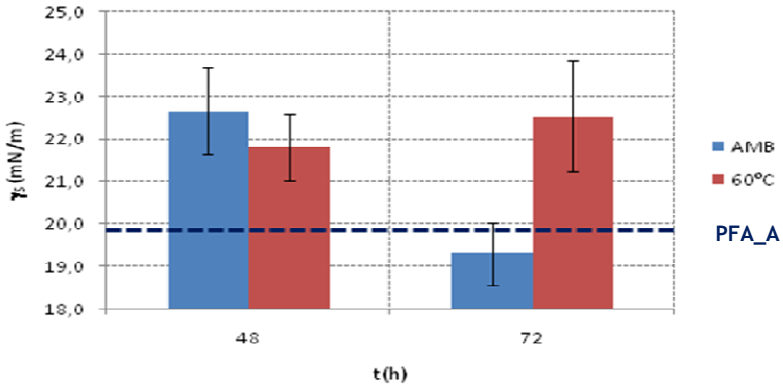


Figura 21 – Tensão superficial dos filmes que contactaram com MDI à temperatura ambiente e a 60ºC por um período de 48 e 72 horas. A linha a tracejado representa o valor obtido para a tensão superficial do PFA_A virgem. As barras de erro correspondem a intervalos de confiança de 95 % da distribuição t de Student.

Podemos verificar que a tensão superficial dos filmes de PFA_A que estiveram em contacto com Polioléter se apresenta superior em comparação com o valor obtido para o PFA_A virgem (tabela 3). Pela relação de equilíbrio descrita pela equação de Young (equação 3.3), verificamos que um aumento da tensão superficial do sólido implica uma diminuição do ângulo de contacto. Isto significa que as interacções sólido-líquido, nos filmes de PFA_A contactados com Polioléter, são superiores às existentes no filme virgem. Como consequência, a molhabilidade dos filmes analisados será superior. Analisando o efeito da temperatura, verificamos que a diferença dos valores de tensão superficial é pouco significativa quando aumentamos a temperatura, uma vez que esta diferença se encontra dentro do intervalo de confiança dos valores obtidos. O aumento do tempo de contacto, na

gama estudada, não parece também ter um efeito identificável no valor da tensão superficial do filme.

No caso dos filmes em contacto com MDI, verifica-se que o contacto com este reagente provoca igualmente um aumento da tensão superficial dos filmes de PFA_A. Comparando com o caso anterior, e partindo da ideia de que a tensão superficial contabiliza a contribuição das interacções polares, ou dipolo-dipolo e interacções dispersivas, ou forças de London, verifica-se que o aumento da tensão superficial dos filmes de PFA_A que contactaram com Polioléter é consequência de um aumento mais significativo por parte das interacções polares, uma vez que o Polioléter é um composto polar. Por sua vez, o aumento da tensão superficial dos filmes que contactaram com MDI deve-se essencialmente a um aumento das interacções dispersivas, uma vez que este reagente é apolar.

Relativamente ao efeito da temperatura nos valores de tensão superficial dos filmes que contactaram com MDI, podemos verificar que para um período de contacto de 48 horas a diferença entre os valores obtidos é pouco significativa. No que diz respeito ao período de contacto de 72 horas, verifica-se que o valor obtido à temperatura ambiente é de difícil interpretação. A sua proximidade face ao valor do PFA_A virgem poderia ser justificada com base na limpeza do filme de PFA_A que esteve mergulhado em MDI, a qual poderia ter removido o MDI existente no filme.

Após a determinação da tensão superficial destes filmes podemos concluir que contacto individual com cada um dos reagentes provoca um aumento da tensão superficial, devido à presença de resíduos na superfície, o qual implicará uma diminuição das propriedades iniciais de anti-aderência.

Pela técnica de microscopia electrónica, analisaram-se novos filmes de PFA_A que contactaram com cada um dos reagentes, individualmente, por um período de 72h a uma temperatura de 60ºC. De referir também que os filmes analisados apenas foram limpos com papel absorvente seco, uma vez que se pretendia observar o comportamento de possíveis vestígios destes reagentes nos revestimentos. Na figura 22 apresentam-se as imagens obtidas para os filmes de PFA_A que estiveram em contacto com Polioléter.

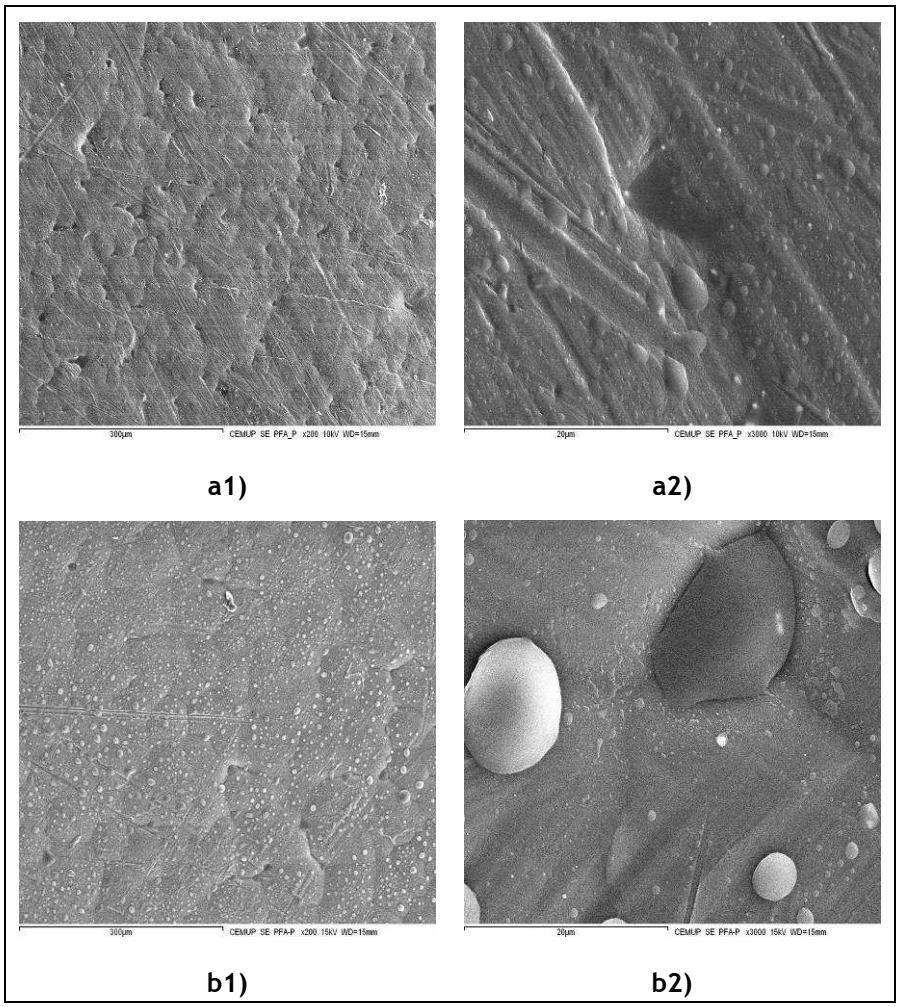


Figura 22 – Imagens de SEM de filmes de PFA_A que contactaram com Polioléter à temperatura de 60ºC durante 72 horas com uma ampliação de 200 (1) e 3000x (2). As figuras a) e b) correspondem a análises de filmes distintos.

Comparando a figura 22 com as imagens de SEM do PFA_A virgem (ver figura 12), verifica-se que a superfície deste filme se apresenta ligeiramente mais "lisa", sendo os interstícios menos notórios. Este facto poderá estar relacionado com uma homogeneização da superfície promovida pelo aquecimento a que os filmes foram submetidos.

É também visível a existência de pequenas gotículas dispostas na superfície do filme de PFA_A, as quais estarão associadas a vestígios de Polioléter, que permaneceram mesmo após limpeza com papel absorvente.

Posteriormente fez-se a análise da composição química do filme de PFA_A que contactou com Polioléter. De referir que o filme analisado correspondia ao apresentado na figura 22 a). Para a análise foram, novamente, consideradas duas zonas distintas: uma referente à zona "homogénea" e uma segunda referente à zona intersticial. Em cada uma destas zonas foram efectuadas três análises.

Realizou-se, também, uma análise semi-quantitativa baseada nos seguintes elementos: carbono, flúor e oxigénio, em cada um dos pontos analisados. Os resultados destas análises são apresentados no Anexo 7.

Seguindo o mesmo procedimento da análise do PFA_A virgem, determinou-se a razão de flúor-carbono média nas duas zonas consideradas ("homogénea" e intersticial) para o filme de PFA_A mergulhado em Polioléter. Os valores determinados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Valores das razões de flúor-carbono médias e respectivo erro na zona "homogénea" (H) e na zona intersticial (I) do PFA_A mergulhado em Polioléter.

$(F/C)_H$	$(F/C)_I$
3,38±0,05	0,95±0,6

Pela comparação dos valores obtidos, com os valores da referência (tabela 4), verificamos que a zona "homogénea" apresenta aproximadamente a mesma razão de flúor-carbono que a amostra de PFA_A virgem (3,12). Como tal, podemos concluir que, nas zonas analisadas, não se verificou alteração da composição relativamente à amostra. No que diz respeito à zona intersticial verifica-se que a razão de flúor-carbono diminuiu significativamente em comparação com a de PFA_A virgem (2,0), como consequência de um aumento significativo do teor em carbono. O aumento da percentagem de carbono deriva provavelmente da acumulação preferencial de Polioléter nas zonas intersticiais.

Na figura 23 apresentam-se as imagens obtidas para os filmes de PFA_A que estiveram em contacto com MDI. Pela sua análise encontramos diferenças ao nível da superfície, entre os dois filmes de PFA_A que contactaram com MDI. Assim o filme da figura 23 b2), parece exibir um resíduo sólido ao nível do interstício. De acordo com os tipos de MDI comercializados, aquele que foi utilizado neste trabalho consistia numa mistura de isómeros de MDI, 4,4´e 4,2´. Assim, as diferenças encontradas nos dois filmes PFA_A que contactaram com o MDI poderão ser justificadas por uma penetração mais acentuada, por parte dos isómeros deste reagente, no revestimento de PFA_A, sendo que a maior diferença de tempo verificada entre o contacto do filme com o reagente e o momento em que a análise foi realizada, poderá ter levado à formação de um resíduo sólido no filme da figura 23 b).

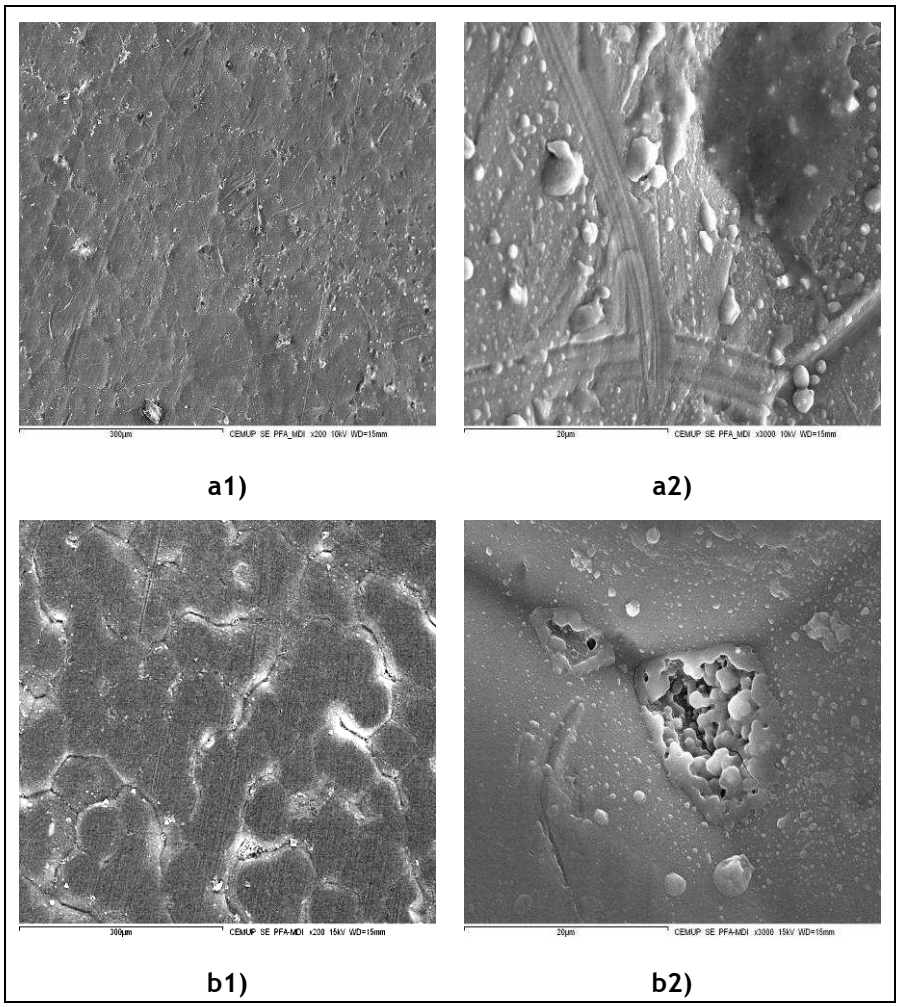


Figura 23 – Imagens de SEM de filmes de PFA_A que contactaram com MDI à temperatura de 60ºC durante 72 horas com uma ampliação de 200 (1) e 3000x (2). As figuras a) e b) correspondem a análises de filmes distintos.

Seguindo o mesmo procedimento do filme de PFA_A que contactou com Polioléter, fez-se a análise da composição química do filme de PFA_A mergulhado em MDI. De referir que o filme analisado correspondia ao apresentado na figura 23 a). Foram feitas as mesmas considerações a nível da distinção de zonas, ou seja, zona "homogénea" e zona intersticial, sendo realizadas três análises em cada uma destas zonas. Foi também realizada uma análise semi-quantitativa baseada nos seguintes elementos: carbono, flúor e oxigénio, em cada um dos pontos analisados. Os resultados destas análises encontram-se apresentados no Anexo 7.

Por fim, determinou-se a razão de flúor-carbono média nas duas zonas consideradas ("homogénea" e intersticial) para o filme de PFA_A mergulhado em MDI. Os valores determinados são apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Valores das razões de flúor-carbono médias e respectivo erro na zona "homogénea" (H) e na zona intersticial (I) do PFA_A mergulhado em MDI.

$(F/C)_H$	$(F/C)_I$
3,2±0,1	0,6±0,3

Pela análise da tabela 11 verificamos que a razão de flúor-carbono na zona "homogénea" se apresenta semelhante à obtida para o PFA_A virgem (3,12), o que nos leva a concluir que não houve contaminação do filme nesta zona. Por outro lado, e tal como se tinha verificado no caso do contacto do PFA_A com Polioléter, o teor em carbono aumenta significativamente nas zonas intersticiais deste filme. Contudo, este valor chega a ser ligeiramente inferior ao verificado na zona intersticial, para o contacto de PFA_A com Polioléter (0,95), uma vez que o teor de carbono presente em MDI é mais elevado do que no Polioléter. Outro aspecto relevante tem a ver com a detecção de azoto nos interstícios (ver anexo 7, figura A7.6), o que nos confirma tratar-se de MDI nestas zonas do filme de PFA_A mergulhado neste reagente.

4.3 Medição do índice de inchamento

Com o objectivo de avaliar a possibilidade de penetração dos reagentes nos revestimentos, foi realizado um teste que permitia medir a variação da massa dos revestimentos com o tempo, uma vez em contacto com os líquidos pretendidos (Park *et al*, 2005). Para tal, recorreu-se a filmes de PFA_A com dimensões de 3 x 19 cm e com uma espessura de 100 μm. Esta espessura correspondia ao máximo que era possível obter num revestimento deste tipo, o que nos permitiu, dentro das possibilidades, reduzir o erro das pesagens. Estes filmes foram mergulhados inicialmente em solventes conhecidos: água, dimetilformamida e benzeno a uma temperatura de 60ºC, sendo posteriormente pesados em intervalos de tempo definidos. A limpeza seria feita apenas com papel absorvente, de forma a remover apenas os vestígios superficiais de solvente.

Para avaliar o índice de inchamento recorreu-se à equação 4.1.

$$\textit{Índice de inchamento}\ (\%) = \frac{\textit{massa de filme molhado} - \textit{massa de filme seco}}{\textit{massa de filme seco}} \times 100 \qquad (4.1)$$

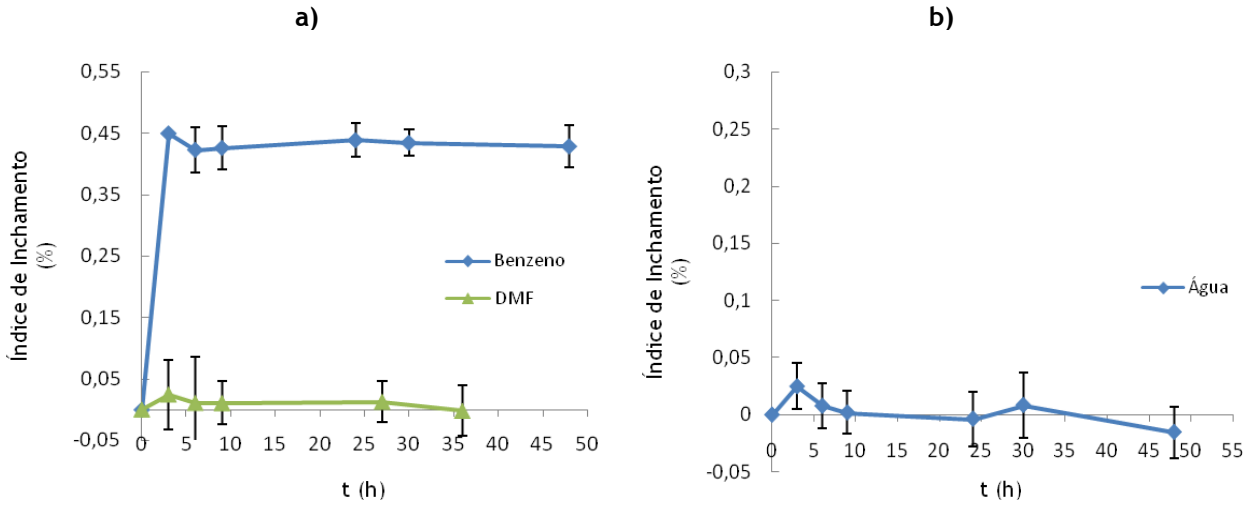


Figura 24 – Índice de inchamento do PFA_A em Benzeno, DMF e Água, a 60ºC, em função do tempo de contacto.

Observa-se na figura 24 que a água e a dimetilformamida, pelo facto de serem solventes polares, não alteram a massa do filme de PFA_A, isto é, não penetram no revestimento mesmo após longos períodos de contacto. Por sua vez, o benzeno, devido à sua apolaridade, penetra no revestimento, tendo como consequência um aumento de massa do filme. A uma temperatura de 60ºC o aumento de massa ocorre predominantemente nas primeiras três horas de contacto, havendo uma posterior estabilização devido à saturação do material.

Estes mesmos ensaios foram posteriormente repetidos com Polioléter e MDI, nas mesmas condições do PFA_A mergulhado em Benzeno, DMF e Água. Os resultados obtidos encontram-se descritos no gráfico da figura 25.

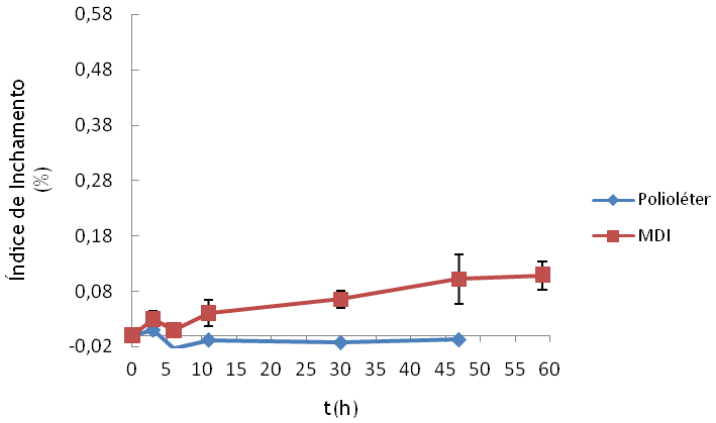


Figura 25 – Índice de inchamento do PFA_A em Polioléter e MDI, em função do tempo de contacto.

Pela análise do gráfico da figura 25, verifica-se que o Polioléter, composto polar, não penetra no PFA_A, o que está de acordo com a hipótese formulada nas análises do efeito de contacto, de que este reagente apenas se depositaria na superfície do revestimento. No que diz respeito ao MDI, verifica-se um aumento lento da massa de PFA_A. De notar o contraste com o verificado no caso do Benzeno, cuja penetração é mais rápida no período inicial de contacto. Verifica-se também que o valor atingido para o índice de inchamento no tempo de análise (60 horas) é ainda bastante inferior ao conseguido com o Benzeno. Tal pode ser justificado pela diferença de apolaridade entre os dois compostos, sendo que o benzeno é mais apolar que MDI sendo favorecida a sua penetração no filme. Por outro lado, o facto de o MDI ser um composto que apresenta dimensões superiores ao Benzeno, leva a que a sua difusividade seja menor, daí que a penetração ocorra em menor grau. Por fim, conclui-se também que a estabilização de massa com MDI é mais lenta relativamente aos casos anteriormente estudados.

4.4 Simulação da produção de espumas em molde aberto

Com recurso a um molde aberto, foi simulada a produção de espumas de poliuretano em condições de crescimento livre. Para a sua produção foi utilizada uma formulação cedida pelo Grupo Copo, sendo que a reacção ocorreu nas condições apresentadas na tabela 12.

Tabela 12 – Condições utilizadas na produção das espumas de poliuretano.

Temperatura do molde (ºC)	Temperatura de Cura (ºC)	t_{cura} (min)
60	100	15

Como o objectivo destes ensaios era o de detectar a presença de alguma alteração química nos revestimentos quando aplicados nos moldes de espumas de poliuretano, foram colocadas placas (3 x19 cm) revestidas com PFA_A, no interior do molde de forma a poder estudar a evolução do revestimento com o número de espumas de poliuretano produzidas. Assim, realizaram-se 10 ensaios, o que permitiu a análise dos filmes de PFA_A em duas situações distintas, ou seja, após 5 e 10 utilizações. Este estudo dar-nos-ia informações sobre o comportamento dos revestimentos ao longo dos diversos ensaios, bem como a possibilidade de contactar pessoalmente com os problemas relatados pelo Grupo Copo, isto é, aumento da adesão das espumas ao revestimento à medida que aumentava o número de utilizações.

Figura 26 – Molde utilizado na simulação de espumas em crescimento livre.

A nível experimental, os ensaios foram iniciados com o aquecimento do molde até aos 60ºC. Posteriormente a mistura reaccional (Polioléter+MDI) após agitada, foi vertida sobre o molde, promovendo-se o contacto com o revestimento. Após este processo, o molde contendo a mistura reaccional foi aquecido até aos 100ºC, permanecendo a esta temperatura por um período de 15 minutos, durante o qual se daria a cura da espuma. Depois de removida a espuma com auxílio de papel desmoldante, encontrávamo-nos novamente em condições de repetir o procedimento. Atingido o 5º ensaio, foi destacado um dos filmes utilizado como revestimento do molde, de forma a poder ser analisado. A nível de limpeza foram utilizados dois métodos, um deles que consistia na limpeza com papel absorvente e um segundo no qual era utilizado papel absorvente humedecido. Este procedimento foi repetido após o 10º ensaio.

Os filmes foram analisados pela técnica de FTIR em transmitância e em ATR.

Na figura 27 apresentam-se os espectros obtidos para o filme de PFA_A utilizado em 10 ensaios de produção de espumas de poliuretano bem como a respectiva comparação com espectro do PFA_A virgem.

A análise dos resultados obtidos permite-nos afirmar em primeira instância que a única alteração verificada neste filme de PFA_A se deve à presença da banda de ligações C-H alifáticos (3000-2700 cm^{-1}) do Polioléter. Tal evidência é verificada após o ATR do filme limpo com papel absorvente. No entanto, depois de limpo com papel humedecido, os espectros obtidos em transmitância e ATR deste filme revelam-nos que os vestígios de Polioléter são removidos, o que está de acordo com a ideia de que este reagente não penetra no interior dos revestimentos exibindo apenas uma tendência para se depositar na superfície dos mesmos.

A análise cuidada destes espectros mostra-nos, que nas condições estudadas, não existe alguma evidência de alteração química no revestimento analisado, mesmo após 10 utilizações.

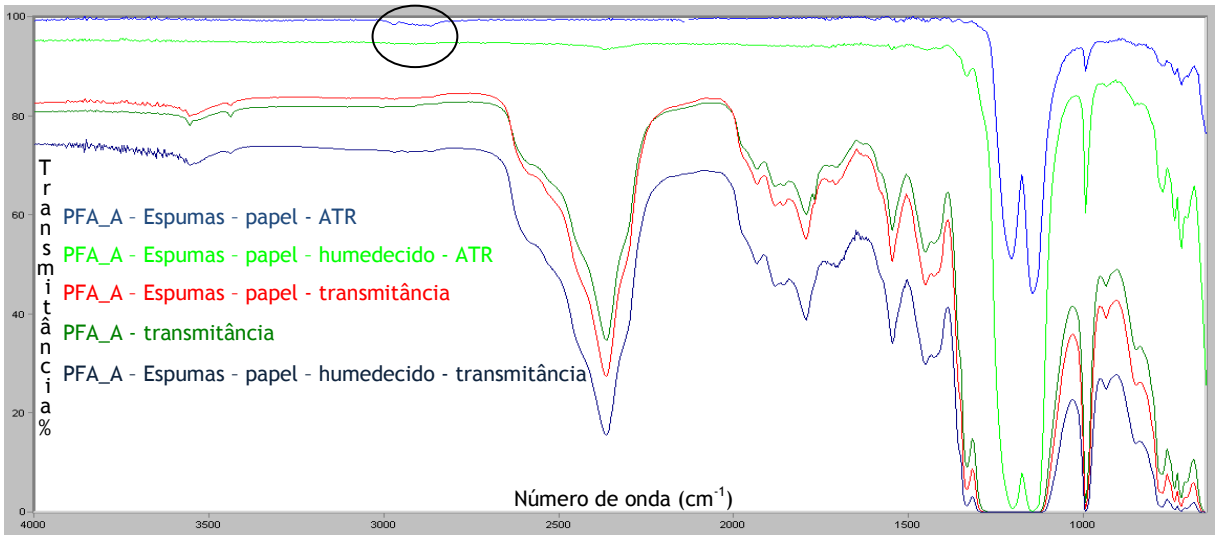


Figura 27 – Comparação dos espectros obtidos para o PFA_A utilizado em 10 ensaios de produção de espumas em molde aberto com o espectro de PFA_A virgem. Foram utilizadas duas formas distintas de limpeza superficial dos filmes, com papel seco e com papel humedecido com água.

4.5 Simulação da produção de espumas em molde fechado

Relativamente à tarefa anterior, a realização destes novos ensaios apresenta como principal diferença a utilização de um molde pressurizado, o qual nos iria garantir uma maior proximidade face ao processo utilizado na produção de espumas por parte do Grupo Copo.

De referir que o molde foi revestido de forma a facilitar o acto de desmoldagem das espumas produzidas.

Nestes ensaios foram utilizadas pequenas placas (8 x 8 cm) revestidas com PFA_A, as quais foram colocadas no interior do molde em causa. A utilização de placas com estas dimensões permitiu destacar os filmes de acordo com o tipo de ensaios realizados. No entanto, decidiu-se aumentar o número de ensaios de produção de espumas de forma a garantir que seria atingido o ponto em que existisse uma nítida perda das propriedades anti-aderentes do revestimento. Assim, os filmes foram analisados após 10 e 20 utilizações com os mesmos métodos de limpeza que na tarefa anterior, ou seja, recurso a papel absorvente seco e humedecido com água.

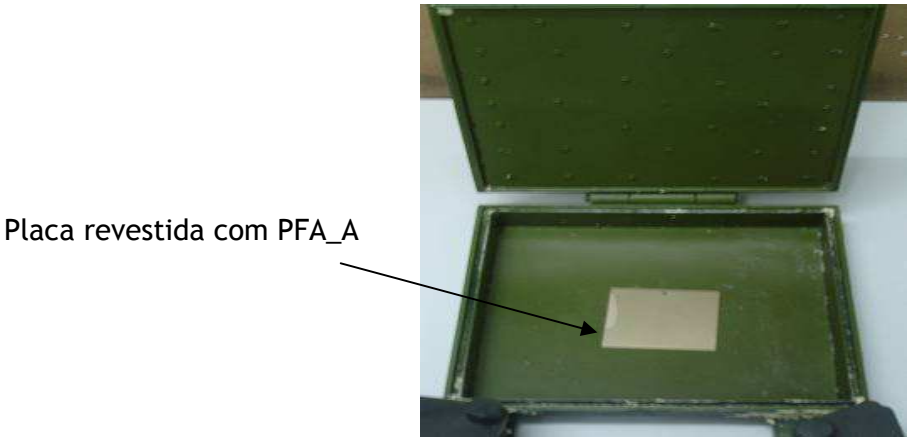


Figura 28 – Imagem da disposição das placas de PFA_A testadas no molde pressurizado.

Na figura 29 apresentam-se os espectros obtidos para o filme de PFA_A utilizado em 20 ensaios de produção de espumas de poliuretano em molde fechado bem como o espectro do PFA_A virgem.

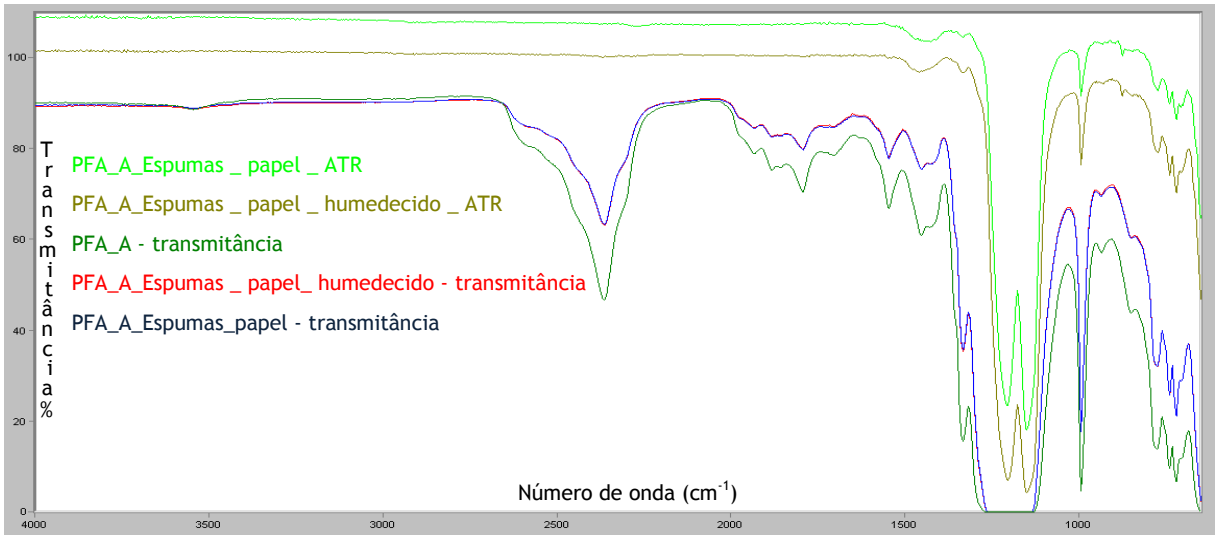


Figura 29 – Comparação dos espectros obtidos para o PFA_A utilizado em 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado com o espectro de PFA_A virgem. Foram utilizadas duas formas distintas de limpeza superficial dos filmes, com papel seco e com papel humedecido com água.

A análise desses espectros não permitiu encontrar evidências de alteração química dos filmes de PFA_A após a realização de 20 ensaios. Por outro lado, e tendo em conta os ensaios realizados em molde aberto (figura 27), não são detectadas as bandas de C-H (3000-2700 cm^{1}) características do Polioléter. Esta diferença poderá ser justificada com base num processo de cura mais eficiente face ao verificado quando se utilizou o molde aberto. No que diz respeito

aos dois métodos de limpeza, o FTIR não permitiu detectar diferenças na composição química dos filmes analisados.

Em termos de adesão da espuma ao molde, foi possível verificar que à medida que o número de ensaios ia aumentando, o acto de desmoldagem era realizado com maior dificuldade, ou seja, as espumas produzidas apresentavam maior adesão ao molde.

Recorrendo a novos filmes de PFA_A submetidos aos ensaios de espumas em molde fechado foram realizados ensaios de medição de ângulos de contacto. De referir que os filmes de PFA_A utilizados foram apenas limpos com papel absorvente. Os valores obtidos foram posteriormente comparados com o valor de referência, isto é, com o valor de tensão superficial do filme de PFA_A virgem.

A representação gráfica dos valores de tensão superficial dos filmes utilizados nestes ensaios em função do número de espumas produzido permitiu obter o gráfico da figura 30.

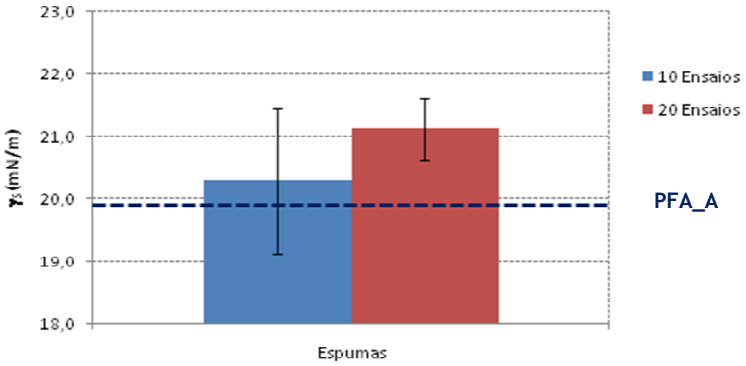


Figura 30 – Tensão superficial dos filmes de PFA_A submetidos a 10 e 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado. A linha a tracejado representa o valor obtido para a tensão superficial do PFA_A virgem. As barras de erro correspondem a intervalos de confiança de 95 % da distribuição t de Student.

Verifica-se que após 10 ensaios a tensão do filme de PFA_A não pode ser distinguida da do filme virgem, devido à amplitude do intervalo de confiança. No caso do filme de PFA_A utilizado em 20 ensaios verifica-se um aumento, embora não muito significativo, do valor da tensão superficial relativamente ao do PFA_A virgem (19,9 mN/m).

Posteriormente foram realizados ensaios de microscopia electrónica com os filmes de PFA_A submetidos aos ensaios de produção de espumas, de forma a observar as principais alterações a nível de topografia no revestimento. De referir, novamente, que para estes ensaios foram utilizados filmes novos de PFA_A.

Na figura 31 são apresentados os resultados obtidos para os filmes submetidos a 10 e 20 ensaios de produção de espumas de poliuretano.

Verifica-se que, para o caso de 10 ensaios, o filme de PFA_A apresenta uma morfologia superficial semelhante à da amostra de PFA_A virgem, (figura 12), sendo visível a existência de interstícios. Por sua vez, no caso do filme de PFA_A utilizado em 20 ensaios, a superfície parece bastante mais "homogénea". Isto pode estar relacionado com o já referido efeito do aquecimento sucessivo contribuir para uma gradual coalescência do filme. No entanto, uma vez que apenas foi recolhida uma imagem para este filme, esta hipótese deve tomada com as devidas reservas.

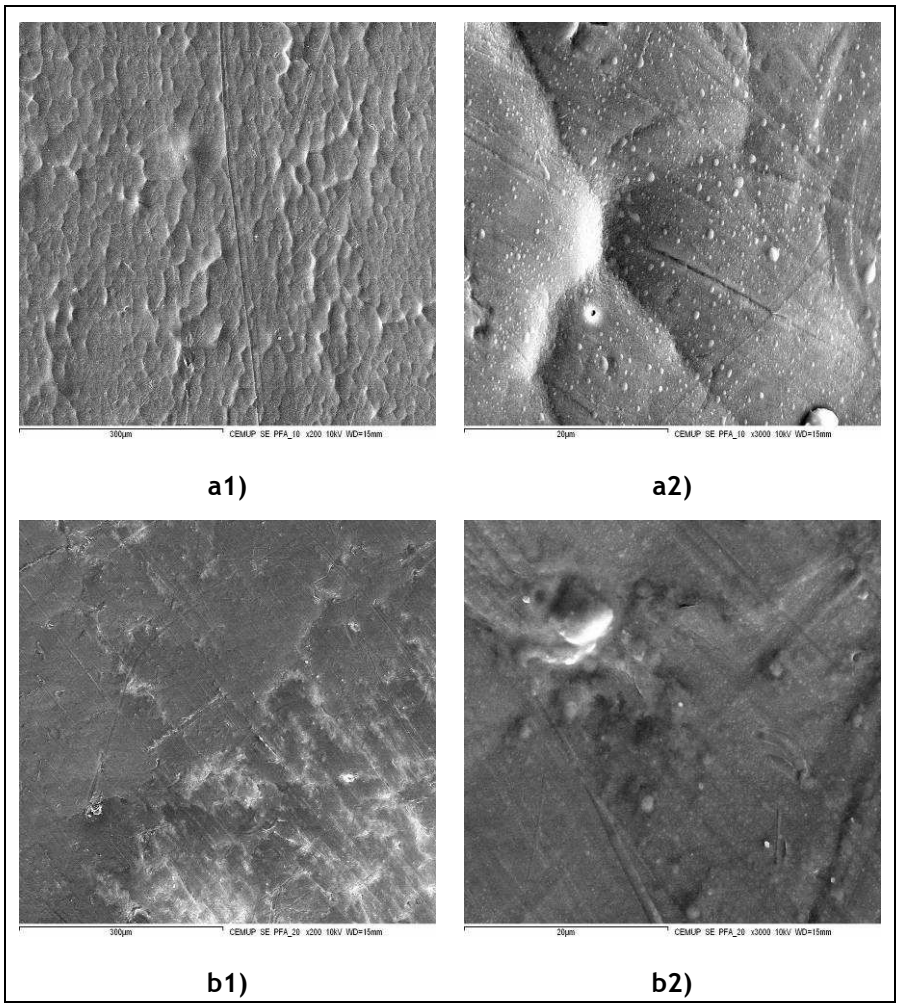


Figura 31 – Imagens de SEM de filmes de PFA_A submetidos a a)10 e b) 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado com uma ampliação de 200 (1) e 3000x (2).

Tal como nos ensaios anteriores de microscopia electrónica, foi realizada uma análise da composição química e também uma análise semi-quantitativa dos elementos presentes nos filmes de PFA_A submetidos à produção de espumas em molde fechado. Os espectros

encontram-se apresentados no Anexo 7. De acordo com a distinção entre zona "homogénea" e intersticial, foram determinadas as razões de flúor-carbono médias para os filmes analisados.

De referir que no caso do filme de PFA_A submetido a 10 ensaios, verificou-se que a superfície deste filme se apresentava bastante "homogénea", não sendo visível a presença de zonas intersticiais. Como tal apenas se determinou a razão de flúor-carbono média na zona "homogénea" como representativa de toda a superfície analisada. Os valores obtidos para os filmes analisados são apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Valores das razões de flúor-carbono médias e respectivo erro na zona "homogénea" (H) e na zona intersticial (I) dos filmes de PFA_A submetidos a 10 e 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado.

Filme	$(F/C)_H$	$(F/C)_I$
PFA_A - 10 ensaios	3,2±0,2	-----
PFA_A – 20 ensaios	3,60±0,07	0,6±0,2

Pela análise dos valores apresentados na tabela 13, verifica-se que para o filme de PFA_A submetido a 10 ensaios a relação entre flúor e carbono é aproximadamente igual à verificada no revestimento virgem (3,12), o que confirma que, após 10 ensaios de produção de espumas, as propriedades anti-aderentes do revestimento se tenham mantido inalteradas. Em relação ao filme de PFA_A submetido a 20 ensaios, verifica-se que, tal como nos casos anteriores, a razão de flúor-carbono se apresenta aproximadamente igual ao obtido para a nossa referência de PFA_A. Por outro lado, o valor verificado na zona intersticial do revestimento (0,6) segue a tendência dos registados nos filmes que contactaram individualmente com os reagentes (Polioléter e MDI), os quais reflectem um aumento significativo no teor em carbono (ver tabelas 10 e 11).

Para tentar perceber qual o reagente que provocou um aumento do teor em carbono analisou-se a razão teórica de carbono-oxigénio existente no Polioléter e no MDI, uma vez que estes são os elementos comuns a ambos os reagentes, e comparou-se com a razão obtida para a zona intersticial do filme de PFA_A submetido a 20 ensaios.

Partindo das respectivas fórmulas químicas e fazendo a conversão da razão de átomos para uma razão mássica obtiveram-se os resultados registados na tabela 14.

Tabela 14 – Razões teóricas de carbono-oxigénio no Polioléter e no MDI.

Reagente	$(C/O)_{teórico}$
Polioléter	2,25
MDI	5,63

De acordo com a análise elementar, realizada ao filme de PFA_A utilizado nos 20 ensaios, foi obtida uma razão de carbono-oxigénio média igual a 5,0±0,5. Comparando este valor com as razões teóricas de carbono-oxigénio existentes em cada um dos reagentes, verifica-se que este resultado sugere a presença de MDI nos interstícios do filme de PFA_A. No entanto, este resultado terá de ser interpretado com algumas reservas, uma vez que as análises semi-quantitativas realizadas a partir do SEM baseiam-se num volume específico de componente, o qual, no caso da nossa análise, poderá contabilizar influências de diferentes compostos e não unicamente do material que não existia inicialmente no filme de PFA_A virgem.

5 Conclusões

Após a finalização do trabalho é possível extrair as seguintes conclusões:

- O Polioléter e MDI, não provocam alterações a nível químico, detectáveis por FTIR, nos revestimentos baseados em PTFE e PFA proveniente de dois produtores distintos.
- O Polioléter revela tendência para se depositar na superfície dos revestimentos fluorados enquanto o MDI penetra ao longo do tempo no interior desses mesmos revestimentos.
- O contacto individual do Polioléter e do MDI com revestimentos de PFA_A por longos períodos de tempo leva a um aumento da tensão superficial deste tipo de revestimentos, o que implicará a redução das suas propriedades anti-aderentes.
- As análises de microscopia electrónica de varrimento (SEM) indicam a presença de interstícios na superfície dos filmes fluorados, que resultam do processo de cura do revestimento.
- As análises elementares realizadas em SEM revelam a contaminação do PFA_A ao nível das zonas intersticiais após contacto individual com Polioléter e MDI.
- Os sucessivos ensaios de produção de espumas não provocam alterações a nível químico nos revestimentos baseados em PFA_A, detectáveis por FTIR.
- O aumento do número de ensaios provoca um aumento da tensão superficial dos revestimentos, implicando uma maior adesão das espumas ao molde como consequência da perda das propriedades anti-aderentes.
- A análise da composição química dos filmes de PFA_A utilizados nas espumas revela a presença de contaminante nas zonas intersticiais do revestimento após 20 ensaios, a qual poderá estar associada à penetração de MDI.

Face aos resultados, será possível formular uma hipótese para o problema da adesão de espumas de poliuretano aos revestimentos fluorados dos moldes. A evidência de que o MDI penetra no filme de revestimento, implicando um mecanismo de adsorção superficial seguida de difusão, poderá ser a chave para essa hipótese. Esta acumulação sucessiva de MDI nas camadas superficiais do revestimento, provavelmente facilitada pela presença de zonas intersticiais, origina:

- Alteração da tensão superficial do revestimento, com a consequente perda de anti-aderência.
- Formação de pontos reactivos na superfície do revestimento que poderão promover a reacção com o Polioléter da formulação das espumas.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

Podemos considerar que o objectivo principal deste trabalho representava a primeira de duas partes de um tema sobre o qual não havia muita informação. Esta primeira parte consistia na compreensão e caracterização das causas associadas à perda das propriedades anti-aderentes dos revestimentos fluorados quando aplicados nos moldes de espumas de poliuretano.

No início deste trabalho foram definidos objectivos relacionados com aquelas que pensávamos puderem ser as causas para o problema de adesão das espumas de poliuretano aos moldes.

Uma das suposições era que pudesse haver alteração química nos revestimentos fluorados, provocada pela existência de grupos terminais instáveis na cadeia do polímero. Como tal, realizaram-se inicialmente ensaios de contacto individual entre os reagentes utilizados na produção de espumas de poliuretano (Polioléter e MDI) e os revestimentos fluorados. Numa fase posterior testou-se a evolução de revestimentos baseados em PFA_A após contacto com a mistura reaccional, em molde aberto e molde pressurizado. A concretização deste objectivo foi conseguida com recurso à técnica de espectroscopia por infravermelho, a qual, dentro de certas limitações, permitiu analisar os principais grupos funcionais nos revestimentos em estudo.

Outro dos objectivos passava pela análise de possíveis imperfeições na superfície dos revestimentos, as quais fossem propícias à formação de pontos de ancoragem das espumas nos revestimentos. Foi também considerada a possibilidade de penetração nos revestimentos fluorados por parte de um ou mais reagentes utilizados na produção das espumas. Para a concretização destes objectivos recorreu-se à técnica de microscopia electrónica de varrimento, a qual permitiu analisar a topografia e a composição química dos revestimentos fluorados em estudo.

Finalmente era objectivo deste trabalho avaliar a tensão superficial dos revestimentos estudados ao longo dos diversos ensaios, o qual foi cumprido através de uma técnica de medição de ângulos de contacto em sólidos.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

No que diz respeito às limitações do trabalho realizado, foi possível constatar que a técnica de espectroscopia de infravermelho era pouco sensível na detecção das possíveis alterações químicas em estudo. Como tal, sugeria-se a nível de trabalho futuro, o recurso a técnicas como a espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Esta técnica apesar de ser mais complexa e mais cara, apresenta como vantagem o facto de ser mais precisa e representativa da estrutura das amostras analisadas.

A nível de microscopia electrónica de varrimento, sugere-se a realização de análises a um maior número de filmes, de forma a aumentar a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

De acordo com a ideia de que a existência de zonas intersticiais nos revestimentos facilitam a incorporação de material, seria interessante estudar a influência que a cura do polímero exerce no desempenho dos revestimentos. A este nível a parceria com a Flupol seria de extrema importância, uma vez que permitiria o estudo de revestimentos com diferentes condições de cura.

6.3 Apreciação final

Na minha opinião, considero que a realização deste trabalho foi bastante vantajosa para todos os seus intervenientes. No plano pessoal, destaco o facto de este ter sido o primeiro contacto com o mundo industrial, o qual se revelou extremamente enriquecedor e gratificante.

Apesar de o objectivo principal deste trabalho não ter sido atingido, ou seja, não sabermos apontar com certezas quais as causas para a perda de anti-aderência dos revestimentos fluorados em moldes de espumas de poliuretano, a verdade é que, creio terem sido dados passos importantes para o conhecimento completo de todas as problemáticas envolvidas.

Referências

- Adam, N., Avar, G., Blankenheim, H., Friederichs, W., Giersig, M., Weigand, E., Halfmann, M., Wittbecker, F. W., Larimer, D. R., Maier, U., Ahrens, S.M., Noble, K.L., Wussow, H. G. *Polyurethanes* (2005).
- Araki, T., Sanemasa, H., Kumegawa, M., Oka, N., Shimizu, T., Material for fluorine-containing coating composition and method for coating by using same, US 6069215, 2000.
- Atsushi, F., Naoko, S. Patent for producing a tetrafluoroethylene/perfluoro (alkyl vinyl ether) copolymer, European Patent Application 1 178 058 A1, 2002.
- Cordeiro, N., Magalhães, A. *Introdução à Estatística - Uma perspectiva química*. Lidel, 2004.
- Ebnesajjad, S. *Fluoroplastics, Volume 1 – Non-Melt Processible Fluoroplastics*. William Andrew Inc, 2000.
- Etzler, F. M. Characterization of surface free energies and surface chemistry of solids. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, **Vol. 3**, 219-264 (2003).
- Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*. Thieme, New York, 1997.
- Lappan, U., Geibler, U., Uhlmann, S. Radiation-induced grafting of styrene into radiation-modified fluoropolymer films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **236,** 413-419, (2005).
- Lee, S., Park, J. S., Lee, T. R. The wettability of fluoropolymer surfaces: influence of surface dipoles. *Langmuir*, **24**, 4817-4826, (2008).
- Leivo, E., Wilenius, T., Kinos, T., Vuoristo, P., Mantyla, T. Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings. *Progress in Organic Coatings*, **49**, 69-73 (2004).
- Luner, P. E. Surface free energies of cellulose ether films. *Contact angle, Wettability and Adhesion*, **Vol. 2**, 299-315 (2002).
- McKeen, L. W., *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook- The Definitive User´s Guide and Databook,* William Andrew Publishing, 2006.

- Moynihan, R. E. The molecular structure of perfluorocarbon polymers. Infrared studies on plytetrafluoroethylene. *Journal of the American Chemical Society*, **81**, 1045-1050 (1959).
- Nasef, M. M., Saidi, H., Nor, H. M., Dahlan, K. Z. M., Hashim, K. Cation Exchange Membranes by Radiation-Induced Graft Copolymerization of Styrene onto PFA Copolymer Films. I.Preparation and Characterization of the Graft Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science,* **73**, 2095–2102 (1999*)*.
- Okubo, M., Tahara, M., Saeki, N., Yamamoto, T. Surface modification of fluorocarbon polymer films for improved adhesion using atmospheric-pressure nonthermal plasma graft-polymerization. *Thin Solid Films* (2007).
- Parada, M. A., Almeida, A., Muntele, C., Muntele, I., Ila, D. Effects of MeV proton bombardment in thin film PFA and FEP polymers. *Surface & Coatings Technology*, **196**, 378-382, (2005).
- Park, K. R., Kang, P. H., Nho, Y. C. Preparation of PFA-g-polystyrene sulfonic acid membranes by the y-radiation grafting of styrene onto PFA films. *Reactive & Functional Polymers*, **65**, 47-56, (2005).
- Scheirs, J. *Fluoropolymers - Technology, Markets and Trends*. Rapra, Shawbury, 2001.
- Silva, A. L. D., Martínez, J. M. M., Bordado, J. C. M. Influence of the free isocyanate content in the adhesive properties of reactive trifunctional polyether urethane quasi-prepolymers. *International Journal of Adhesion & Adhesives,* **26,** 355-362 (2006).
- Silverstein, R. M., Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., 6th ed., 1997.
- Solomons, G., Fryhle, C. *Organic Chemistry,* LTC, 7thed, John Wiley and Sons, New York, 2001.
- Sprang, N., Theirich, D., Engemann, J. Surface Modification of fluoropolymers by microwave plasmas: FTIR investigations. *Surface and Coating Technology,* **98**, 865-871 (1998).
- Teti, J., Yallourakis, M.D., Metal substrates with fluorocarbon polymer coatings, GB 1408882, 1975
- Wålinder, M. *Wetting phenomena on wood: factors influencing measurements of wood wettability*. Doctoral Thesis, KTH-Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2000.

- Wheland, R.C., Kaku, M., Kuno, T., Uschold, R.E., Iwato, S., Fluoropolymer coatings containing telomers, WO 050497, 2006.
- Witzko, R., Fluorkunststoffbeschichtung mit Fullstof Aktivkohle zur Verhinderung der Korrosion, European Patent Application 0282952, 1988.
- Yilgor, E., Burgaz, E., Yurtsever, E., Yilgor, I. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers. *Polymer*, **41**, 849-857 (2000).

Anexo 1 Espectros das amostras de PTFE e PFA_B

Nesta secção serão apresentados os espectros dos filmes de PTFE e PFA de marca B analisados na secção 4.1 da Discussão de Resultados.

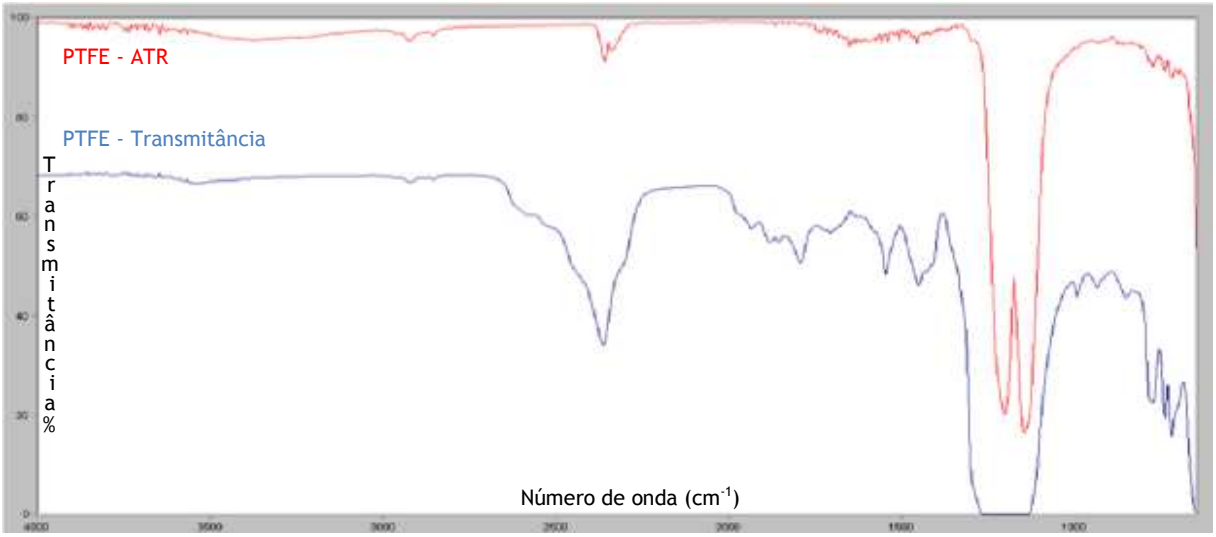


Figura A1.1 – Espectro do PTFE obtido em transmitância e ATR.

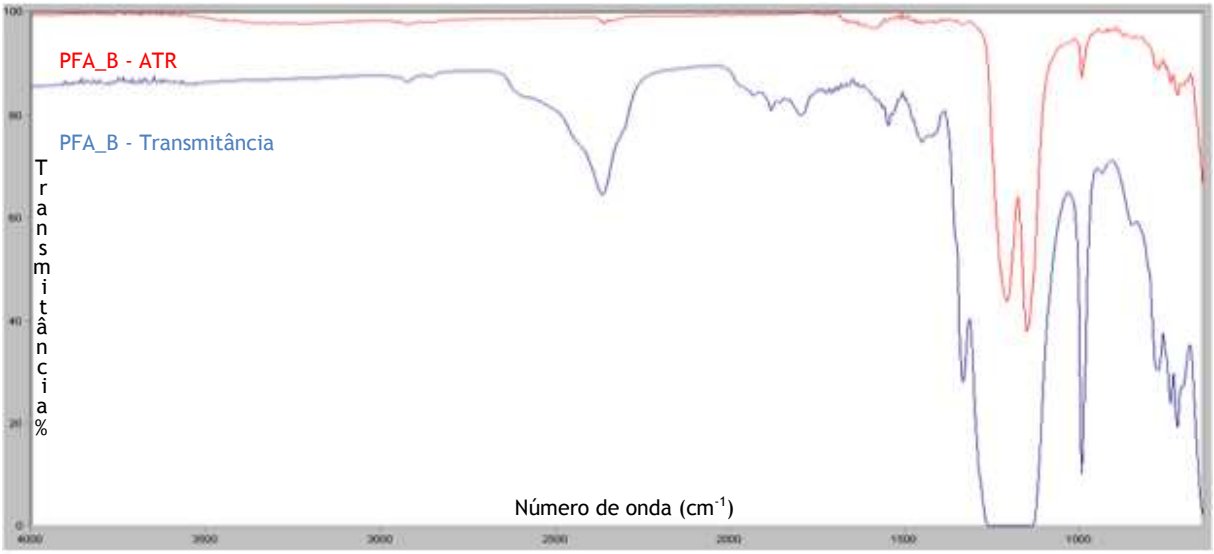


Figura A1.2 – Espectro do PFA_B obtido em transmitância e ATR.

Anexo 2 Estudos de Limpeza dos Filmes de Revestimento Fluorado

Para o estudo da limpeza dos filmes fluorados, transferiram-se os reagentes (MDI e Polioléter) para dois tubos de ensaio e mergulharam-se dois filmes de PFA_A nos respectivos tubos, por períodos pré-definidos, promovendo um contacto entre o filme e o líquido. Depois de retirados, os filmes foram limpos. No caso do revestimento que contactou com Polioléter, mergulhou-se o filme num tubo de ensaio contendo água, limpando-se posteriormente a superfície com papel absorvente. Este filme foi depois analisado por FTIR em modo transmitância e comparado com o espectro do PFA_A virgem. A comparação é apresentada na figura A2.1.

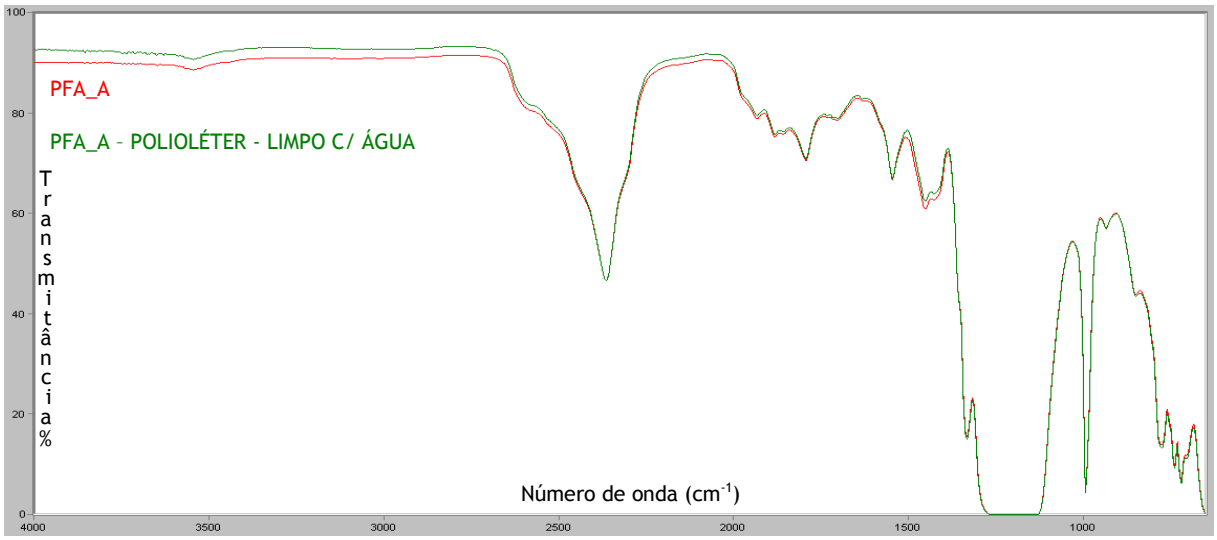


Figura A2.1 - Espectro de transmitância do filme de PFA_A mergulhado em Polioléter após limpeza com água e sua comparação com o PFA_A virgem.

Pela análise dos espectros da figura A2.1 verifica-se que, após limpeza, o filme que contactou com Polioléter não exibe vestígios deste reagente, uma vez que o seu espectro coincide com o do PFA_A virgem. Assim, concluímos que o solvente utilizado remove eficazmente o Polioléter da superfície do filme.

No caso do filme que contactou com MDI utilizou-se o mesmo processo de limpeza, isto é, imersão do filme num tubo de ensaio com água, limpando posteriormente a superfície do filme com papel absorvente.

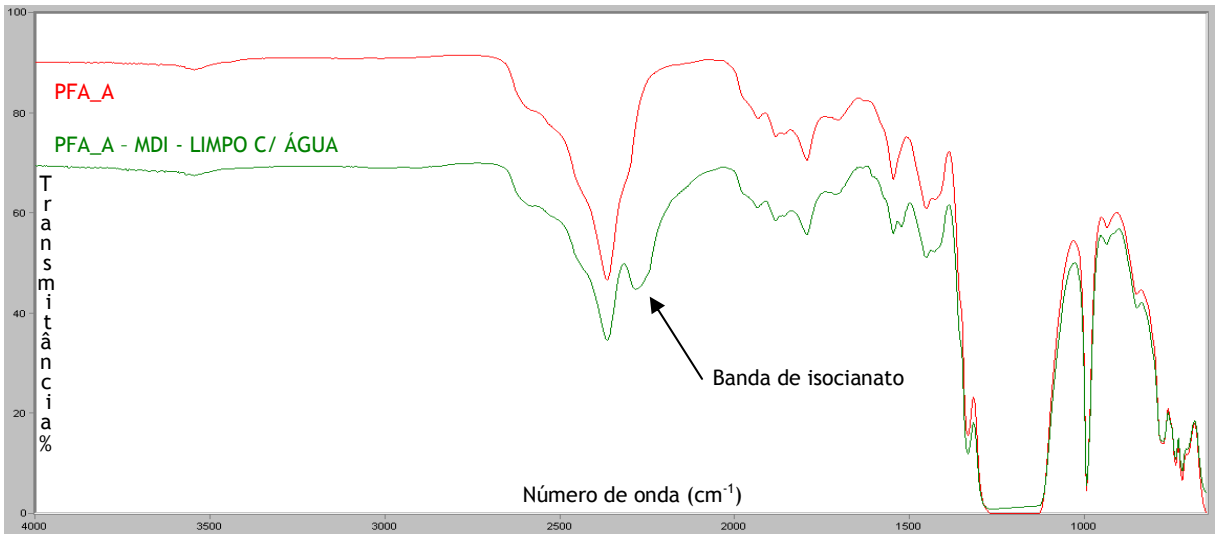


Figura A2.2 – Espectro de transmitância do filme de PFA_A mergulhado em MDI após limpeza com água e sua comparação com o PFA_A virgem.

Comparando o espectro do PFA_A virgem com o do PFA_A mergulhado em MDI verificamos a presença da banda de isocianato a 2275 cm^{-1} que não aparece na referência (PFA_A virgem). O facto de o MDI ser hidrofóbico dificulta a sua remoção com água, como tal concluiu-se que a água não era o agente de limpeza mais indicado. Assim sendo, substitui-se o solvente de limpeza por acetona obtendo o espectro apresentado na figura A2.3.

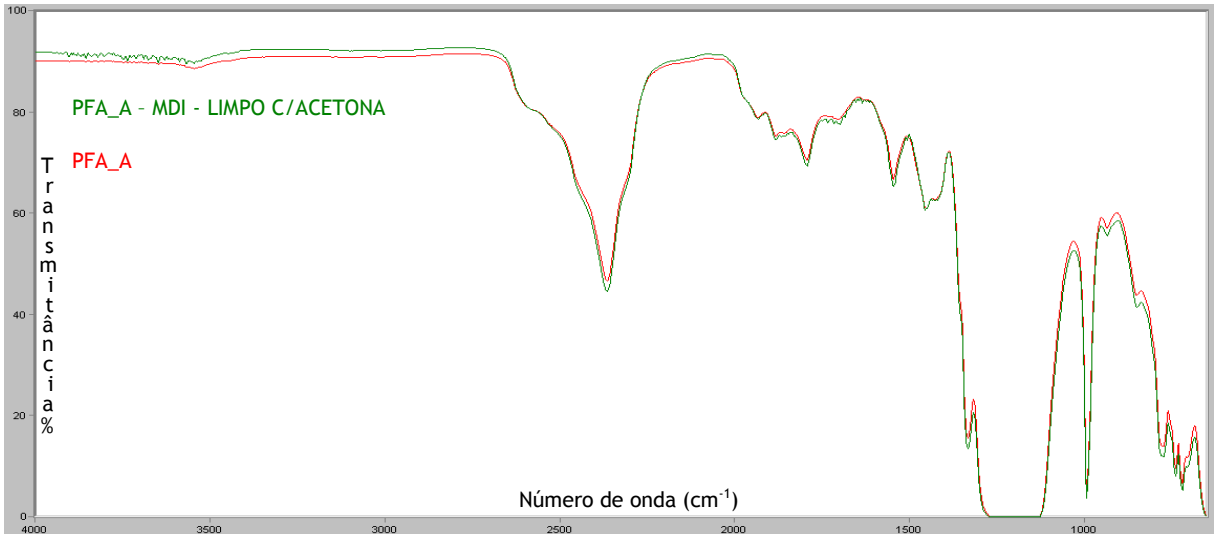


Figura A2.3 – Espectro de transmitância do filme de PFA_A mergulhado em MDI após limpeza com acetona e sua comparação com o PFA_A virgem.

Como se pode verificar pela análise da figura A2.3, o espectro de PFA_A que contactou com MDI e o espectro do PFA_A virgem são idênticos, o que permitiu concluir que a acetona removia eficazmente o MDI da superfície do filme de PFA_A.

Após o surgimento de uma nova banda no filme de PFA_A contactado com MDI foi realizado um teste de despistagem com o objectivo de perceber se essa nova banda estaria associada ao líquido de limpeza. Para tal, mergulhou-se o PFA_A num tubo contendo acetona por um período de uma hora. Depois de retirado o filme foi limpo e foi traçado o seu espectro, o qual foi comparado com o espectro da acetona. Os resultados obtidos são apresentados na figura A2.4.

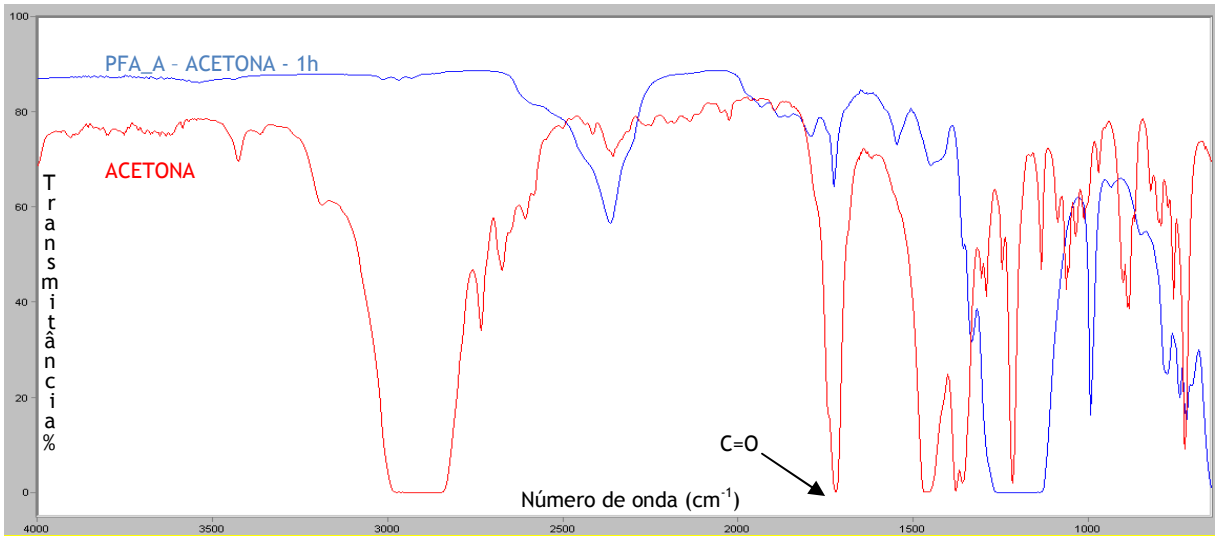


Figura A2.4 – Espectro de transmitância do filme de PFA_A mergulhado em acetona e sua comparação com o espectro da acetona.

Anexo 3 Espectros dos Ensaios de Contacto

Nesta secção serão apresentados os espectros dos filmes utilizados nas análises dos efeitos de contacto com Polioléter e MDI para as temperaturas ambiente e 60ºC.

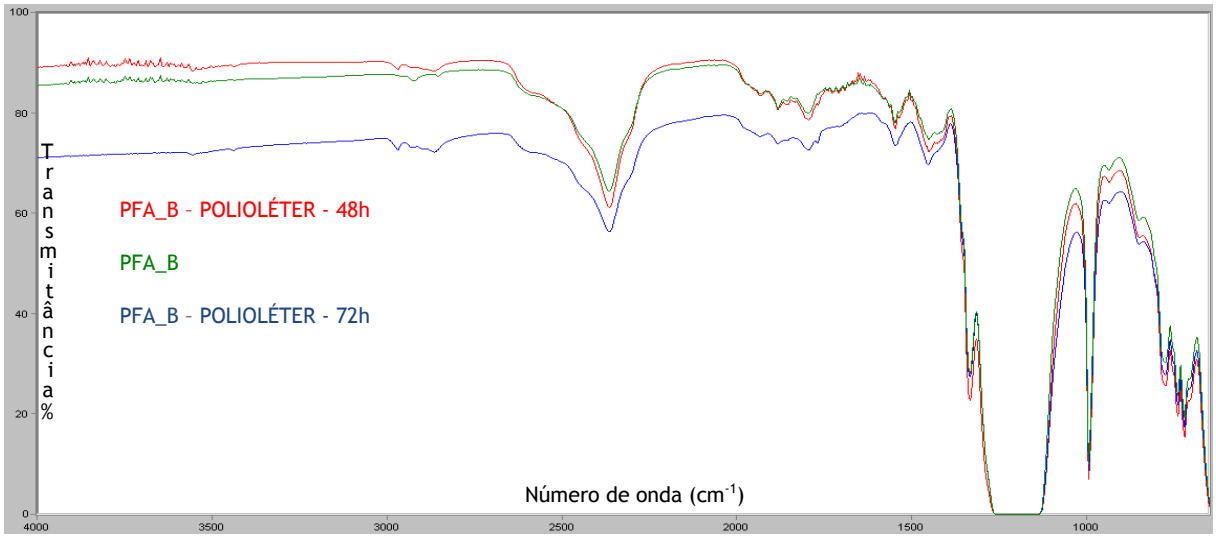


Figura A3.1 – Espectros de transmitância de filmes de PFA_B para os ensaios de contacto com Polioléter de 48 e 72h à temperatura ambiente.

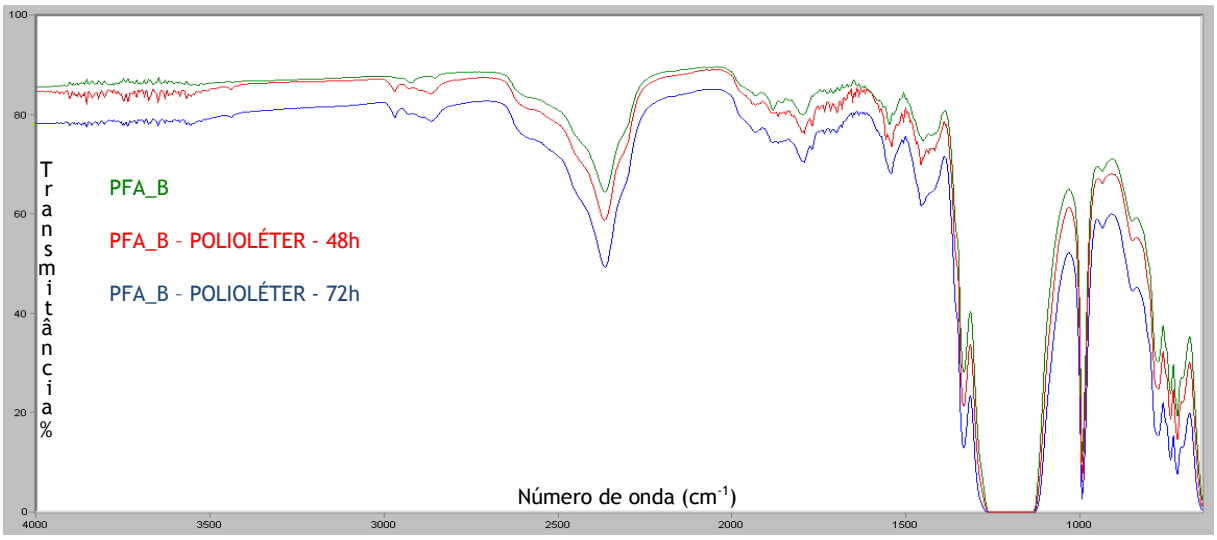


Figura A3.2 – Espectros de transmitância de filmes de PFA_B para os ensaios de contacto com Polioléter de 48 e 72h à temperatura de 60ºC.

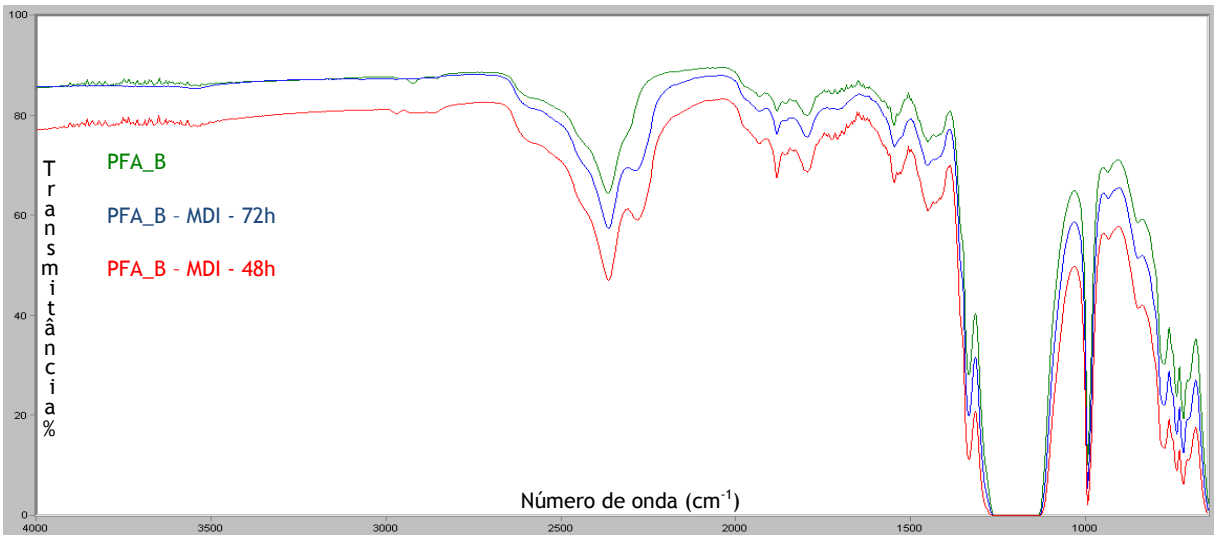


Figura A3.3 – Espectros de transmitância de filmes de PFA_B para os ensaios de contacto com MDI de 48 e 72h à temperatura ambiente.

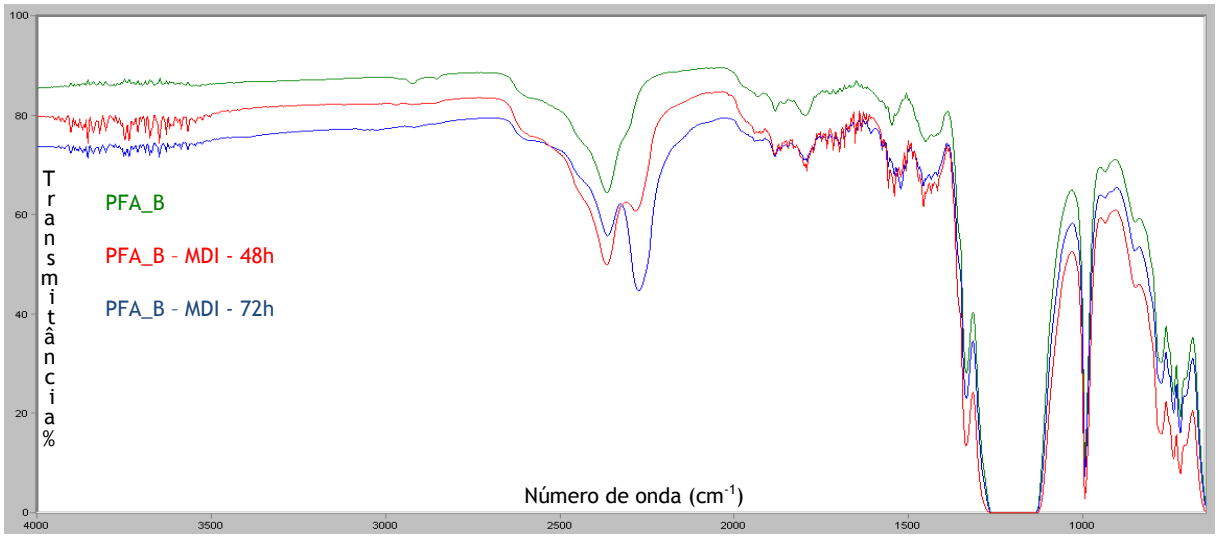


Figura A3.4 – Espectros de transmitância de filmes de PFA_B para os ensaios de contacto com MDI de 48 e 72h à temperatura de 60ºC.

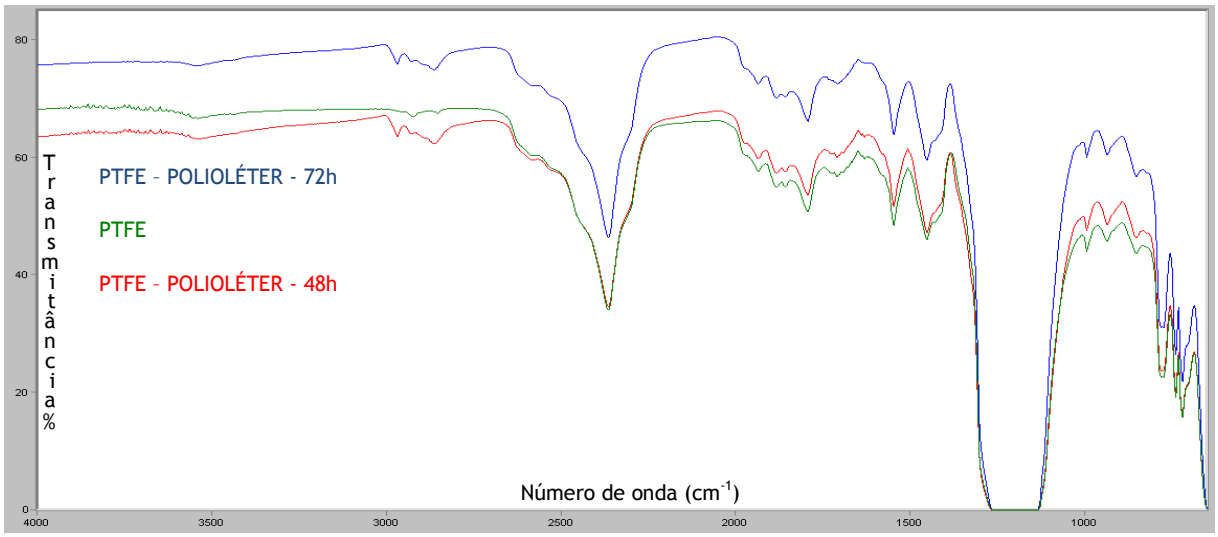


Figura A3.5 – Espectros de transmitância de filmes de PTFE para os ensaios de contacto com Polioléter de 48 e 72h à temperatura ambiente.

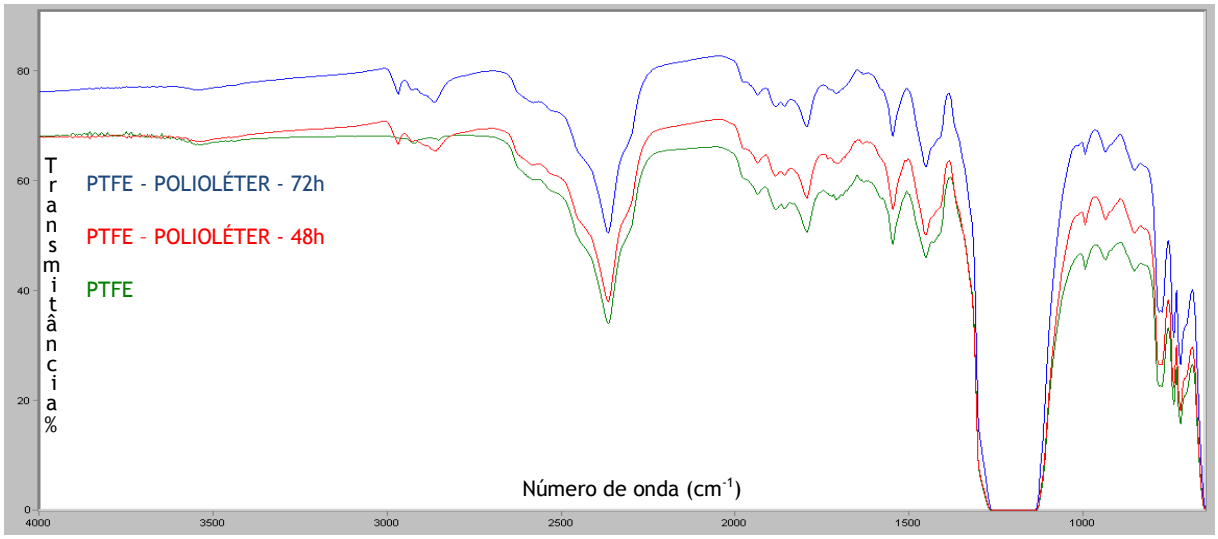


Figura A3.6 – Espectros de transmitância de filmes de PTFE para os ensaios de contacto com Polioléter de 48 e 72h à temperatura de 60ºC.

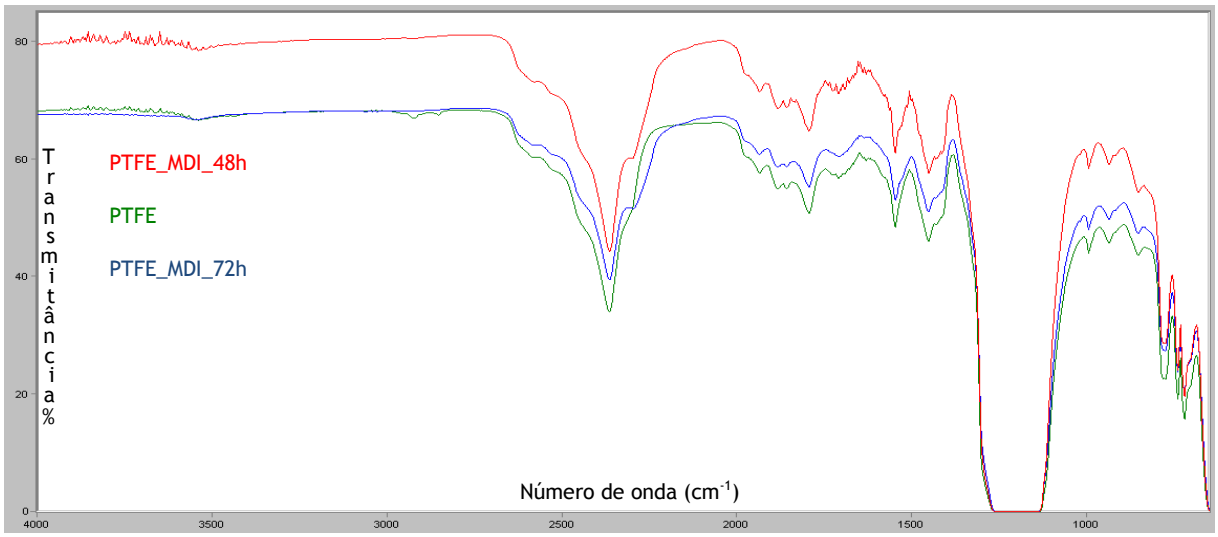


Figura A3.7 – Espectros de transmitância de filmes de PTFE para os ensaios de contacto com MDI de 48 e 72h à temperatura ambiente.

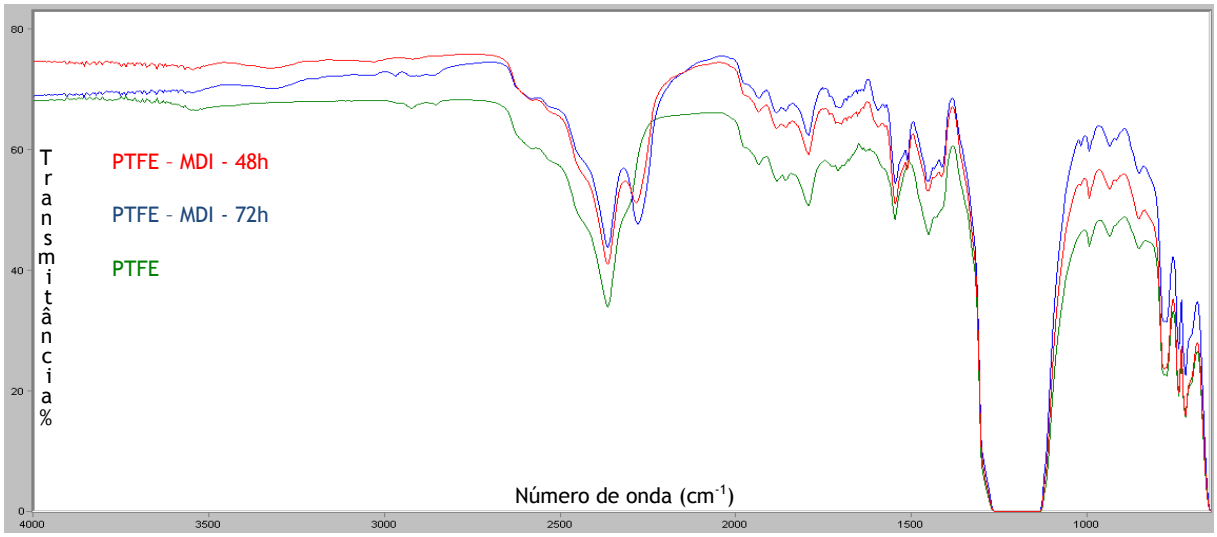


Figura A3.8 – Espectros de transmitância de filmes de PTFE para os ensaios de contacto com MDI de 48 e 72h à temperatura de 60ºC.

Anexo 4 Espectros dos Revestimentos Utilizados nos Moldes de Espumas

Na figura A4.1 são apresentados os espectros de PFA_A obtidos após 5 ensaios de produção de espumas de poliuretano em molde aberto.

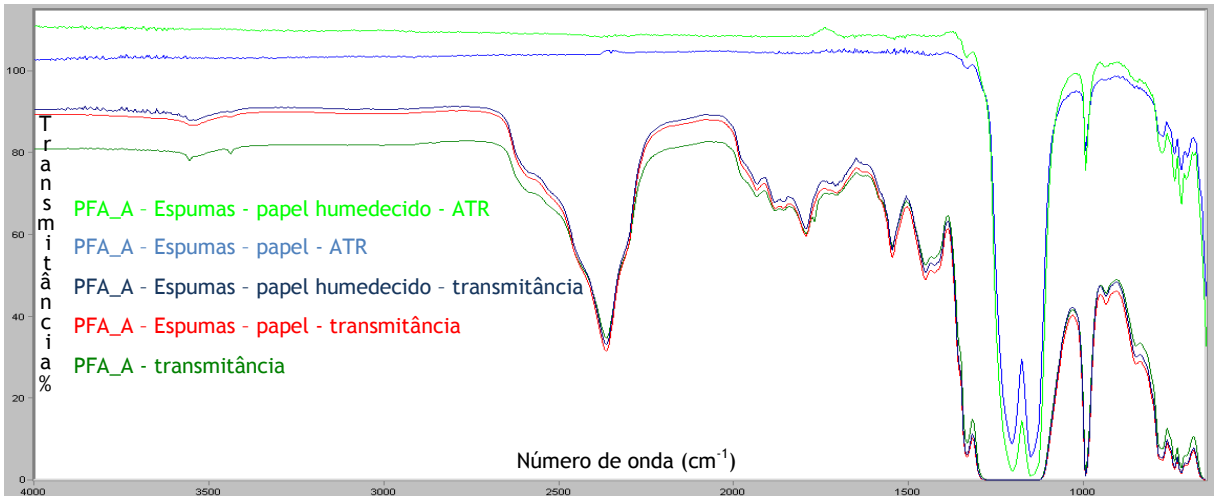


Figura A4.1 – Comparação dos espectros obtidos para o PFA_A utilizado em 5 ensaios de produção de espumas em molde aberto com o espectro de PFA_A virgem. Foram utilizadas duas formas distintas de limpeza superficial dos filmes, com papel seco e com papel humedecido com água.

Relativamente às espumas produzidas em molde fechado, apresentam-se na figura A4.2 os espectros do filme de PFA_A utilizado em 10 ensaios.

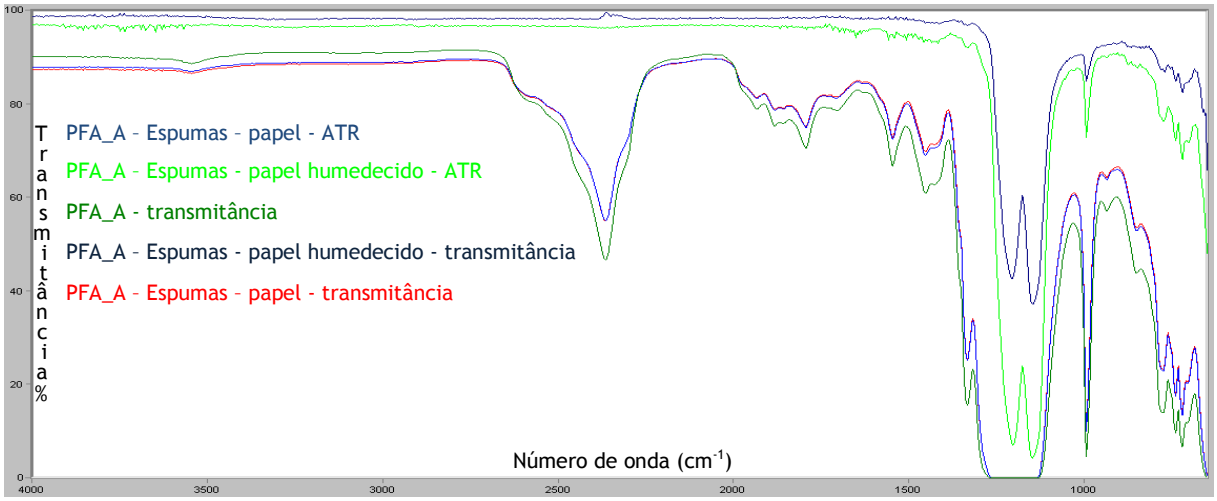


Figura A4.2 – Comparação dos espectros obtidos para o PFA_A utilizado em 10 ensaios de produção de espumas em molde fechado com o espectro de PFA_A virgem. Foram utilizadas duas formas distintas de limpeza superficial dos filmes, com papel seco e com papel humedecido com água.

Anexo 5 Ângulos de Contacto

Nesta secção serão apresentados os valores do ângulo de contacto, determinados pelo método da gota séssil, para os ensaios realizados.

Para cada solvente foram realizadas três medições, sendo que os ângulos de contacto apresentados na tabela seguinte referem-se ao valor obtido após 20 segundos de a gota ter sido dispendida no sólido. A definição deste intervalo esteve relacionada com a estabilização da gota no sólido.

Tabela A5.1 – Valores do ângulo de contacto de água e 1-bromonaftaleno em PFA_A virgem.

Leitura	Água	1-Bromonaftaleno
1	105,57	67,26
2	108,80	72,56
3	107,18	73,81

Tabela A5.2 – Valores do ângulo de contacto de água e 1-bromonaftaleno em PFA_A mergulhado em Polioléter durante 48 e 72h à temperatura ambiente.

Leitura	Água		1-Bromonaftaleno	
	48h	72h	48h	72h
1	88,79	97,44	74,09	71,03
2	93,47	98,96	74,40	72,00
3	89,87	98,63	72,76	71,31

Tabela A5.3 – Valores do ângulo de contacto de água e 1-bromonaftaleno em PFA_A mergulhado em Polioléter durante 48 e 72h à temperatura de 60ºC.

Leitura	Água		1-Bromonaftaleno	
	48h	72h	48h	72h
1	88,80	93,46	77,46	71,35
2	89,20	94,16	78,68	69,83
3	91,42	96,15	77,21	71,77

Tabela A5.4 – Valores do ângulo de contacto de água e 1-bromonaftaleno em PFA_A mergulhado em MDI durante 48 e 72h à temperatura ambiente.

Leitura	Água		1-Bromonaftaleno	
	48h	72h	48h	72h
1	100,51	102,24	67,09	74,37
2	104,24	100,19	65,79	75,15
3	103,36	103,17	66,00	75,36

Tabela A5.5 – Valores do ângulo de contacto de água e 1-bromonaftaleno em PFA_A mergulhado em MDI durante 48 e 72h à temperatura de 60ºC.

Leitura	Água		1-Bromonaftaleno	
	48h	72h	48h	72h
1	104,37	96,11	66,51	68,00
2	101,99	100,13	68,91	67,85
3	104,64	100,79	68,36	69,17

Tabela A5.6 – Valores do ângulo de contacto de água e 1-bromonaftaleno em PFA_A utilizado na produção de espumas em molde fechado após 10 ensaios.

Leitura	Água	1-Bromonaftaleno
1	104,03	68,48
2	108,25	70,02
3	107,46	73,02

Tabela A5.7 – Valores do ângulo de contacto de água e 1-bromonaftaleno em PFA_A utilizado na produção de espumas em molde fechado após 20 ensaios.

Leitura	Água	1-Bromonaftaleno
1	104,55	69,22
2	106,46	68,19
3	105,62	69,31

Anexo 6 Tensão Superficial - exemplo de cálculo

Nesta secção será apresentado o cálculo da tensão superficial do filme de PFA_A virgem. Este exemplo será representativo de todos os procedimentos seguidos na determinação deste parâmetro para os restantes filmes analisados.

Tabela A6.1 – Tensão superficial dos líquidos utilizados na medição dos ângulos de contacto e suas componentes.

Composto	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^P (mN/m)
Água	72,8	21,8	51
1-Bromonaftaleno	44,40	44,40	0

Dados adaptados de Etzler, F. M., (2003).

Assim, serão considerados os valores dos ângulos de contacto presentes na tabela A5.1 do apêndice 5 bem como os valores de tensão superficial do líquido presentes na tabela A6.1.

1 – Determinação da recta que melhor se ajusta aos pontos experimentais.

Partindo da seguinte equação:

$$\frac{1+\cos\theta}{2}\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^{\,d}}} = \sqrt{\gamma_S^{\,p}}\sqrt{\frac{\gamma_L^{\,p}}{\gamma_L^{\,d}}} + \sqrt{\gamma_S^{\,d}} \qquad (A.6.1)$$

Foram representados os valores experimentais, para os quais a variável independente correspondia a $\sqrt{\frac{\gamma_L^{\,p}}{\gamma_L^{\,d}}}$ e $\frac{1+\cos\theta}{2}\frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^{\,d}}}$ correspondia à variável dependente.

Posteriormente foi efectuado um ajuste linear aos pontos experimentais do tipo $y = ax + b$ em que:

$$a = \frac{n.\sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{n\sum_i x_i^{\ 2} - \left(\sum_i x_i\right)^2} \Leftrightarrow a = 0{,}7125 \quad (A.6.2)$$

e

$$b = \frac{\sum_i y_i}{n} - a\frac{\sum_i x_i}{n} \Leftrightarrow b = 4{,}4035 \quad (A.6.3)$$

Por substituição dos valores, obtém-se uma recta de ajuste:

$$y = 0{,}7125x + 4{,}4035 \qquad (A.6.4)$$

2 – Cálculo dos erros associados à ordenada na origem e ao declive da recta obtida.

A recta de ajuste é contemplada com erros, da seguinte forma:

$$y = \left(a \pm S_a\right)\ x + \left(b \pm S_b\right) \qquad (A.6.5)$$

Em que:

$$S_a^{\ 2} = \frac{S^2{}_{y7x}}{\sum_i \left(x_i - \overline{x}\right)^2} = \frac{nS^2{}_{y7x}}{n\sum_i x_i^{\ 2} - \left(\sum_i x_i\right)^2} \qquad (A.6.6)$$

$$S_b^{\ 2} = \frac{S^2{}_{y7x}\sum_i x_i^{\ 2}}{n\sum_i \left(x_i - \overline{x}\right)^2} = \frac{nS^2{}_{y7x}\sum_i x_i^{\ 2}}{n\sum_i x_i^{\ 2} - \left(\sum_i x_i\right)^2} \qquad (A.6.7)$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i \left(y_i - \hat{y}_i\right)^2}{n-2}} \qquad (A.6.8)$$

Sendo, $S_a^{\,2}$ a variância associada ao parâmetro (a), $\bar{x}$ o valor média da variável independente, $\hat{y}_i$ valor da variável dependente obtido pelo método dos mínimos quadrados, $S_b^{\,2}$ a variância associada ao parâmetro (b), $S_{y/x}$ o desvio padrão dos resíduos da linearização de y sobre x e (n) número de medições.

Substituindo os valores, obtém-se:

$S_{y/x}$ =0,20

$S_a = 0{,}107$

$S_b = 0{,}116$

Substituindo na equação da recta, temos:

$$y = (a \pm S_a)\ x + (b \pm S_b) \quad \Leftrightarrow \qquad (A.6.9)$$
$$\Leftrightarrow y = (0{,}7125 \pm 0{,}107)\ x + (4{,}4035 \pm 0{,}116)$$

Pelo declive e ordenada na origem da recta de ajuste podemos obter as componentes polar e dispersiva da tensão superficial do sólido:

$$a = \sqrt{\gamma_S^{\,p}} = 0{,}7125 \pm 0{,}107 \Leftrightarrow \gamma_S^{\,p} = 0{,}51 \pm 0{,}15 \qquad (A.6.10)$$

$$b = \sqrt{\gamma_S^{\,d}} = 4{,}4035 \pm 0{,}116 \Leftrightarrow \gamma_S^{\,d} = 19{,}4 \pm 1{,}0 \qquad (A.6.11)$$

Somando as duas componentes, obtém-se a tensão superficial do filme em causa:

$$\gamma_S = \gamma_S^{\,p} + \gamma_S^{\,d} \Leftrightarrow \gamma_S = 19{,}9 \pm 1{,}0 \qquad (A.6.12)$$

Anexo 7 Espectros de Raios-X e Análise Semi-Quantitativa.

A7.1 PFA_A

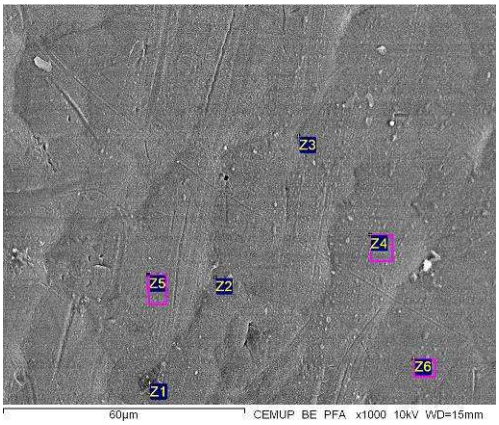


Figura A7.1 – Pontos de análise da composição química do PFA_A virgem.

Na figura A7.2 apresentam-se os espectros resultantes da análise química das zonas consideradas na figura A7.1.

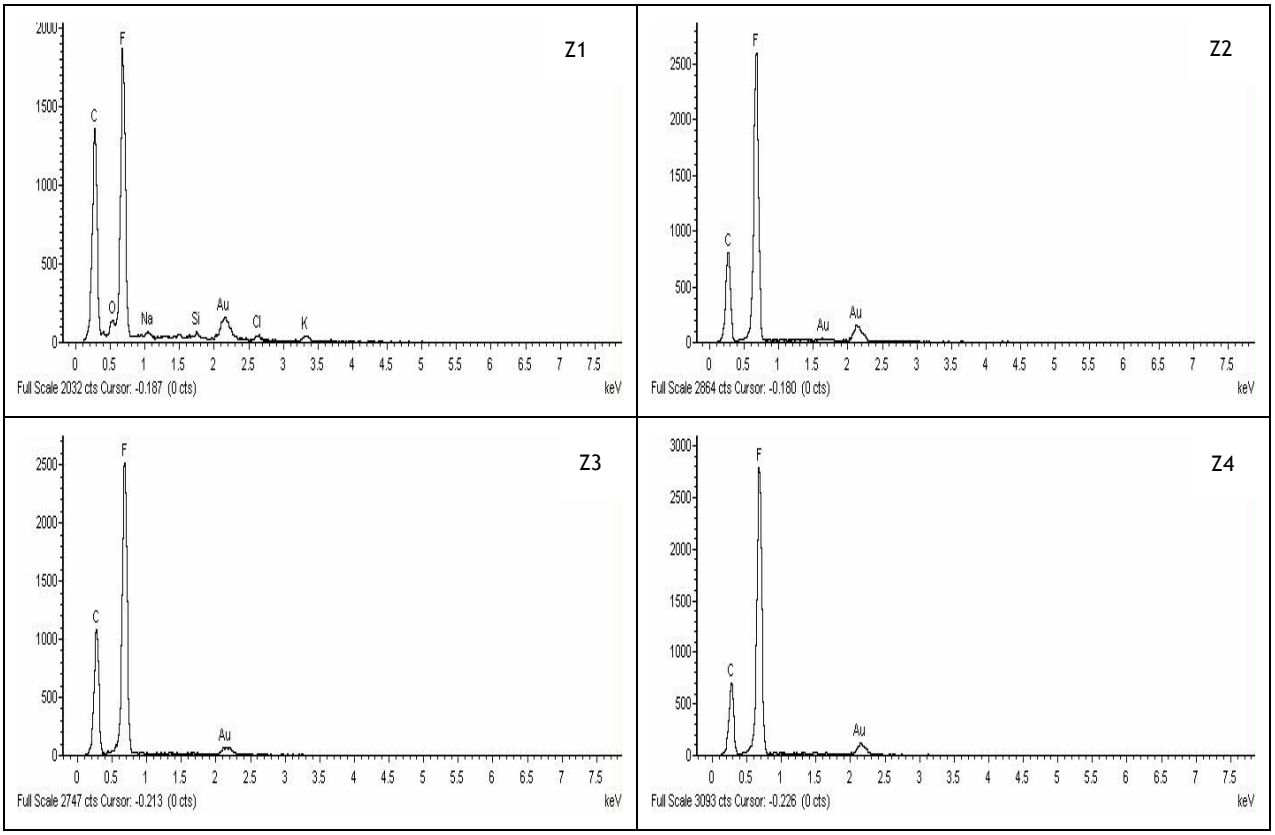


Figura A7.2 – Espectros da composição elementar do PFA_A virgem, para as zonas analisadas.

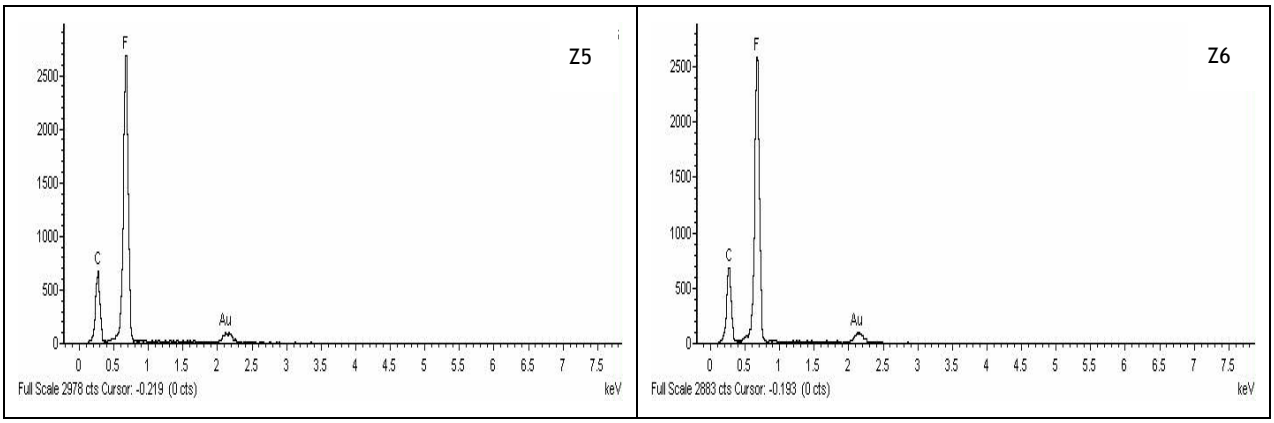


Figura A7.2 (continuação) – Espectros da composição elementar do PFA_A virgem, para as zonas analisadas.

Na tabela A7.1 são apresentados os resultados da análise semi-quantitativa das zonas analisadas.

Tabela A7.1 – Composição elementar em percentagem dos pontos analisados no PFA_A virgem. Todos os resultados encontram-se em % de massa.

Pontos de análise	Elementos (%)			F/C
	C	O	F	
Z1	39,1	4,3	57,50	1,47
Z2	28,02	0	71,97	2,57
Z3	32,53	0,17	67,30	2,07
Z4	23,92	0,12	75,96	3,18
Z5	24,01	0,03	75,96	3,16
Z6	24,6	0,91	74,49	3,03

A7.2 PFA_A mergulhado em Polioléter

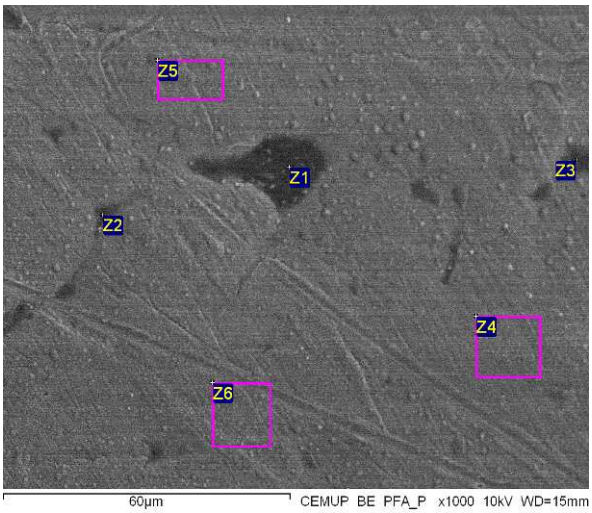


Figura A7.3 – Pontos de análise da composição química da PFA_A mergulhado em Polioléter.

Na figura A7.4 apresentam-se os espectros resultantes da análise química das zonas consideradas na figura A7.3.

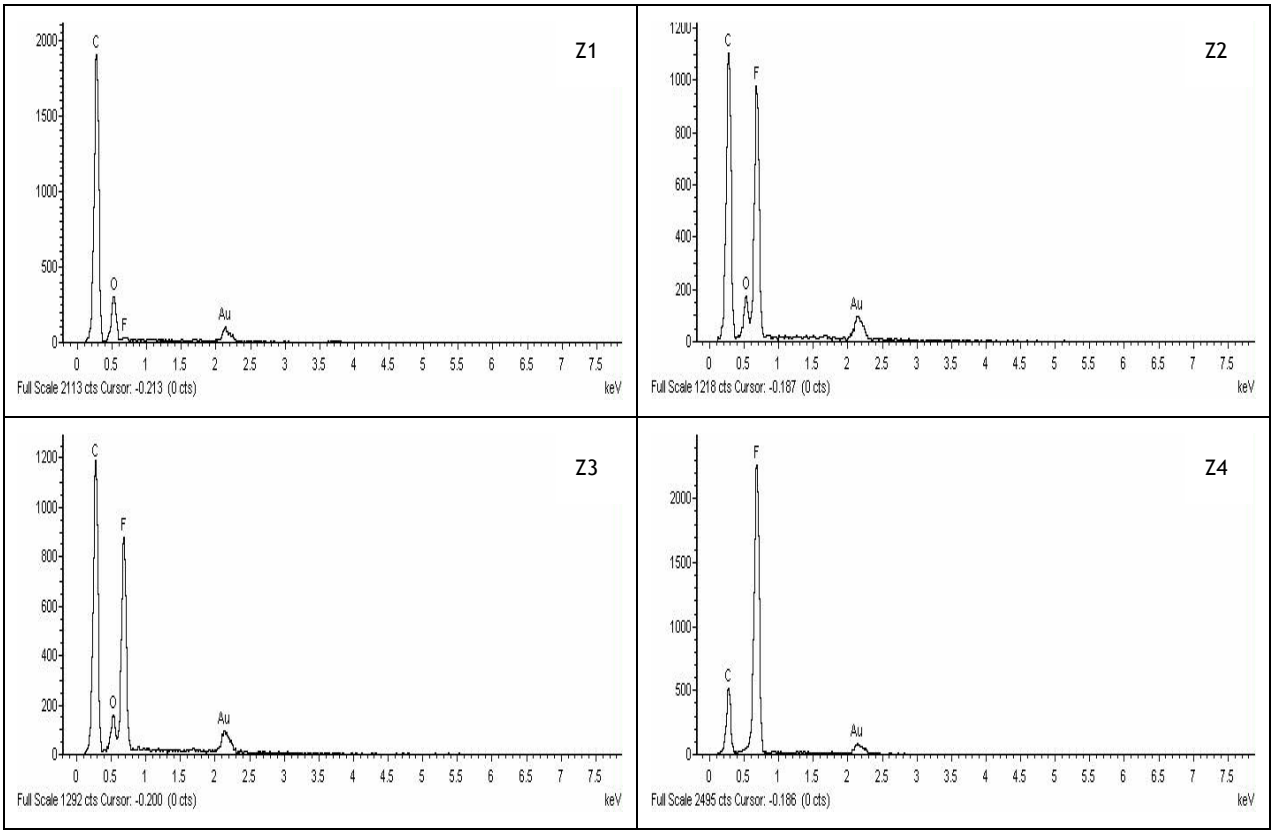


Figura A7.4 – Espectros da composição elementar do PFA_A mergulhado em Polioléter, para as zonas analisadas.

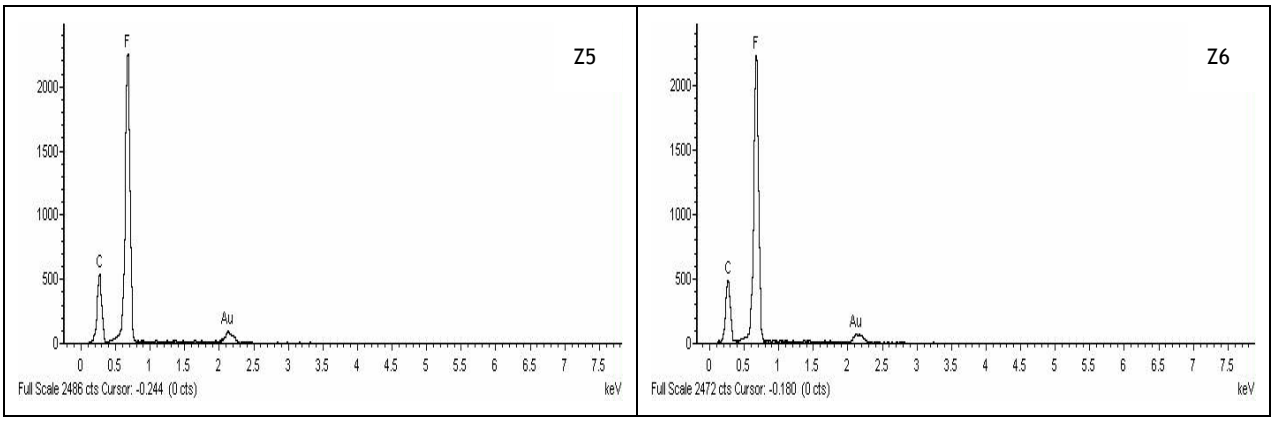


Figura A7.4 (continuação) – Espectros da composição elementar do PFA_A mergulhado em Polioléter, para as zonas analisadas.

Na tabela A7.2 são apresentados os resultados da análise semi-quantitativa das zonas analisadas.

Tabela A7.2 – Composição elementar em percentagem dos pontos analisados no PFA_A mergulhado em Polioléter. Todos os resultados encontram-se em % de massa.

Pontos de análise	Elementos (%)			F/C
	C	O	F	
Z1	73,02	24,98	2,00	0,03
Z2	44,69	7,1	48,21	1,08
Z3	47,63	7,05	45,31	0,95
Z4	22,58	0,08	77,34	3,43
Z5	22,93	0,61	76,46	3,33
Z6	24,39	0,28	75,33	3,09

A7.3 PFA_A mergulhado em MDI

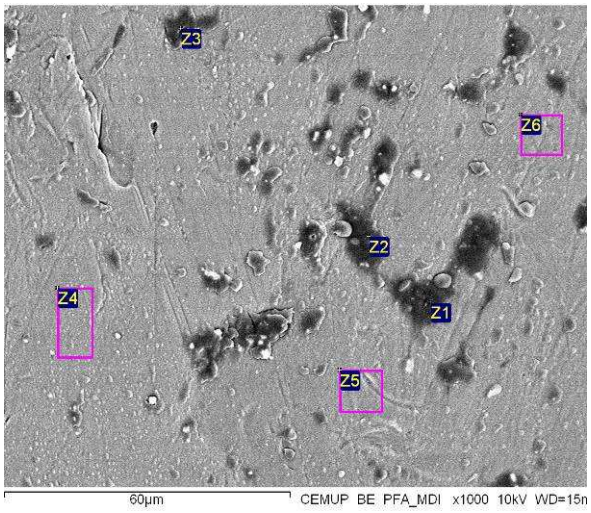


Figura A7.5 – Pontos de análise da composição química da PFA_A mergulhado em MDI.

Na figura A7.6 apresentam-se os espectros resultantes da análise química das zonas consideradas na figura A7.5.

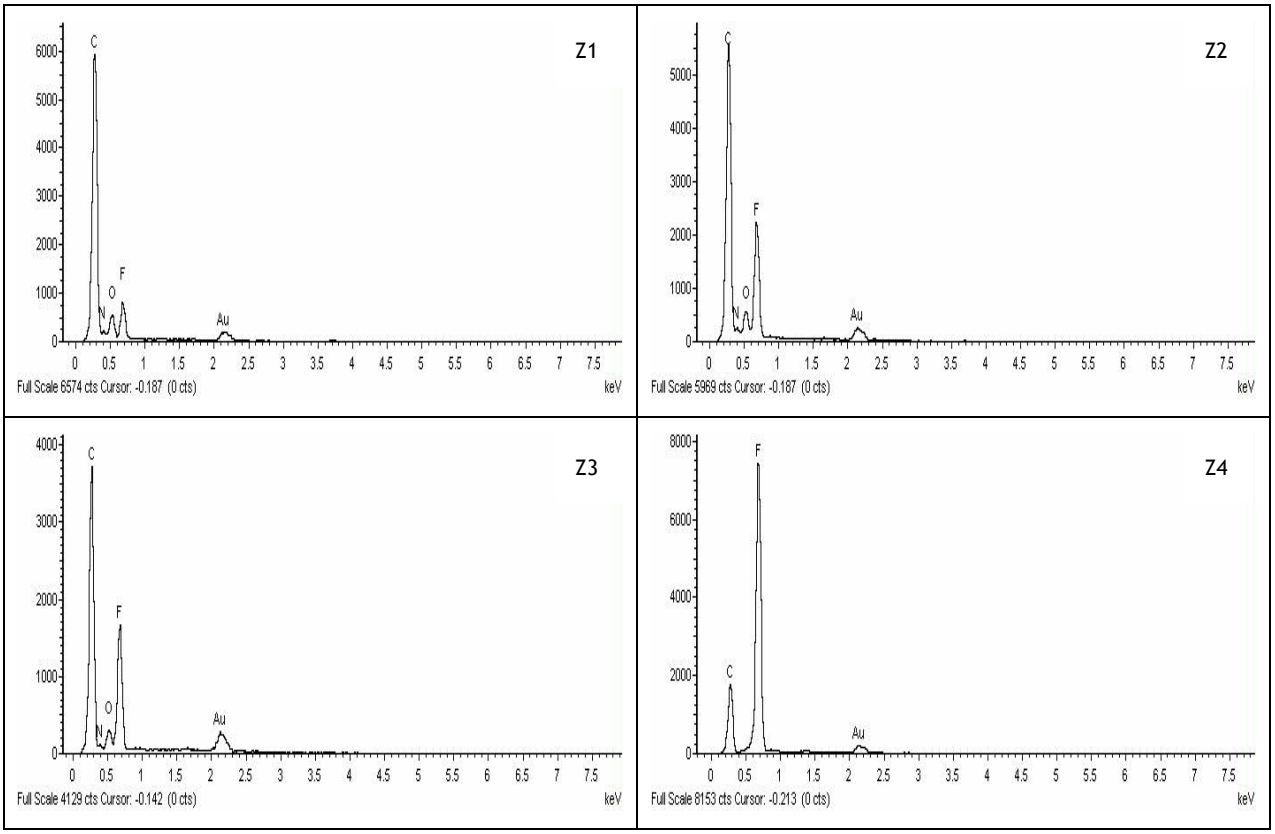


Figura A7.6 – Espectros da composição elementar do PFA_A mergulhado em MDI, para as zonas analisadas.

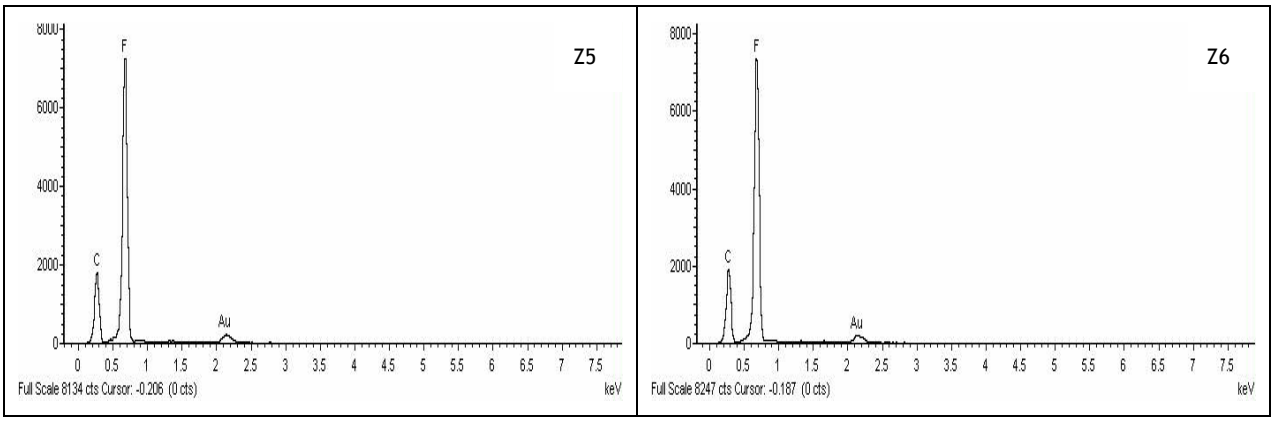


Figura A7.6 (continuação) – Espectros da composição elementar do PFA_A mergulhado em MDI, para as zonas analisadas.

Na tabela A7.3 são apresentados os resultados da análise semi-quantitativa das zonas analisadas.

Tabela A7.3 – Composição elementar em percentagem dos pontos analisados no PFA_A mergulhado em Polioléter. Todos os resultados encontram-se em % de massa.

Pontos de análise	Elementos (%)			F/C
	C	O	F	
Z1	69,83	12,21	17,96	0,26
Z2	56,82	8,01	35,17	0,62
Z3	56,06	6,21	37,73	0,67
Z4	23,21	0,27	76,52	3,30
Z5	24,04	0,3	75,65	3,15
Z6	24,39	0,28	75,33	3,09

A7.4 PFA_A submetido a 10 ensaios de espumas em molde fechado

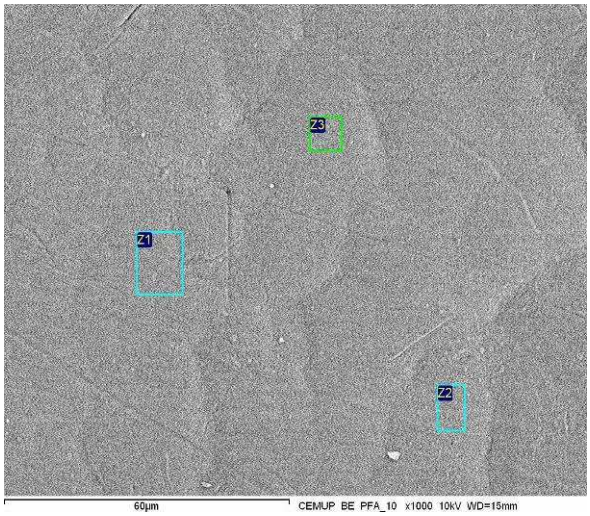


Figura A7.7 – Pontos de análise da composição química do PFA_A submetido a 10 ensaios de produção de espumas em molde fechado.

Na figura A7.8 apresentam-se os espectros resultantes da análise química das zonas consideradas na figura A7.7.

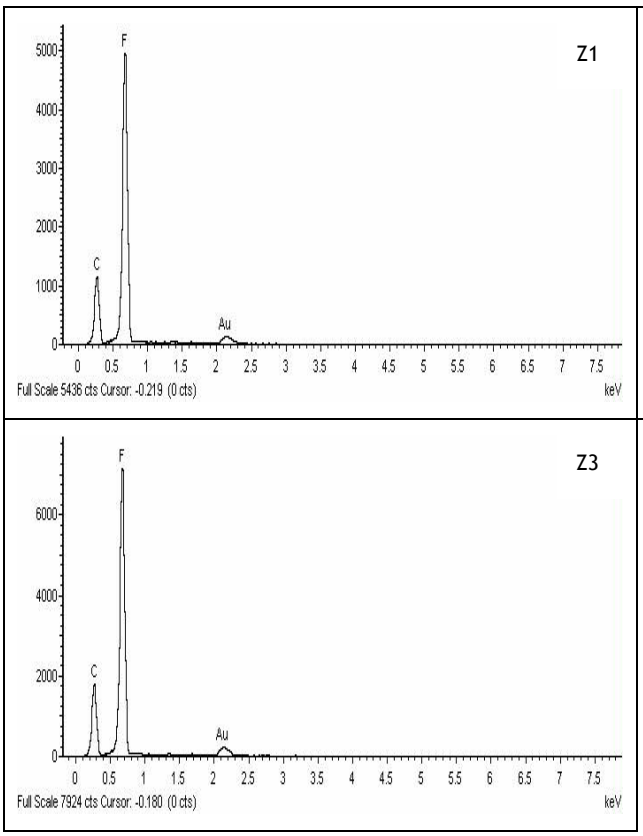


Figura A7.8 – Espectros da composição elementar do PFA_A submetido a 10 ensaios de produção de espumas em molde fechado.

Na tabela A7.4 são apresentados os resultados da análise semi-quantitativa das zonas analisadas.

Tabela A7.4 – Composição elementar em percentagem dos pontos analisados no PFA_A submetido a 10 ensaios de produção de espumas em molde fechado. Todos os resultados encontram-se em % de massa.

Pontos de análise	Elementos (%)			F/C
	C	O	F	
Z1	23,18	0,21	76,71	3,31
Z2	24,79	0,13	75,08	3,03
Z3	24,27	0,2	75,52	3,11

A7.4 PFA_A submetido a 20 ensaios de espumas em molde fechado

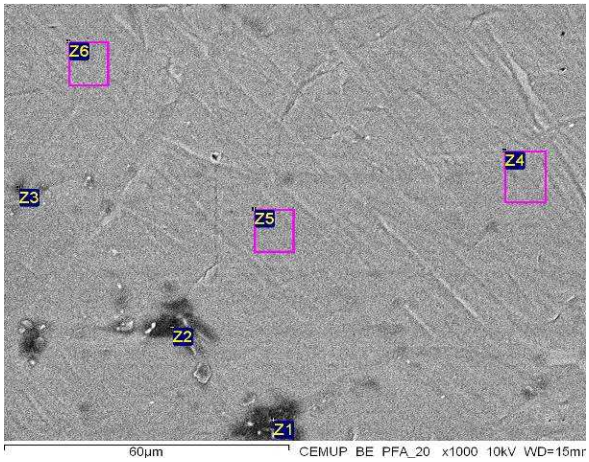


Figura A7.9 – Pontos de análise da composição química do PFA_A submetido a 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado.

Na figura A7.10 apresentam-se os espectros resultantes da análise química das zonas consideradas na figura A7.9.

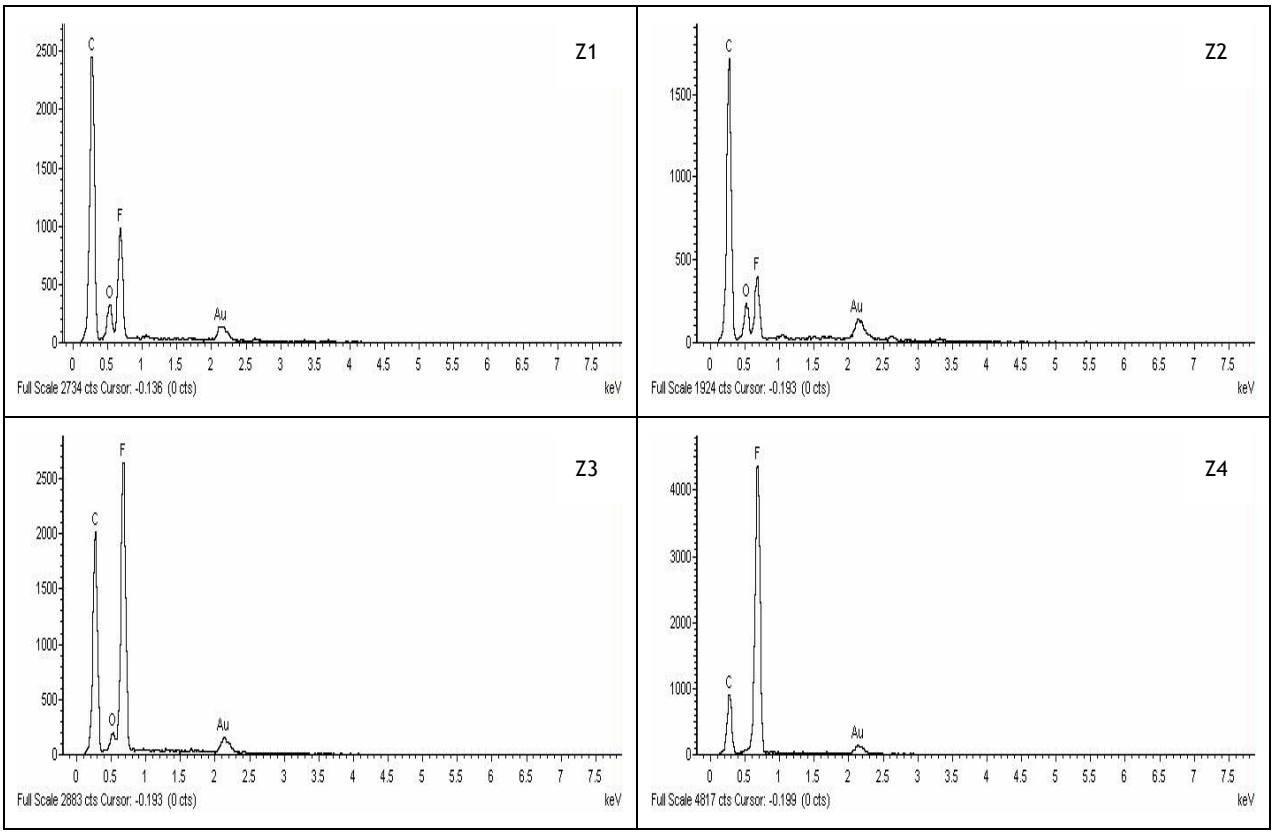
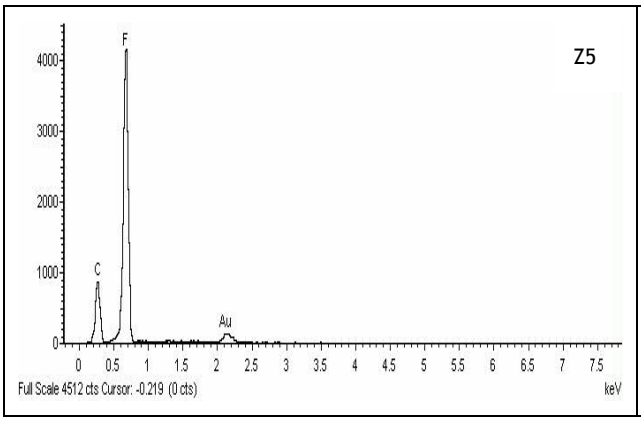


Figura A7.10 – Espectros da composição elementar do PFA_A submetido a 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado.



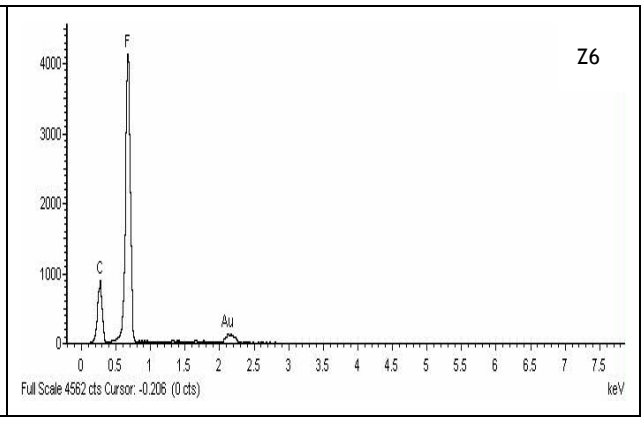


Figura A7.10 (continuação) – Espectros da composição elementar do PFA_A submetido a 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado.

Figura A7.10 – Espectros da composição elementar do PFA_A submetido a 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado.

Na tabela A7.5 são apresentados os resultados da análise semi-quantitativa das zonas analisadas.

Tabela A7.5 – Composição elementar em percentagem dos pontos analisados no PFA_A submetido a 20 ensaios de produção de espumas em molde fechado. Todos os resultados encontram-se em % de massa.

Pontos de análise	Elementos (%)			F/C
	C	O	F	
Z1	55,5	10,57	33,93	0,61
Z2	61,52	13,32	25,16	0,41
Z3	39,94	3,38	56,68	1,42
Z4	21,37	0,2	78,43	3,67
Z5	21,99	0,16	77,84	3,54
Z6	21,73	0,38	77,89	3,58