

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de um revestimento que mimetize a superfície da pata da osga

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Dissertação em Ambiente Empresarial

Olívia Vanessa Afonso Rocha

CeNTITVC- Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Doutor Fernando Pereira

Orientadores na empresa: Mestre Joana Branquinho

Doutor José Santos

Fevereiro de 2010

“Se quisermos progredir,
Não devemos repetir a história,
Mas fazer uma história nova.”

Ghandi

Agradecimentos

Gostaria de deixar um agradecimento aos meus orientadores: o Professor Doutor Fernando Pereira, pelo acompanhamento e atenção demonstrada e principalmente pela confiança em mim depositada para realizar este trabalho; o Doutor José Santos pela motivação e apoio nas sugestões dadas no decurso do trabalho e à Doutora Joana Branquinho, pela amizade e companheirismo que tornou possível a realização deste projecto.

Ao Departamento de Engenharia Química, na FEUP, pela oportunidade de desenvolvimento do meu projecto de Dissertação em ambiente empresarial.

Ao CeNTI, em especial ao seu director, Engenheiro António Vieira, pelas facilidades que me concedeu ao longo do projecto, de modo a ser possível superar as minhas dificuldades e conseguir terminar o projecto dentro do prazo estipulado. Dentro da instituição agradeço o apoio de todos os meus colegas, em especial à Lília, que em momentos difíceis me deram a confiança e a tranquilidade necessárias para poder desenvolver os trabalhos laboratoriais realizados.

A minha mãe e ao Sérgio pela inesgotável paciência e infinita compreensão perante os meus momentos mais atribulados. Agradeço o carinho e o empenho com que me incentivaram para superar mais esta etapa do meu percurso académico.

Ao meu irmão Carlitos, que partiu, mas deixou em mim um legado de força e perseverança que não me deixou desistir nos momentos mais difíceis. Pela inspiração na sua coragem e capacidade de luta pelo maior dos desafios, a vida.

Gostaria ainda de agradecer à Reitoria da Universidade do Porto pelo financiamento deste trabalho, que está incluído no Projecto de Investigação Científica na Pré-Graduação 2009, Universidade do Porto e Santander Totta.

Resumo

No processo de evolução natural existem diferentes espécies de animais que apresentam sistemas com características adesivas, permitindo a sua adaptação ao *habitat* onde se encontram inseridos. A bioadesão pode ser classificada em dois tipos: temporária e permanente. Nos sistemas adesivos permanentes estão incluídas por exemplo as lapas, as ostras ou os mexilhões. No caso dos sistemas temporários existem os adesivos por secreção, como no caso dos caracóis e das moscas e, os adesivos a seco presentes no caso da pata da osga.

A Biomimética é uma área da ciência que procura identificar e replicar propriedades adaptativas de origem biológica e com potenciais aplicações tecnológicas.

No presente trabalho foram desenvolvidos três tipos de revestimentos. No entanto, todos têm em comum o facto de serem revestimentos biomiméticos de adesivos naturais, com propriedades adesivas reversíveis ou permanentes, a seco e/ou a molhado. Estes revestimentos foram posteriormente aplicados em substratos de base poliuretano com intuito de melhorar as suas condições de *grip* a seco e a molhado. O conceito de *grip* é associado à adesividade por fricção, com aplicações em diferentes áreas tais como a indústria dos pneus.

No sentido de atingir o objectivo proposto foram feitas duas abordagens ao tema: a preparação e revestimento de substratos com a formulação de um adesivo comercial baseado no conceito da pata da osga, a síntese de dois polímeros distintos baseados no conceito das proteínas adesivas marinhas (PAMs) e o posterior revestimento dos substratos. Na primeira abordagem verificou-se que o revestimento possui apenas adesividade em ambientes secos. Na segunda abordagem, a síntese de um copolímero acrílico foi realizada através de um processo de polimerização radicalar em solução, sendo os substratos posteriormente revestidos, recorrendo a técnicas de imersão e *spraying*. Um segundo polímero foi sintetizado *in-situ*, em substratos de base poliuretano. Ambos os polímeros sintetizados possuem elevado teor em grupos hidroxilo.

Os polímeros foram caracterizados por Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). O *grip* a seco e a molhado foi avaliado nos revestimentos por determinação do Coeficiente de Fricção dinâmico (dCoF) e dos ângulos de contacto. Todos os resultados foram comparados com amostras controlo, concluindo-se que os revestimentos poliméricos melhoraram as propriedades de *grip* a seco e a molhado dos substratos em estudo.

Palavras-chave: Adesivo, Biomimética, *grip*, pata da osga, proteínas adesivas marinhas.

Abstract

In the process of natural evolution several adhesion systems have appeared among different animals, allowing them to become optimized for their natural habitat. Bioadhesion can be of two major types: temporary and permanent. Examples of permanent bioadhesion are barnacles, oysters and mussels. As far as temporary adhesive systems are concerned, there is secretion aided adhesion in animals like snails or flies and dry adhesion due to special adhesive structures like in gecko's foot.

Biomimetic research is a scientific initiative that seeks to identify and replicate adaptive biological attributes with potential technological applications.

In this work, three different coatings were developed. Despite their differences, they all are biomimetic coatings from natural adhesive systems with reversible or permanent properties under dry and wet conditions. Coatings were then applied in different polyurethane based substrates, in order to improve their wet and dry grip conditions. The grip concept is related to frictional adhesion with applications in different areas such as the tire industry.

For this purpose, two different approaches were tried: the preparation and coating of the substrates with a commercial formulation based on gecko's foot concept and the synthesis of two different polymers and subsequent coating of the substrates. In the first approach, the commercial coating prepared only has dry adhesive properties. In order to achieve the second approach two different polymers were prepared. An acrylic copolymer rich in hydroxyl groups was synthesized by solution polymerization and the substrates were coated using immersion and spraying techniques. An in-situ polymerization of another polymer with hydroxyl groups was carried out on the substrates. Polymers were characterized by FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) and NMR (Nuclear Magnetic Resonance) and the wet and dry grip of the correspondent coatings was evaluated with measurement of dCoF (dynamic Frictional Coefficient) in Frictiometer® FR700 and with measurement of contact angles. The results were compared with the control samples.

The results indicate that all the coatings developed improve the wet and dry grip of the studied substrates.

Keywords: Adhesive, Biomimetic, grip gecko's foot, Marine Adhesive Proteins.

Índice

Índice.....	i
Notação e Glossário	iii
Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas	v
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	1
1.3 Organização da Tese	2
2 Estado da Arte	3
3 Descrição Técnica.....	13
3.1 Preparação de revestimentos poliméricos	13
3.1.1 Nomeação dos substratos utilizados no processo de revestimento.....	13
3.1.2 Preparação da formulação do revestimento comercial A	13
3.1.3 Síntese do Polímero X	13
3.1.4 Polimerização <i>in-situ</i> do Polímero Y.....	16
3.2 Aplicação dos diferentes revestimentos preparados	17
3.2.1 Revestimento comercial A	17
3.2.2 Revestimento com o Polímero X.....	17
3.3 Caracterização das amostras revestidas	18
3.3.1 Coeficiente de Fricção Dinâmico (dCoF)	18
3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR).....	19
3.3.3 Ângulos de Contacto	20
3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear Protónica (¹ H RMN)	20
4 Discussão dos Resultados	21
4.1 Revestimento comercial A	21
4.1.1 Preparação da formulação e revestimento dos substratos.....	21
4.1.2 Caracterização do revestimento comercial A	21
4.2 Revestimento de substratos de base poliuretano com Polímero X	22

4.2.1	Síntese do Polímero X	22
4.2.2	Revestimento de substratos de base poliuretano com o Polímero X	24
4.2.3	Caracterização dos revestimentos de base poliuretano com Polímero X.....	25
4.3	Revestimento de substratos de base poliuretano com polímero Polímero Y	34
4.3.1	Síntese <i>in-situ</i> do polímero Polímero Y.....	34
4.3.2	Caracterização dos revestimentos de base poliuretano com Polímero Y.....	35
5	Conclusões	40
6	Avaliação do Trabalho Realizado	42
6.1	Objectivos Realizados	42
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	42
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	43
6.4	Apreciação final	44
Referências		46
ANEXOS		49
ANEXO A Revestimentos com o Polímero X		49
A.1	Resultados experimentais da síntese do Polímero X.....	49
A.2	Caracterizações do Polímero X	50
ANEXO B Revestimentos com o Polímero Y		54
Anexo B.1.	Caracterizações do revestimento de poliuretano Polímero Y por Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de <i>Fourier</i>	54

Notação e Glossário

Lista de Siglas

RCD	Razão Comprimento-Diâmetro
FTIR	Infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>
DSC	Calorimetria Diferencial por Varrimento
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
MPA9	<i>Multi Probe Adapter 9</i>
CoF	Coefficiente de Fricção estático
dCoF	Coefficiente de Fricção dinâmico
CNT	Nanotubo de Carbono
SWCNT	Nanotubo de Carbono de parede simples
MWCNT	Nanotubo de Carbono de parede múltipla
UV	Ultra Violeta
SEM	Microscopia Electrónica de varrimento
PU	Poliuretano
AFM	Microscopia de Força Atómica
MEA	Metoxietil Acrilato
THF	Tetrahidrofurano
DCM	Diclorometano
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	Dimetilformamida
AIBN	Azobisisobutironitrilo
PAM	Proteína Adesiva Marinha
PSA	<i>Pressure sensitive Adhesive</i>

Letras Gregas

σ	Desvio padrão
Φ	Diâmetro
η	Rendimento
δ	Desvio Químico

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1.</i> Estruras da pata da osga em macro/mesoescala.	4
<i>Figura 2.2.</i> Composição da pata da osga de macro até nanoescala.	4
<i>Figura 2.3.</i> Esquema representativo da composição do <i>seta</i>	4
<i>Figura 2.4.</i> Representação esquemática dos requisitos necessários para um adesivo artificial seco, de elevado desempenho.	6
<i>Figura 2.5.</i> Imagens de organismos aquáticos: a) cacras; b) alga marinha; c) ostra e d) mexilhão.	9
<i>Figura 2.6.</i> <i>Mytilus edulis</i> e morfologia da sua estrutura adesiva.	10
<i>Figura 2.7.</i> Comparação entre estruturas adesivas: a) Filamentos do bissal e imagem SEM da Placa adesiva do <i>Mytilus edulis</i> e b) pata da Osga e imagem SEM do <i>spatula</i> e <i>spatula pad</i>	11
<i>Figura 2.8.</i> Proteínas adesivas marinhas: a) L- lisina, b) L- fosfoserina, c) L-3-4-dihidroxifenilalanina.	11
<i>Figura 3.1</i> Instalação experimental da síntese do monómero A.	14
<i>Figura 3.2</i> Instalação experimental da síntese do Polímero X.	16
<i>Figura 3.3</i> Representação esquemática da síntese <i>in-situ</i> do Polímero Y.	17
<i>Figura 4.1</i> Avaliação do <i>grip</i> do revestimento comercial A: dCof a seco e a molhado. .	22
<i>Figura 4.2</i> Síntese do monómero A.	23
<i>Figura 4.3</i> Frascos de amostras com monómero A puro.	23
<i>Figura 4.4</i> Reacção de polimerização do Polímero X.	23
<i>Figura 4.5</i> Filme adesivo de Polímero X.	24
<i>Figura 4.6</i> Avaliação do <i>grip</i> , no revestimento copolimérico de A e MEA por imersão: dCof a seco e a molhado.	25
<i>Figura 4.7</i> Avaliação do <i>grip</i> , no revestimento copolimérico de A e MEA por <i>spraying</i> : dCof a seco e a molhado.	26
<i>Figura 4.8</i> Espectro de Infravermelho: a) monómero A, b) reagente 1.	28
<i>Figura 4.9</i> Espectro do Infravermelho: a) Polímero X, b) monómero MEA e c) monómero A.	29
<i>Figura 4.10</i> Ângulos de contacto dos revestimentos copoliméricos.	31
<i>Figura 4.11</i> Ângulos de contacto: a) PU B controlo; b) PU B copolímero; c) PU A controlo; d) PU A copolímero imersão; e) PU A copolímero <i>spraying</i>	31
<i>Figura 4.12</i> Espectro ^1H RMN do monómero A.	32
<i>Figura 4.13</i> Ampliações do espectro ^1H RMN do monómero A: a) sinal y; b) sinal w e v e c) sinal t.	33
<i>Figura 4.14</i> Espectro ^1H RMN do Polímero X.	34

<i>Figura 4.15</i> Avaliação do grip, no substrato PU B com revestimento Polímero Y: dCoF a seco e a molhado.	36
<i>Figura 4.16</i> Avaliação do grip, no substrato PU A com revestimento Polímero Y: dCoF a seco e a molhado.	36
<i>Figura 4.17</i> Ângulos de contacto dos revestimentos Polímero Y nos substratos de base poliuretano: PU A e PU B.	38
<i>Figura 4.18</i> Ângulos de contacto: a) PU B controlo, b) PU B Polímero Y concentração baixa, c) PU B Polímero Y concentração alta, d) PU A controlo, e) PU A Polímero Y concentração baixa e f) PU A Polímero Y concentração alta.	38

<i>Figura A. 1</i> Espectro comparativo entre o Polímero X, do monómeros MEA e do monómero A.	50
<i>Figura A.2</i> Espectro comparativo entre o monómero A e o reagente 1.	51
<i>Figura A. 3</i> Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protónica do Polímero X em clorofórmio deuterado.	52
<i>Figura A.4</i> Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protónica do monómero A em metanol deuterado.	53

<i>Figura B. 1</i> Espectro do infravermelho por transformada de Fourier de um substrato de base poliuretano.	54
--	----

Índice de Tabelas

Tabela 3.1	13
Tabela A 1	49
Tabela A 2	49
Tabela A 3	49

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Este projecto foi desenvolvido no âmbito da disciplina de Dissertação, pertencente ao curso de Mestrado Integrado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. O tema proposto consiste no desenvolvimento de um revestimento que mimetize a superfície da pata da osga, sendo desenvolvido em ambiente empresarial, nomeadamente no CeNTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes).

Sabendo que o papel do CeNTI é integrar os novos materiais desenvolvidos na indústria, a viabilidade de implementação industrial do revestimento desenvolvido deve ser mais um dos desafios a superar.

O principal objectivo deste projecto consiste no desenvolvimento de um revestimento com *grip* de elevada eficiência em condições secas e molhadas, cuja adesividade tenha características anisotrópicas, isto é, forte adesão e fácil descolagem. O processo de produção deve ser de implementação industrial viável.

Neste âmbito surge o tema proposto. No entanto, a necessidade de desenvolver um revestimento com *grip* eficiente em ambientes molhados e secos permitiu uma nova abordagem do tema. A busca da inspiração na Natureza de organismos cuja capacidade adesiva em ambientes molhados supere as limitações da osga foi de encontro aos parâmetros de investigação biomimética. O estudo aprofundado de organismos marinhos tais como os moluscos bivalves levou ao desenvolvimento de polímeros sintéticos biomiméticos das proteínas adesivas marinhas.

O trabalho desenvolvido consiste na preparação de revestimentos comerciais baseados no conceito pata da osga, na síntese de adesivos poliméricos biomiméticos das PAMs e posterior incorporação em diferentes substratos e na avaliação das propriedades funcionais dos novos materiais desenvolvidos.

1.2 Contributos do Trabalho

Este é um projecto interdisciplinar, onde valências como a Química, Engenharia Química e Ciências dos Materiais, se juntam sinergisticamente na área emergente da Nanotecnologia Biomimética.

A criação e integração de tecnologias e estratégias inovadoras, na resolução de problemas reais, mostra que a complementaridade entre as ciências fundamentais e aplicadas é um factor de elevada importância no desenvolvimento do produto.

Neste contexto, insere-se o presente trabalho. A capacidade de desenvolver novos materiais cuja fonte de inspiração é a natureza revela-se uma abordagem inovadora. A irreverência da investigação biomimética mostra que não há limites quando o objectivo final pretendido é a inovação e que, é nas soluções triviais que algumas vezes reside a resposta aos desafios propostos.

1.3 Organização da Tese

No capítulo 2 apresenta-se o Estado da Arte, no qual se faz uma breve apresentação da morfologia da pata da osga, se apresenta os estudos realizados sobre o desenvolvimento de adesivos de alta eficiência a seco e ainda se apresenta um revestimento comercial baseado no conceito pata da osga. Finalmente é feita uma abordagem análoga, a organismos marinhos como os moluscos bivalves, no sentido de desenvolver um adesivo que seja eficiente em ambientes molhados.

No capítulo 3 encontram-se descritas as técnicas de caracterização utilizadas, assim como os procedimentos e as condições experimentais seguidas no decurso do trabalho.

Os resultados experimentais são apresentados e discutidos no capítulo 4 desta dissertação.

No capítulo 5 apresentam-se as conclusões do trabalho que resumem os principais resultados, enquadrando-os nos objectivos enunciados.

O capítulo 6 é referente à auto-avaliação do trabalho realizado, onde se descreve o grau de realização para cada objectivo apresentado no capítulo de introdução, se identificam as limitações do trabalho, fazendo-se uma previsão sobre as áreas de investigação futuras.

Em anexo encontram-se informações, que dada a limitação do número de páginas da tese, foram consideradas menos relevantes, mas que servem para uma melhor compreensão e esclarecimento do trabalho.

2 Estado da Arte

A Biomimética é uma área da investigação que desenvolve processos, equipamentos e materiais que imitam a Natureza. Uma das suas recentes aplicações é a tecnologia dos adesivos (Bogue, 2006). O estudo de adesivos biomiméticos permitirá quebrar as barreiras de adesividade eficiente em ambientes secos e molhados, impulsionando o desenvolvimento de uma nova geração de adesivos com uma elevada multiplicidade de aplicações (Zhendong *et al.*, 2006).

O fascínio pela capacidade adesiva da osga tem sido compartilhado por vários cientistas ao longo dos anos. Diversos estudos têm sido feitos com intuito de perceber o mecanismo do sistema adesivo da osga (Yao *et al.*, 2007).

No que diz respeito à capacidade de adesão a superfícies, a osga é um dos animais mais eficientes, não precisando de produzir nenhum tipo de segregação com características adesivas para esse fim (Huber *et al.*, 2005). Para que um animal na fase adulta (com cerca de 40 a 50 g) consiga estabelecer ligações suficientemente fortes com a superfície, que permitam o suporte de um peso 100 vezes superior ao do seu corpo, quando colado ao tecto (Niewiarowk *et al.*, 2008), cada pata exerce uma força adesiva de 10 N (Huber *et al.*, 2005).

A responsabilidade pela extraordinária adesão da osga é atribuída à morfologia das suas patas. Estas possuem uma hierarquização de multiestructuras desde a macro até à nanoescala (Tian *et al.*, 2006).

Cada dedo da pata da osga (*Figura 2.1*) está segmentado num conjunto de *lamellas* com 400 a 600 μm de comprimento, que possuem centenas de microfilamentos denominados de *setae* ou *seta* (Huber *et al.*, 2005). Estes microfilamentos têm dimensões aproximadas de 130 μm de comprimento e 2-10 μm de diâmetro. Cada *setae* ramifica-se em centenas de nanofilamentos denominados *spatulae* ou *spatula* que possuem na sua extremidade uma nanoestrutura cujo nome é *spatula pad* ou *spatula lamella* (*Figura 2.2*). As dimensões do *spatula pad* são 200 nm de largura e 5 nm de espessura (Tian *et al.*, 2006).

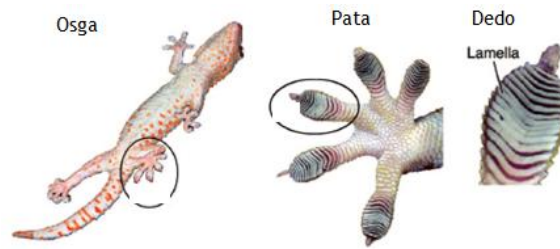


Figura 2.1. Estruras da pata da osga em macro/mesoescala. Adaptada de Tian *et al.* (2006).

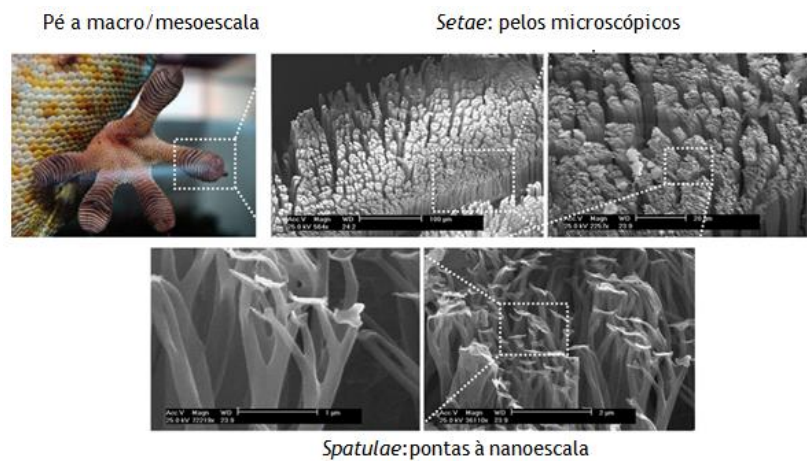


Figura 2.2. Composição da pata da osga de macro até nanoescala. Adaptada de Jeong *et al.* (2009).

O *spatula pad* é a estrutura mais importante do *seta* (Figura 2.3) pois é aquela que entra em contacto com a superfície. A existência de milhares destas nanoestruturas permite um aumento muito significativo da área de contacto com a superfície, levando assim à grande capacidade adesiva da pata da osga (Tian *et al.*, 2006).

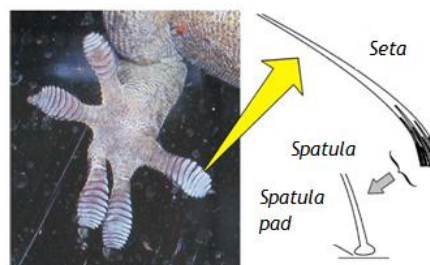


Figura 2.3. Esquema representativo da composição do *seta*. Adaptada de Takahashi *et al.* (2006).

As multiestruturas ramificadas e adesivas da osga são essencialmente constituídas por β -queratina e possuem ainda na sua composição alguma α -queratina (Rizzo *et al.*, 2006).

A adesão da pata da osga é baseada numa combinação de forças de *Van der Waals* e de capilaridade.

As forças de *Van der Waals* resultam das interacções electroestáticas entre os átomos e as moléculas, sendo por isso um processo puramente físico.

A possibilidade de formação de uma monocamada de água entre o *spatula pad* e a superfície de contacto é um indicador da possibilidade da presença de forças adesivas por capilaridade, em ambientes húmidos. Estudos demonstram que esta humidade pouco influencia a adesão a nível do *spatula*, admitindo assim a reduzida importância dos fenómenos de capilaridade na pata da osga, em presença de água (Sun *et al.*, 2005).

A maioria das técnicas utilizadas para quantificar a força adesiva da pata da osga baseiam-se apenas na existência de forças de *Van der Waals*. Por esta razão, a determinação da adesividade é feita em ambientes secos, excluindo assim a influência da capilaridade (Autunm *et al.*, 2002).

A capacidade adesiva da osga não é o único factor de interesse no âmbito deste projecto. A facilidade de descolagem da superfície, apesar de ser alvo de menos estudos, é igualmente importante no que diz respeito ao deslocamento deste animal e que se traduz na reversibilidade do adesivo sintético. Estudos demonstram que a força de descolagem de um só *seta* depende, significativamente, do ângulo com que a força está a ser aplicada (Autunm *et al.*, 2000). Experiências realizadas com o objectivo de simular numericamente a força de descolagem necessária a aplicar mostram que o alinhamento do *seta* influencia a direcção da força necessária à descolagem. Um alinhamento de 30° existente nos *seta* da osga, permite uma maior facilidade de descolagem (Grao *et al.*, 2005).

O conhecimento dos mecanismos de adesão natural da osga é o primeiro passo para o desenvolvimento de adesivos sintéticos, altamente eficientes, baseados neste conceito. Diversos trabalhos têm vindo a ser desenvolvidos neste sentido, principalmente na área dos adesivos a seco. Apesar de existirem vários estudos publicados, alguns destes (Geim *et al.*, 2003; Sitti *et al.*, 2003), bem como algumas técnicas de obtenção dessa adesividade já patenteadas (Fearing *et al.*, 2005; Guffrey

et al., 2006; Majidi *et al.*, 2008) ainda não conseguem superar problemas como a questão da reversibilidade do adesivo. No entanto, foram já desenvolvidos adesivos cuja capacidade de adesão é superior à adesão natural da osga, em ambientes secos (Yurdumakan *et al.*, 2005; Ge *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2009).

Recentemente, Jeong *et al.* (2009) publicou na revista *Nano Today*, as características estruturais que devem ser respeitadas, de modo a fabricar adesivos artificiais de elevado desempenho (Figura 2.4):

1. Fabrico de nanoestruturas com elevada razão comprimento-diâmetro (RCD): Esta característica nos adesivos é essencial, visto que, adesivos com elevada RCD possuem maior força adesiva devido a um aumento do número de pilares que estão efectivamente em contacto com a superfície e a uma diminuição do diâmetro dos pilares.
2. Fabrico de estruturas inclinadas: Este é um factor crucial para os adesivos secos e anisotrópicos. A propriedade de adesão anisotrópica pode ser obtida com estruturas oblíquas, desde que uma superfície adira apenas quando se impõe uma força numa determinada direcção.
3. Fabrico de estruturas com *spatula pad*: A forma da ponta dos nanofilamentos é muito importante pois aumenta significativamente a área de contacto.
4. Fabrico de estruturas hierárquicas: A existência de uma hierarquia de estruturas multiescaladas imita de uma forma mais eficaz os *seta* existentes na pata da osga, permitindo uma maior adaptação do adesivo a diferentes tipos de superfícies.

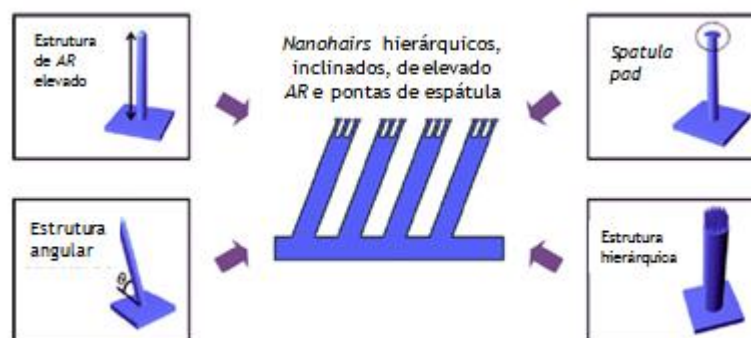


Figura 2.4. Representação esquemática dos requisitos necessários para um adesivo artificial seco, de elevado desempenho.

Adaptada de Jeong *et al.*, (2009).

Para fabricar adesivos secos artificiais inspirados na pata da osga, as técnicas utilizadas dependem dos materiais que vão ser utilizados para mimetizar os *seta* da osga. Estes materiais podem ser poliméricos (poliamida, poliéster, poliuretano de acrilato, parileno, etc.) ou nanotubos de carbono (*SWCNT's* ou *MWCNT's*).

Em geral, os adesivos secos poliméricos são fabricados segundo uma abordagem *top-down*. Esta inclui técnicas como a litografia *electro-beam* (Geim *et al.*, 2005), a nanomoldagem (Mahdavi *et al.*, 2008) ou a reprodução dos nanoporos de uma membrana por sobreposição de polímero (Majidi *et al.*, 2006). Esta abordagem permite o fabrico de estruturas hierárquicas multiescaladas com boa definição. Outras vantagens incluem, por exemplo, a possibilidade de possuir um controlo pré-determinado sobre as características das estruturas hierárquicas. No entanto, possui desvantagens tais como a possibilidade de colapso das multiestructuras quando sujeitas a pressões externas, a dificuldade de fabrico de estruturas de elevada RCD e a diminuição da capacidade de produção de padrões uniformes em elevadas áreas (Jeong *et al.*, 2009).

Por outro lado, os adesivos secos com nanotubos de carbono são fabricados numa abordagem *bottom-up*. Nesta abordagem os CNT's crescem directamente no substrato, a partir da camada de catalisador depositada previamente, por Deposição Química de Vapor (Yurdunaken *et al.*, 2005; Ge *et al.*, 2007). Uma das maiores vantagens desta abordagem é o facto de ser possível obter estruturas hierárquicas até à nanoescala, de um modo rápido e eficiente. Estas nanoestruturas podem ser obtidas usando métodos muito dispendiosos e sofisticados. Uma das grandes limitações da abordagem é o facto de não ser fácil obter multiestructuras organizadas, cujos parâmetros geométricos sejam controláveis. As estruturas hierárquicas formam-se de um modo aleatório.

Apesar de os adesivos fabricados através das técnicas descritas serem reportados como adesivos de grande eficiência e promissores a nível de potenciais aplicações, a sua eficiência apenas se verifica em ambientes secos. O desempenho adesivo é significativamente reduzido, quando este entra em contacto com a água (Sun *et al.*, 2005).

No que diz respeito à reversibilidade, os adesivos descritos sofrem um rápido desgaste quando sujeitos a alguns ciclos de utilização (Geim *et al.*, 2003). Estes adesivos apresentam ainda outra limitação, a dificuldade de serem reproduzidos eficazmente a larga escala.

A implementação industrial da tecnologia envolvida na produção de adesivos com multiestruturas hierarquizadas até à nanoescala, é um investimento elevado e de alto risco. Não há garantias que as propriedades adesivas se mantenham iguais aos exemplares desenvolvidos em laboratório, quando são produzidos em massa.

Recentemente, foi lançado no mercado um adesivo comercial inspirado no conceito da pata da osga. O adesivo A foi desenvolvido com o intuito de reproduzir a reversibilidade da pata da osga (sem resíduos), através de um filme polimérico aplicado num têxtil, sem recorrer à reprodução de multiestruturas hierarquizadas. Este revestimento adesivo é aplicado em quadros de publicidade e tem como propriedades: a elevada capacidade de adesão em superfícies lisas a seco, o fácil descolamento sem deixar resíduos na superfície de aplicação, lavável (reutilizável após a secagem), flexível e resistente a temperaturas extremas. O adesivo A é um revestimento de fácil manuseamento e é preparado em base aquosa.

O estudo aprofundado da morfologia da pata da osga, das técnicas de desenvolvimento de adesivos baseados no conceito e das áreas de aplicabilidade permitiu verificar algumas das limitações desta abordagem, face aos objectivos propostos. Por esta razão, houve necessidade de estudar alternativas que colmatassem as limitações anteriormente referidas.

A Biomimética foi mais uma vez o ponto de partida para atingir os objectivos propostos inicialmente. O estudo das capacidades adesivas de organismos em ambientes marinhos levou à introdução do conceito de proteína adesiva marinha (PAM).

Apesar de todos os desenvolvimentos conquistados relativamente à adesividade a seco, a investigação actual direcciona-se no sentido de, mais uma vez, procurar na Natureza organismos que apresentem adesividade em ambientes molhados (Bogue, 2008).

A ligação adesiva dos organismos aquáticos, a superfícies duras e rugosas, no seu *habitat* marinho, tem sido alvo da investigação biomimética.

No sentido de melhorar e desenvolver novos adesivos bioinspirados com propriedades adesivas em ambientes secos e molhados, revela-se de grande interesse o estudo de aspectos relevantes a nível de morfologia e composição química dos organismos aquáticos de um modo análogo ao estudo apresentado para a pata da osga.

Os organismos marinhos tais como as lapas, as algas marinhas, as ostras e os mexilhões (*Figura 2.5*) segregam proteínas adesivas que desencadeiam uma reacção de cura quando entram em contacto com diferentes superfícies (minerais, metais, madeira e materiais poliméricos). Esta reacção leva à formação de ligações permanentes, fortes e resistentes à água, em poucos segundos.

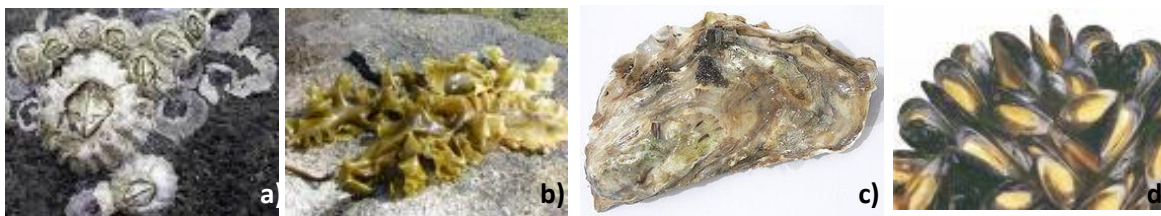


Figura 2.5. Imagens de organismos aquáticos: a) cacras; b) alga marinha; c) ostra e d) mexilhão.

Adaptada de *Marine Biological laboratory*, (2010).

As PAMs são adesivos proteicos especializados que contêm concentrações elevadas de *L*-lisina, *L*-fosfoserina e *L*-3-4-dihidroxifenilalanina. Estas proteínas adesivas são os componentes essenciais no mecanismo de adesão usado pelos organismos aquáticos mencionados anteriormente. As suas propriedades de resistência à água têm vindo a inspirar diferentes áreas de investigação científica, no sentido de mimetizar estas proteínas e desenvolver adesivos poliméricos sintéticos que sejam eficientes em ambientes molhados.

Os compostos responsáveis pela adesão marinha apresentam algumas limitações ao nível da sua aplicação tecnológica. Nomeadamente: o facto de a pressão adesiva dos organismos marinhos tomar valores entre 1-5 MPa; a adesão ser baseada em proteínas que são rapidamente digeridas por enzimas, o que se poderá traduzir na possibilidade de biodegradabilidade e levar a uma instabilidade polimérica; e ainda, ao facto de o adesivo necessitar de humidade para funcionar devidamente.

No entanto, a investigação biomimética concentra o seu interesse nas propriedades que mostram mais potencial. Estas propriedades são: a versatilidade da adesividade marinha, que permite a adesão a diferentes superfícies em ambientes marinhos e o aumento da eficiência adesiva, que permite o rápido processo de adesão à superfície molhada.

Os organismos marinhos, tais como os moluscos bivalves, possuem um conjunto de filamentos denominados bisso. Este conjunto de estruturas é responsável

pela fixação do molusco ao substrato (*Figura 2.6*). Os filamentos possuem uma textura semelhante à seda e são segregados por uma glândula situada na base do pé destes organismos.

Um molusco típico, como por exemplo o mexilhão, com um peso aproximado entre as 4-5 g, possui entre 50 a 100 filamentos com comprimentos entre 3-4 cm, com possibilidade de adesão ao substrato em diferentes direcções. Cada filamento possui na ponta uma estrutura denominada de placa adesiva, com um diâmetro de 1 a 2 mm, sendo esta a responsável por realizar a ligação física ao substrato.

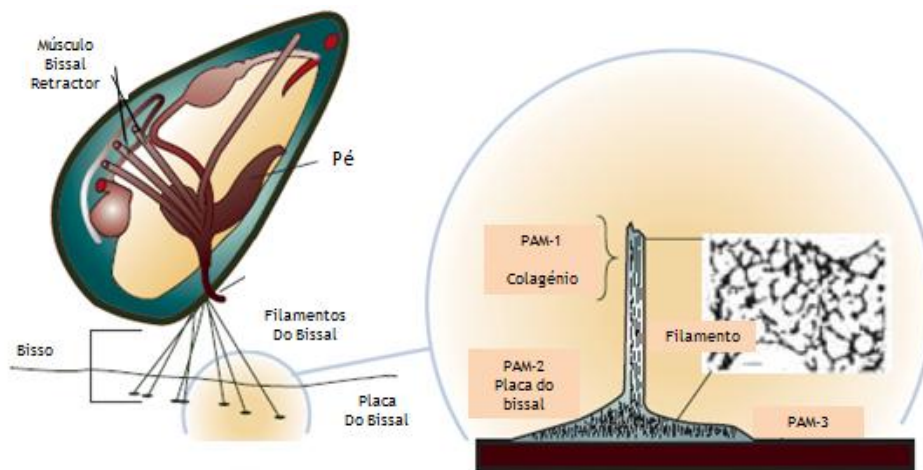


Figura 2.6. Mytilus edulis e morfologia da sua estrutura adesiva.

Adaptada de Waite, (1986).

Após a análise morfológica do molusco bivalve e do estudo morfológico realizado às estruturas existentes na pata da osga, poderão ser estabelecidas algumas semelhanças entre elas.

Verifica-se que as estruturas responsáveis pela adesão dos dois organismos são de facto semelhantes, apesar de serem estruturas com dimensões distintas. O filamento bissal com a placa adesiva é uma estrutura à mesoescala, enquanto o *spatula* com o *spatula pad* é uma estrutura à nanoescala. (*Figura 2.7*). No entanto, ambas as estruturas têm como função a adesão a um substrato. Na pata da osga o *spatula pad* é responsável pela adesão em ambientes secos e, nos moluscos bivalves, a placa adesiva é a responsável por estabelecer a ligação em ambientes molhados.

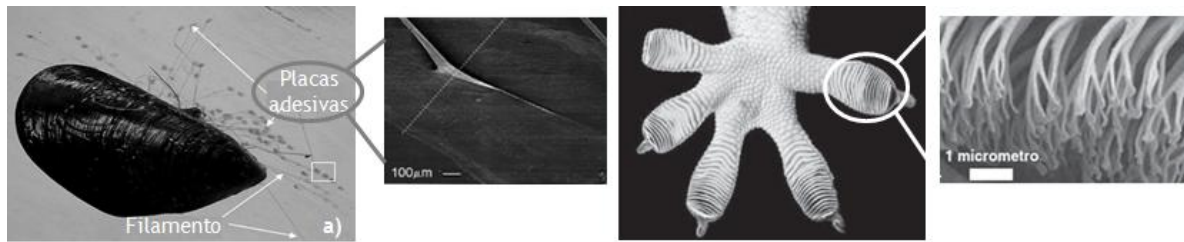


Figura 2.7. Comparação entre estruturas adesivas: a) Filamentos do bissal e imagem SEM da Placa adesiva do *Mytilus edulis* e b) pata da Osga e imagem SEM do spatula e spatula pad.

Adaptada de Autumn, (2006).

Na analogia estabelecida surge a inspiração para o desenvolvimento de novos adesivos biomiméticos de grande potencial. Estudos deverão ser aprofundados no sentido de mimetizar as propriedades das nanoestruras da pata da osga (*spatula* e *spatula pad*) assim como as propriedades dos filamentos bissais dos organismos marinhos.

Apesar de no caso dos organismos marinhos a estrutura responsável pela sua ligação ao substrato ser de elevada importância, a composição química da interface placa bissal- substrato é onde reside a chave da adesividade destes organismos em ambientes molhados.

Na base da placa adesiva do bissal localizam-se as PAMs, mencionadas anteriormente. Nesta estrutura estão presentes pelo menos 10 proteínas, entre as quais a *L*- lisina, a *L*- fosfoserina e a *L*- 3,4- dihidroxifenilalanina (Figura 2.8).

As PAMs são compostos polares de elevado carácter hidrofílico. Estudos revelam que a coexistência dos grupos hidroxilo e amina, presente em todas as proteínas, é o factor crucial na obtenção de adesividade numa gama alargada de materiais, em condições molhadas.

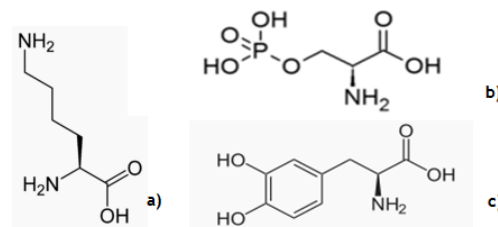


Figura 2.8. Proteínas adesivas marinhas: a) *L*- lisina, b) *L*- fosfoserina, c) *L*-3-4- dihidroxifenilalanina

Adaptada de *Chemspider- Database of Structures and Properties Prediction*, (2010).

Diversos polímeros sintéticos que possuem na sua composição os grupos hidroxilo e amina, têm vindo a ser sintetizados, com intuito de desenvolver novos bioadesivos eficientes em condições molhadas e cuja limitação de adesividade permanente seja superada.

Futuras áreas de pesquisa devem abranger não só o desenvolvimento sintético de adesivos eficientes em ambientes secos e molhados, mas também o estudo de novas aplicações e funcionalidades.

No enquadramento da investigação biomimética, o grande desafio reside na possibilidade de desenvolvimento de um adesivo polimérico reversível, bioinspirado na pata da osga e nas proteínas adesivas dos moluscos, de modo a permitir uma eficiente adesão em ambientes molhados e secos. O adesivo em causa deverá ser a base de inspiração do desenvolvimento de novos revestimentos, com características inovadoras ao nível do *grip*. Em complemento, o desenvolvimento do processo de produção deverá ser desenvolvido de modo a que a sua implementação industrial seja viável.

3 Descrição Técnica

3.1 Preparação de revestimentos poliméricos

3.1.1 Nomeação dos substratos utilizados no processo de revestimento

Os substratos utilizados nos decorrer das experiências, com função de objecto de aplicação de diferentes revestimentos adesivos foram: o substrato de poliamida (PA) e dois substratos de base poliuretano (PU)-PU A e PU B.

3.1.2 Preparação da formulação do revestimento comercial A

O revestimento comercial A foi preparado em laboratório, nas condições indicadas pelo representante da empresa fornecedora. As matérias-primas utilizadas (componentes da formulação e papel de transferência) foram amostras também estas fornecidas pela empresa, de modo a ser possível replicar o revestimento nas condições necessárias.

Num gobelé, foram misturados os componentes da formulação especificados na Tabela 3.1, sendo adicionados respeitando a ordem apresentada na mesma tabela.

Tabela 3.1

Composição da pasta A.

Componentes	Composição (%)
Polímero A	96,8
Polímero B	0,5
Polímero C	2,0
Amónia 25%	0,3
Polímero D	0,4
TOTAL	100,0

O componente Polímero C adicionado na preparação da pasta é uma dispersão em água a 50%. A mistura dos componentes foi realizada em agitação contínua.

3.1.3 Síntese do Polímero X

O Polímero X foi sintetizado no laboratório do CeNTI, em duas etapas: síntese do monómero A e síntese do Polímero X.

De seguida apresenta-se as condições de síntese utilizadas, para os quais foram obtidos os melhores resultados.

a) Síntese do monómero A

O procedimento experimental inicia-se com a preparação das soluções: a solução A composta por 60 ml de uma solução aquosa de borato de sódio (6 g) e hidrogenocarbonato de sódio (2,4 g), a solução B de anidrido metacrílico (2,82 ml) em tetrahidrofurano (15 ml), a solução C correspondente a 10 ml de solução aquosa de Reagente 1, a solução D referente a 50 ml de uma solução aquosa de hidróxido de sódio com concentração 1 M e ainda, a solução E que diz respeito a 50 ml de uma solução aquosa de ácido clorídrico de concentração 6 M.

Num balão de fundo redondo, com 3 tubuladuras, de 250 ml, coloca-se a solução A e procede-se à degaseificação da mesma com azoto gasoso, durante cerca de 20 minutos. Esta mistura é posteriormente colocada sob agitação, à temperatura ambiente e mantida sob atmosfera inerte, com o auxílio de um balão de azoto gasoso.

Com uma seringa, adicionar gota-a-gota a solução B e a solução C preparadas anteriormente.

Verifica-se o pH da solução preparada e se este for inferior a 8, adicionar gota-a-gota a solução de NaOH 1M, até atingir o valor de $\text{pH} \geq 8$.

Deixa-se a mistura reaccional com agitação, atmosfera inerte e temperatura ambiente durante cerca 14 horas. O aspecto da instalação experimental é apresentado na *Figura 3.1*.



Figura 3.1 Instalação experimental da síntese do monómero A.

No final da reacção verifica-se o pH e a temperatura da solução.

Posteriormente lava-se a mistura reaccional duas vezes, numa ampola de decantação de 500 ml, com 30 ml de acetato de etilo. Acidifica-se a fase aquosa com a solução de HCl 6 M, até obter um pH=2.

A fase aquosa acidificada é extraída com 30 ml acetato de etilo, três vezes. Seca-se a fase orgânica recolhida nas três extracções com adição de sulfato de magnésio. Deixa-se repousar durante cerca de 10 minutos.

O sulfato de magnésio é filtrado em trompa de vácuo. Coloca-se a solução filtrada no balão do evaporador rotativo, a 50°C e pressão 240 mbar. Evapora-se o acetato de etilo até obter cerca de 10 ml de solução. A esta são adicionados 135 ml de n-hexano, de modo a permitir a cristalização do monómero A. Coloca-se a suspensão no frigorífico, a uma temperatura de 4°C, durante cerca de 1h 30 minutos.

A recristalização é realizada redissolvendo o precipitado com 10 ml de acetato de etilo e posterior adição de 135 ml de n-hexano. Coloca-se novamente o balão com a suspensão no frigorífico, a uma temperatura de 4°C, durante 14 horas.

Retira-se o balão com o precipitado do frigorífico e filtra-se usando a trompa de vácuo. O sólido cristalino formado é posteriormente colocado num frasco de amostra previamente pesado, e seco em vácuo durante 12 horas. Por fim coloca-se a amostra sólida final, no exsicador. O rendimento final obtido foi de 63%.

b) Síntese do Polímero X

Num balão de fundo redondo de 100 ml, com três tubuladuras, adiciona-se 1 g do monómero A sintetizado em laboratório e 3,13 ml de MEA previamente purificado, por passagem do reagente em colunas de alumina básica. Adiciona-se posteriormente o solvente DMF (14,3 ml) e o iniciador AIBN (100 mg). Garante-se a dissolução completa do monómero e do iniciador e procede-se à degaseificação da solução com azoto gasoso, durante cerca de 20 minutos.

Coloca-se o balão em agitação, em banho de óleo a 75°C. Adiciona-se um condensador com torre de secagem, um adaptador com torneira e um balão cheio de azoto gasoso de modo a permitir manter a atmosfera reaccional inerte (*Figura 3.2*). A reacção de polimerização mantém-se durante 14 horas.



Figura 3.2 Instalação experimental da síntese do Polímero X.

Após a finalização da reacção procede-se à diluição da mistura viscosa castanho caramelo em 15 ml de metanol. Esta solução diluída é posteriormente adicionada gota-a-gota a 230 ml de éter etílico, com agitação moderada, de modo a precipitar o copolímero sintetizado. Filtra-se o copolímero obtido e dissolve-se em diclorometano (DCM) e precipita-se novamente em 230 ml de éter etílico para purificar a amostra. Coloca-se o sólido viscoso numa caixa de petri e após a secagem na estufa a uma temperatura de 70°C durante a noite, forma-se o filme de copolímero.

3.1.4 Polimerização *in-situ* do Polímero Y

Preparam-se duas soluções de Reagente 1 de diferentes concentrações: a solução A de concentração baixa e a solução B de concentração alta. Ambas as soluções deverão apresentar um pH de 8,5.

A solução A é preparada com a adição de borato de sódio (0,32 g), hidrogenocarbonato de sódio (0,128 g) e 80 ml de água destilada num gobelé de 150 ml. Coloca-se a solução em agitação durante 10 minutos e verificar o pH. Adicionam-se 0,160 g de Reagente 1 e mantém-se em agitação mais 10 minutos.

O método utilizado na preparação da solução B é semelhante ao método utilizado na solução A, com alteração da quantidade de reagentes utilizada. Num gobelé de 150 ml adicionam-se 4 g borato de sódio e 1,6 g de hidrogenocarbonato de sódio em 80 ml de água destilada. Após a agitação durante 10 minutos adicionam-se 2 g de Reagente 1 e promove-se a agitação durante mais 10 minutos.

Colocam-se as soluções de Reagente 1 em agitação e submergem-se dois substratos de base poliuretano em cada uma das soluções. Mantém-se em agitação, temperatura ambiente durante 14 horas (

Figura 3.3).

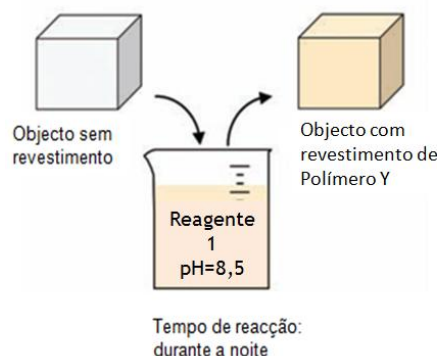


Figura 3.3 Representação esquemática da síntese *in-situ* do Polímero Y.

Efectua-se a lavagem dos substratos com concentrações diferentes, em dois gobelés diferentes com 500 ml de água, cada um deles e em agitação vigorosa contínua. Mudam-se as águas de lavagem pelo menos mais três vezes, até obter águas de lavagem transparentes.

Retiram-se os revestimentos e colocam-se na estufa a secar, a uma temperatura de 70°C durante 1h 30 minutos.

3.2 Aplicação dos diferentes revestimentos preparados

3.2.1 Revestimento comercial A

Coloca-se sobre o papel de transferência uma porção da pasta A preparada anteriormente. Por espalhamento, prepararam-se 3 filmes de dimensões 2,5 x 7,5 cm, sobre o papel de transferência. Prepara-se um substrato de poliamida e um substrato de base poliuretano, com as dimensões referidas anteriormente e reveste-se dois dos filmes por sobreposição. Posteriormente colocaram-se as amostras na estufa a uma temperatura de 100°C, durante 15 minutos.

Após o arrefecimento das amostras, procede-se à sua remoção do papel de transferência.

3.2.2 Revestimento com o Polímero X

Aplicação do revestimento adesivo com o Polímero X em dois substratos de base poliuretano distintos. As técnicas de revestimento em utilização são a imersão e o *spraying*.

De modo a ser possível revestir os substratos existe a necessidade de dissolver o filme de Polímero X previamente sintetizado. Procede-se à preparação de uma solução de Polímero X em DCM, com concentração 70 mg.ml⁻¹.

a) Imersão

Coloca-se num gobelé 10 ml da solução de Polímero X em DCM. Coloca-se os substratos de base poliuretano no interior da solução, de modo a que esta cubra totalmente os substratos. Retira-se e deixa-se secar durante 1 minuto à temperatura ambiente. Seguidamente coloca-se os substratos de base poliuretano revestidos na estufa, a uma temperatura de 70°C durante 1h 30 minutos. Repetir o ciclo processual de imersão e secagem, mais duas vezes.

b) *Spraying*

Colocar os substratos numa superfície lisa, devidamente seguros com fita-cola de dupla face, de modo a garantir que estes se mantêm estáticos durante o revestimento.

Colocar 20 ml de solução de Polímero X em DCM no interior de um frasco com aplicador de *spray*. Revestir os substratos em toda a sua área superficial, utilizando o *spraying* até atingir o esgotamento da solução do copolímero.

Secar os substratos revestidos na estufa, a uma temperatura de 60°C durante 14 horas.

3.3 Caracterização das amostras revestidas

Após o revestimento dos substratos de base poliuretano e poliamida procede-se à caracterização das amostras finais obtidas, com o objectivo de avaliar e discutir o efeito dos revestimentos e variação das condições estudadas nas propriedades dessas amostras.

As amostras foram caracterizadas por avaliação do *grip* a seco e a molhado nos revestimentos (dCoF), por avaliação dos ângulos de contacto e por avaliação físico-química do copolímero (FTIR e ¹H RMN).

3.3.1 Coeficiente de Fricção Dinâmico (dCoF)

Para a avaliação do *grip* recorreu-se ao aparelho *Frictiometer*® FR700 incluído no equipamento *Multi Probe Adapter Systems 9* (MPA9), existente no laboratório SUAD do CeNTI. Este aparelho mede o coeficiente de fricção dinâmico (dCoF) e é usualmente utilizado como medidor das propriedades tácteis da superfície da pele humana após a utilização de produtos cosméticos ou farmacêuticos.

Devido ao seu princípio de medição, o *Frictiometer*® FR700 pode ser também utilizado para medir o dCoF em outras superfícies para além da pele, tais como: metal, plástico, têxteis. O aparelho é constituído por um motor ligado a uma unidade giratória que possui um disco de fricção plano, de teflon, cuja área de medição é de aproximadamente 2 cm². O torque é medido e o resultado é apresentado em unidades do *Frictiometer*® FR700 no software do equipamento MPA9.

Cada amostra é analisada em condições a seco e a molhado, com água destilada. Em cada uma das condições são realizadas 5 medições em diferentes áreas da amostra, de modo a verificar a homogeneidade do revestimento.

Devido ao facto de a medida oficial de *grip* ser o coeficiente de fricção estático (CoF), os valores obtidos não são comparáveis com os valores de CoF disponíveis referentes aos revestimentos comerciais. O *Frictiometer*® FR700 fornece valores relativos, sendo por isso necessário realizar o teste numa amostra controlo (branco), sempre que for necessário avaliar o *grip* de um revestimento. Este teste permite estabelecer um ponto de comparação de modo a ser possível avaliar se houve alteração no valor de *grip* do revestimento em estudo.

Os valores de dCoF determinados são representativos da capacidade de fricção de um revestimento. Este facto está directamente relacionado com a capacidade de *grip* da superfície de um revestimento, em condições a seco ou a molhado. As amostras que atingem resultados cujos valores de dCoF igualam ou superam o limite de medição máximo (dCoF \geq 1000) do *Frictiometer*® FR700, traduzem-se nos revestimentos com propriedades de *grip* mais eficientes.

3.3.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho das diferentes amostras foram obtidos num espectrómetro FTIR, *Perkin-Elmer 100*, equipado com um acessório de ATR universal (reflectância total atenuada), com um cristal de diamante. Foram efectuados 16

ciclos de varrimento, entre os números de onda 650 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . A intensidade das bandas espectrais foi determinada em transmitância.

3.3.3 Ângulos de Contacto

Os ensaios de medição de ângulos de contacto foram realizados no Laboratório Têxtil do CITEVE que disponibilizaram o equipamento Contact Angle System OCA, da DataPhysics Instruments. A câmara CCD existente no equipamento (High Speed Camera HS3) possui uma resolução de 768x576 píxeis e foi definida para uma frequência de imagem de 90 imagens por segundo. As gotas de 2 μl são obtidas por uma seringa Hamilton Microliter com 51 mm de comprimento e 0,26 mm de diâmetro interno e 0,52 mm de diâmetro externo.

As amostras analisadas possuem dimensões aproximadas de 5x7,5 cm e foram realizadas 10 medições de ângulo de contacto em cada uma das amostras, a temperatura ambiente. Os resultados obtidos relativamente ao ângulo de contacto médio das gotas de água foram processados no software do equipamento SCA20.

3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear Protónica (^1H RMN)

As amostras do monómero A e Polímero X sintetizadas em laboratório foram caracterizadas por RMN. O equipamento utilizado foi o *Bruker Avance* III (400 MHz), existente nas instalações do CEMUP (Centro de Engenharia de Materias da Universidade do Porto).

As soluções de concentração 20 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ foram preparadas nos laboratórios do Departamento de Química, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

O solvente utilizado para dissolver o monómero A foi o metanol deuterado e o escolhido para dissolver o copolímero foi o clorofórmio deuterado. Após a colocação das respectivas soluções em tubos de 5 mm de borossilicato foi possível proceder às análises no equipamento anteriormente mencionado.

4 Discussão dos Resultados

4.1 Revestimento comercial A

4.1.1 Preparação da formulação e revestimento dos substratos

A formulação foi preparada de acordo com as indicações e com os compostos fornecidos pela empresa.

Durante a sua preparação verificou-se que se formavam pequenas bolhas de ar. No entanto, as bolhas de ar presentes no filme e nos revestimentos não provocam relevo significativo na superfície, pelo que a sua influência na adesão não deverá ser relevante. Verifica-se que o filme e os revestimentos preparados, após serem removidos do papel de transferência apresentam uma elevada eficiência de adesão reversível apenas em superfícies lisas, a seco, como será discutido de seguida.

Os filmes e os revestimentos preparados, quando utilizados em superfícies molhadas perdem a adesividade. No entanto, após a secagem completa do revestimento, a sua eficiência adesiva em superfícies secas retoma as suas propriedades iniciais.

4.1.2 Caracterização do revestimento comercial A

A caracterização do filme e dos revestimentos A preparados foi apenas referente à avaliação do *grip*.

a) Coeficiente de Fricção Dinâmico

Tal como já foi descrito no capítulo 3, a avaliação do *grip* dos revestimentos desenvolvidos é feita com base na análise do coeficiente de fricção dinâmico. Sabendo que este é um parâmetro relativo, é necessária uma amostra controlo para que seja possível uma melhor avaliação dos resultados obtidos. No caso dos presentes revestimentos, a amostra controlo é o filme A.

Tal como podemos verificar pela análise da *Figura 4.1*, os substratos com revestimento A não apresentam melhorias a nível de *grip* a molhado, comparativamente à amostra controlo, sendo que o revestimento PU A chega a apresentar valores de dCoF bastante inferiores aos valores de dCoF da amostra PU A controlo e da amostra correspondente ao filme A sem substrato. Para além disso é possível inferir que o valor de dCoF obtido para o substrato PU A (amostra controlo) é superior ao do filme A. Este resultado fundamenta a hipótese de que o revestimento

comercial A nos substratos, não melhora significativamente as propriedades de *grip* em condições a molhado.

Relativamente ao *grip* a seco verifica-se que os valores de dCoF obtidos para todas as amostras ultrapassaram o limite da escala de medição do *Frictiometer*® FR700 (dCoF > 1000).

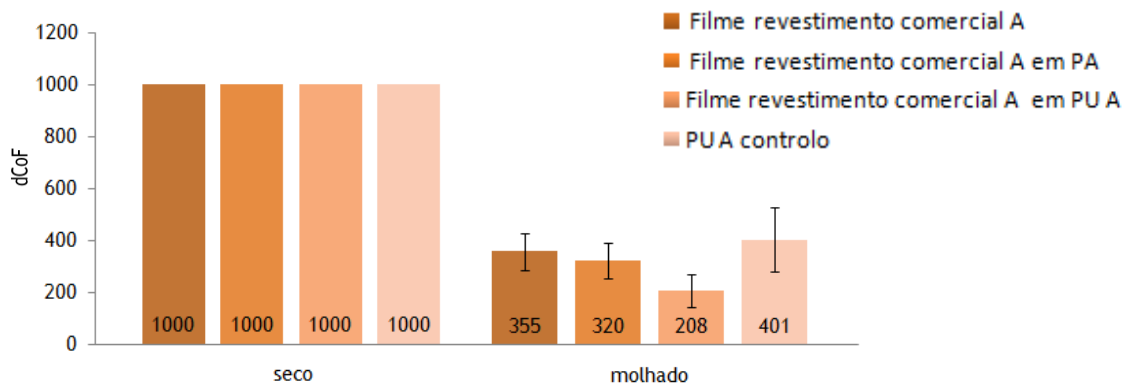


Figura 4.1 Avaliação do *grip* do revestimento comercial A: dCof a seco e a molhado.

O facto de uma amostra atingir resultados na gama de valores superior a 1000 significa que estamos na presença de um revestimento cuja superfície atinge propriedades de *grip* muito elevadas. Apesar de não ser possível quantificar o valor exacto de dCoF em unidades do *Frictiometer*® FR700, por comparação com as amostras cujos valores de dCoF foram determinados em condições a molhado, pode-se inferir que os valores de dCoF superiores a 1000 são resultados muito promissores em termos de *grip* a seco.

4.2 Revestimento de substratos de base poliuretano com Polímero X

4.2.1 Síntese do Polímero X

Um filme adesivo sintético cuja constituição é o Polímero X foi desenvolvido com o intuito de mimetizar as proteínas adesivas marinhas, existentes nos diferentes organismos marinhos.

O Polímero X é obtido a partir do monómero A, previamente sintetizado. A síntese deste monómero é essencial devido ao facto do reagente principal, Reagente 1, não possuir quaisquer ligações duplas, que permitam a ocorrência da reacção de polimerização por radicais livres.

A síntese do monómero A, a partir da Reagente 1 e do anidrido metacrílico, ocorre em solução básica de borato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio (

Figura 4.2). A solução reaccional deve manter-se com pH básico (pH=8), de modo a que os grupos hidroxilo presentes nas moléculas do Reagente 1 se mantenham protegidos durante o tempo de reacção.

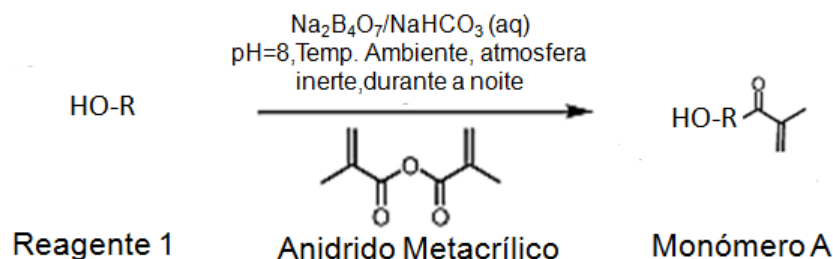


Figura 4.2 Síntese do monómero A.

Após a etapa reaccional, a solução é lavada com acetato de etilo e acidificada com HCl (aq) 6M. A redução do pH da fase aquosa para 2 favorece a desprotecção dos grupos hidroxilo, permitindo a sua transferência para a fase orgânica após a extracção com acetato de etilo. A etapa seguinte consiste na cristalização e posterior recristalização do monómero, de modo a obter o produto final mais purificado (Figura 4.3).



Figura 4.3 Frascos de amostras com monómero A puro.

O Polímero X é obtido através de uma reacção de polimerização radicalar em solução, entre o monómero A sintetizado anteriormente e o MEA, na presença do iniciador AIBN (Figura 4.4). A reacção é realizada numa proporção 1:5 de monómeros A/MEA. A reacção de polimerização dá origem a um sólido dourado, o qual após a precipitação em éter etílico e posterior secagem, forma um filme translúcido de cor caramelo (Figura 4.5).

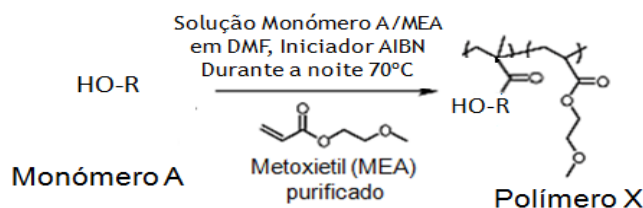


Figura 4.4 Reacção de polimerização do Polímero X.



Figura 4.5 Filme adesivo de Polímero X.

O filme possui uma superfície lisa e homogênea e, quando entra em contacto com a pele não deixa resíduos. Em ambientes humidificados, a superfície do filme torna-se adesiva.

Apesar de o monómero responsável pela adesividade dos revestimento ser o monómero A, neste trabalho não se sintetiza o homopolímero do monómero A, devido aos custos adicionais atribuídos ao produto final. A síntese do copolímero com o MEA tem ainda a vantagem de tornar o copolímero biocompatível e insolúvel em água, permitindo assim uma maior área de aplicações.

4.2.2 Revestimento de substratos de base poliuretano com o Polímero X

A aplicação do adesivo copolimérico nos substratos é realizada com recurso a técnicas de revestimento de imersão e *spraying*. A formulação de revestimento utilizada em ambas as técnicas é uma solução de Polímero X em DCM, de concentração 70 mg.ml^{-1} . O solvente DCM foi escolhido devido à sua elevada volatilidade que permite a sua rápida evaporação, permitindo uma maior facilidade de revestimento.

a) Imersão

Os substratos foram submersos, momentaneamente, na formulação de Polímero X, procedendo-se à remoção do excesso de formulação. De seguida colocam-se na estufa com o intuito de secar completamente os revestimentos. Após a secagem, o ciclo de imersão é repetido mais duas vezes.

Os revestimentos possuem uma distribuição uniforme e homogênea do adesivo copolimérico na superfície dos substratos. No entanto, nas extremidades dos mesmos a espessura do adesivo é maior devido à acumulação de formulação durante a imersão. A superfície do revestimento, quando se encontra em contacto com a pele, não deixa resíduos. No que diz respeito ao comportamento dos revestimentos, em condições molhadas, verifica-se que o comportamento adesivo é evidenciado. Os substratos revestidos por esta técnica retomam o seu aspecto inicial, após estarem

em contacto com a água e serem devidamente secos, confirmando a adesividade reversível dos mesmos.

b) *Spraying*

A técnica de *spraying* permite uma aplicação uniforme da formulação copolimérica na superfície do substrato, permitindo obter um revestimento com maior espessura de adesivo. Esta técnica torna o revestimento mais rápido e mais fácil, quando comparada com a técnica de imersão.

No entanto, os revestimentos finais obtidos apresentam na superfície pequenas bolhas de ar causadas por uma utilização ineficaz da técnica. Apesar desta característica da superfície, o adesivo encontra-se uniformemente distribuído e com uma capacidade adesiva a seco e a molhado muito elevada, sem deixar resíduos na superfície de contacto.

4.2.3 Caracterização dos revestimentos de base poliuretano com Polímero X

A caracterização dos substratos de base poliuretano revestidos com Polímero X é realizada através da avaliação do *grip* (dCoF) e dos ângulos de contacto. A avaliação das propriedades do Polímero X é realizada por avaliação físico-química do mesmo (FTIR e RMN).

a) Coeficiente de Fricção dinâmico (dCoF)

A avaliação do *grip* dos revestimentos desenvolvidos é realizada em condições a seco e a molhado. Os valores de dCoF obtidos no *Frictiometer*® FR700, referentes às amostras revestidas por imersão estão apresentados na *Figura 4.6*. Os valores de dCoF referentes às amostras revestidas por *spraying* estão apresentados no *Figura 4.7*.

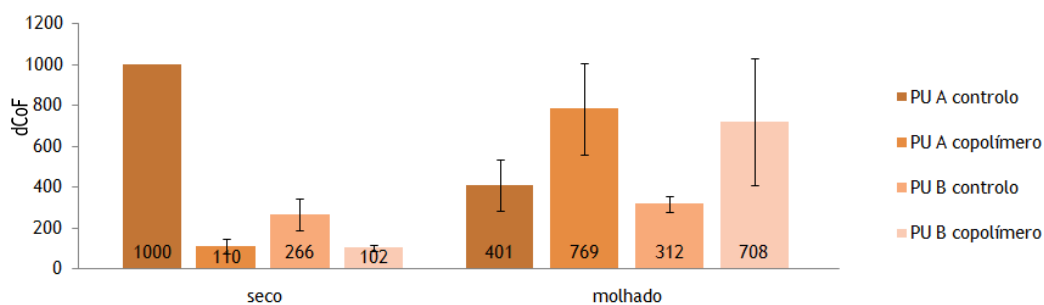


Figura 4.6 Avaliação do *grip*, no revestimento copolimérico de A e MEA por imersão: dCoF a seco e a molhado.

Da análise da *Figura 4.6* pode-se inferir que o revestimento copolímero atribui efeitos antagónicos aos substratos em estudo. Em condições a seco, verifica-se que o revestimento prejudica o *grip* da superfície, sendo obtidos valores de dCoF inferiores às amostras controlo. Contrariamente, em condições a molhado, o *grip* da superfície dos substratos apresenta uma melhoria significativa. Os valores de dCoF obtidos nos revestimentos copolímeros, em ambos os substratos, são superiores às amostras controlo.

Os substratos de base poliuretano revestidos por imersão, com o Polímero X apresentam baixos valores de dCoF em avaliações a seco, em comparação com as amostras controlo. Este facto traduz-se num mau desempenho de *grip* a seco da superfície.

O estudo dos valores de dCoF, em condições a seco e a molhado, do filme copolímero desenvolvido, foi realizado em paralelo. O interesse da determinação destes valores foi o de perceber qual a potencialidade máxima do filme adesivo. Os valores de dCoF resultantes ultrapassaram o limite de detecção do *Frictiometer*® FR700 ($dCoF \geq 1000$). A comparação destes resultados com os obtidos pelo filme copolímero em substrato de poliuretano, sugere a dependência do *grip* a seco com a espessura do revestimento nos substratos de base poliuretano.

Por análise dos resultados apresentados na *Figura 4.7* verifica-se que o *grip* das superfícies dos substratos revestidos por *spraying* com o adesivo copolímero, apresenta uma melhoria muito significativa em condições a seco e a molhado. Os valores de dCoF obtidos ultrapassam o limite de medição do *Frictiometer*® FR700 ($dCoF \geq 1000$).

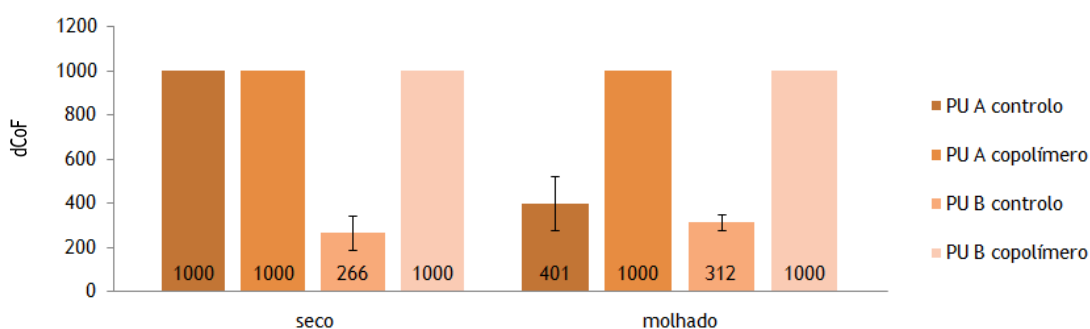


Figura 4.7 Avaliação do *grip*, no revestimento copolímero de A e MEA por *spraying*: dCoF a seco e a molhado.

No entanto, no que diz respeito ao substrato PU A, não é possível quantificar a melhoria do *grip* em superfícies secas. Os valores de dCoF obtidos para a amostra

controlo e para a amostra com revestimento copolimérico são ambos acima do limite de medição do *Frictiometer*® FR700. Apenas é possível garantir que o *grip* a seco não é lesado em substratos revestidos com o adesivo copolimérico.

A técnica de revestimento *spraying* é mais eficiente, permitindo obter os melhores resultados de dCoF, em condições a seco e a molhado.

A observação dos revestimentos copolímeros mostra que uma maior espessura de adesivo copolimérico encontra-se nos substratos cujo revestimento copolimérico foi aplicado por técnicas de *spraying*. Apesar destes substratos apresentarem uma superfície com algumas irregularidades, são os que fornecem melhores resultados. Este facto permite inferir que a espessura do revestimento copolimérico na superfície do substrato é um factor importante no desempenho em termos de *grip* a seco e a molhado.

O erro associado às medições de dCoF nos substratos de base poliuretano revestidos por técnicas de imersão e de *spraying* está directamente relacionado com a falta de homogeneidade do revestimento na superfície.

b) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro do infravermelho permite revelar informação sobre a estrutura de um composto, pois indica os grupos químicos presentes ou ausentes na molécula.

Uma molécula está em constante vibração, as ligações intramoleculares distendem e flectem relativamente umas às outras. As modificações nas vibrações duma molécula resultam na absorção de luz no infravermelho. Os grupos de átomos mais comuns dão origem a bandas de absorção características (Morrison et al., 1996).

No sentido de demonstrar a presença do monómero A no produto final da etapa de síntese, a comparação dos espectros FTIR do reagente utilizado, a reagente 1, com o produto final (*Figura 4.8*) é um dos métodos importantes que permitem obter essa informação.

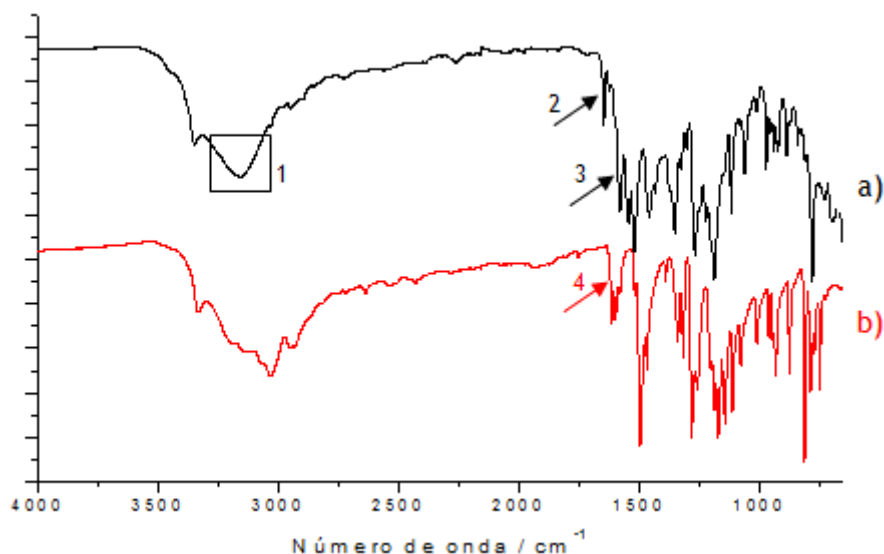


Figura 4.8 Espectro de Infravermelho: a) monómero A, b) reagente 1.

Da análise da Figura 4.8 (ver Anexo A.2) verifica-se que a informação que é possível retirar dos espectros do infravermelho é apenas uma pequena parcela da informação total neles contida, devido à grande quantidade de bandas que poderão ser obliteradas devido à sobreposição de outras bandas. No entanto, é possível identificar alguns dos principais grupos característicos presentes no monómero A.

A banda de absorção forte característica da ligação =C-H (alcenos) aparece com número de onda de 3167 cm^{-1} (Figura 4.8 (1)). As bandas de absorção com número de onda 1649 cm^{-1} (Figura 4.8 (2)) e 1582 cm^{-1} (Figura 4.8 (3)) são características das ligações C=O (amida) e C=C (amida), respectivamente. Todas estas ligações estão presentes no monómero A (Figura 4.8 a)).

Tal como o esperado, as bandas de absorção características das ligações C=O (amida) e C=C (amida) não se encontram presentes no espectro de absorção do reagente reagente 1 (Figura 4.8 b)). Pode-se ainda verificar que a banda de absorção com número de onda 1615 cm^{-1} (Figura 4.8 (4)), presente no espectro do reagente 1 (Figura 4.8 b)), está ausente no espectro de absorção do monómero A (Figura 4.8 a)). Esta é a banda de absorção característica do grupo -N-H de deformação (aminas primárias).

As amostras dos monómeros MEA e do Polímero X foram também estas analisadas recorrendo à técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Figura 4.9). A comparação entre os espectros referidos com

o monómero A permite verificar a presença dos principais grupos químicos característicos, no copolímero desenvolvido laboratorialmente.

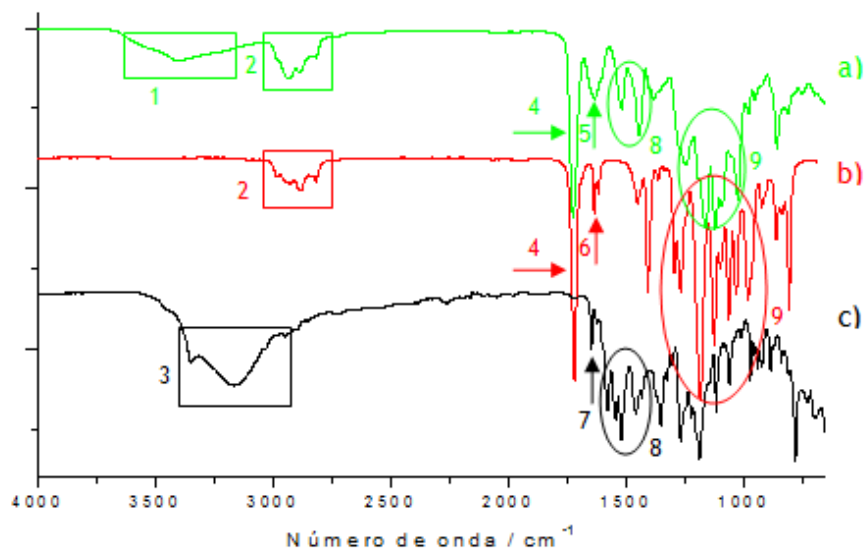


Figura 4.9 Espectro do Infravermelho: a) Polímero X, b) monómero MEA e c) monómero A.

Após a análise da Figura 4.9 (ver Anexo A.2) é possível identificar alguns dos grupos característicos mais relevantes com importância na identificação da estrutura do Polímero X.

A banda de absorção dentro da gama de número de onda $[3100-3500] \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.9 a) (1)) é possivelmente característica da sobreposição do grupo $-N-H$ de valência ligado, existente no monómero A (Figura 4.9 c) (3)), com o grupo $-OH$, de água residual existente no copolímero.

A banda de absorção cujos picos tomam valores de número de onda de 2891 e 2934 cm^{-1} (Figura 4.9 a) (2)) é característica do grupo $-O-CH_3$ de valência (éteres metílicos) existente no monómero MEA (Figura 4.9 b)).

As bandas de absorção com número de onda 1727 cm^{-1} (Figura 4.9 a) (4)) e 1634 cm^{-1} (Figura 4.9 a) (5)) são características do grupo carbonilo, $C=O$. Este grupo possui absorções diferentes pois é proveniente de ambos os monómeros. A banda de absorção identificada com o número 4 na Figura 4.9 a) é característica do grupo carbonilo proveniente do monómero MEA (Figura 4.9 b) (4)). A banda de absorção identificada com o número 5 na Figura 4.9 a) é possivelmente devida a uma sobreposição do grupo carbonilo proveniente do monómero A, cuja banda de

absorção característica tem número de onda 1649 cm^{-1} (*Figura 4.9 c*) (7)) e do grupo C=C, cuja banda de absorção característica tem número de onda 1637 cm^{-1} (*Figura 4.9 b*) (6)).

As bandas de absorção com número de onda 1520 e 1446 cm^{-1} (*Figura 4.9 a*) (8)) são características do grupo -N-H de deformação (amida) e da vibração do anel, respectivamente. Tal como seria de esperar, estas bandas de absorção estão apenas presentes no espectro de absorção do monómero A (*Figura 4.9 c*)).

Finalmente, o último grupo relevante na identificação da estrutura química do Polímero X é o grupo C-O-C. Este grupo apresenta bandas de absorção médias características com número de onda 1020 a 1300 cm^{-1} (*Figura 4.9 a*) (9)) e são provenientes do monómero MEA (*Figura 4.9 b*) (9)).

Da análise dos espectros do infravermelho na *Figura 4.9 a*) é possível inferir que os grupos característicos presentes no copolímero, provenientes do monómero A, apresentam bandas com intensidades inferiores às existentes no monómero. No entanto, esta situação não se verifica no caso dos grupos característicos provenientes do monómero MEA.

Para um estudo mais aprofundado do arranjo estrutural dos compostos orgânicos em estudo, o Polímero X, torna-se de elevada importância a caracterização das amostras por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

c) Ângulos de Contacto

Nos substratos PU A e PU B foi avaliada a hidrofiliidade. Os resultados referentes aos ângulos de contacto apresentam-se na *Figura 4.10*.

Esta caracterização tem como objectivo comprovar a presença dos grupos hidroxilo na superfície do revestimento dos diferentes substratos. A sua presença é detectada pelo carácter hidrofílico dos revestimentos copoliméricos. Os grupos hidroxilo são os que estabelecem as ligações de adesividade em ambientes secos e molhados, entre a superfície e o substrato, permitindo assim melhorias de *grip* dos revestimentos em questão.

O gráfico evidencia um elevado erro associado às medições efectuadas e justificado pela falta de homogeneidade dos revestimentos nas amostras têxteis, pelo que o resultado obtido depende apenas da quantidade de copolímero no local onde a gota é depositada.

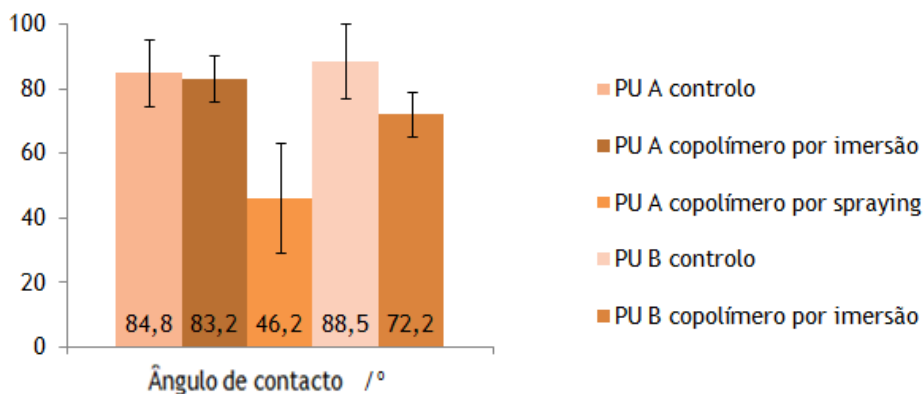


Figura 4.10 Ângulos de contacto dos revestimentos copolímericos.

Por análise do Figura 4.10 pode-se verificar que o substrato PU A, revestido com o copolímero pela técnica de *spraying*, é o revestimento que obteve maior diminuição do ângulo de contacto, quando comparado com a amostra controlo. Este revestimento é o que apresenta maior carácter hidrofílico, maior espessura de revestimento copolímerico e menor uniformidade de revestimento.

Na Figura 4.11 estão apresentadas algumas das gotas de água obtidas durante o processo de tratamento das amostras, na técnica em questão.



Figura 4.11 Ângulos de contacto: a) PU B controlo; b) PU B copolímero; c) PU A controlo; d) PU A copolímero imersão; e) PU A copolímero *spraying*.

O revestimento PU A copolímero *spraying* é o que possui maior carácter hidrofílico, sendo aquele revestimento que possui um maior número de grupos hidroxilo à superfície.

Estes resultados traduzir-se-ão nas propriedades de *grip* a seco e a molhado, em diferentes substratos.

d) Ressonância Magnética Nuclear Protónica

O espectro de ressonância magnética nuclear apresenta sinais, cujas posições relativas reflectem diferenças de ambiente dos protões existentes nas moléculas e fornecem indicações pormenorizadas sobre a estrutura molecular.

A análise aprofundada de um espectro RMN permite determinar os protões diferentes que há numa molécula, a partir do número de sinais existentes. As

informações acerca do ambiente electrónico de cada espécie de protão são obtidas a partir das posições dos sinais. As intensidades dos sinais revelam quantos protões de cada espécie existem na molécula. Finalmente, a possibilidade de desdobramento de um sinal em vários picos permite determinar o número de protões ligados a átomos de carbono existentes na vizinhança (Morrison et al., 1996).

As amostras sintetizadas de monómero A e Polímero X foram analisadas por espectroscopia ^1H RMN e os resultados são apresentados na *Figura 4.12* e *Figura 4.14*, respectivamente.

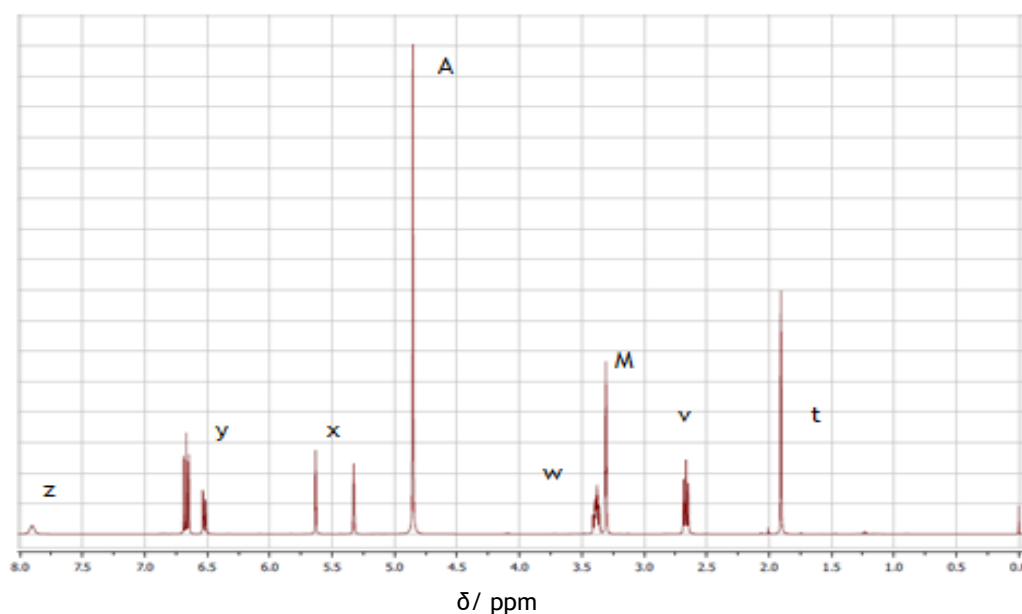


Figura 4.12 Espectro ^1H RMN do monómero A.

Da análise da *Figura 4.12* é possível confirmar a presença de uma ligação amida. O aparecimento de um sinal protónico (multipletto) com desvio químico 3,25 ppm (*Figura 4.13 b*) (w)), cuja área de integração é 2, indica tratar-se de um grupo $-\text{CH}_2-$ ligado a um grupo químico com nuvem electrónica densa ($-\text{HN}-\text{CH}_2-$), que provoca a destabilização dos sinais formando multipletos. Os protões do grupo hidroxilo não são visíveis no espectro ^1H RMN. No entanto, os restantes protões existentes no anel benzénico (*Figura 4.12* (y)) apresentam sinais protónicos claramente visíveis com desvio químico entre 6,25- 6,65 ppm e com área de integração 3 (*Figura 4.13 a*)).

Os protões do grupo vinilo apresentam sinais protónicos (singuletos) com desvio químico 5,25 e 5,65 ppm e área de integração 2 (*Figura 4.12* (x)). Os protões do grupo metilo apresentam um sinal protónico (singuleto) cujo desvio químico é 1,85 ppm e a área de integração é 3 (*Figura 4.12* (t)).

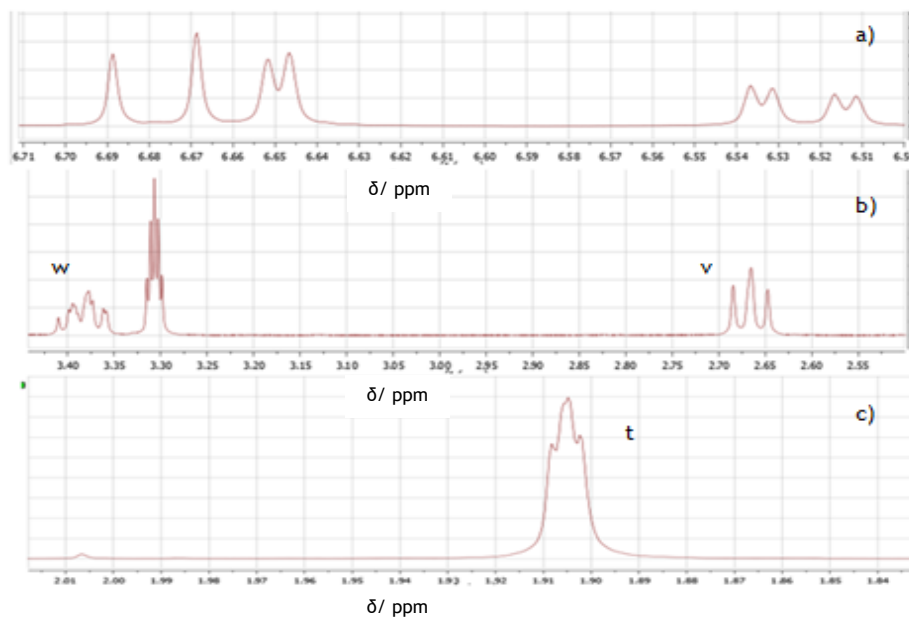


Figura 4.13 Ampliações do espectro ^1H RMN do monómero A: a) sinal y; b) sinal w e v e c) sinal t.

Na Figura 4.12 o sinal protônico (singuleto) com desvio químico 4,85 ppm e assinalado como A, diz respeito à água e o sinal protônico (quintupletto) com desvio químico 3,31 ppm assinalado com a letra M, corresponde ao solvente metanol deuterado, onde foi solubilizada a amostra.

A análise da Figura 4.14 permite determinar a proporção de monómero A e MEA existente no Polímero X. Esta proporção é determinada a partir do cálculo da razão entre a área integrada do sinal protônico do grupo hidroxilo (Figura 4.14 (k)) de valor 3 e, a área integrada do sinal protônico pertencente ao grupo metoxi (Figura 4.14 (n)) de valor 17. Portanto, a razão monómero A:MEA existente no copolímero é 1:5,6.

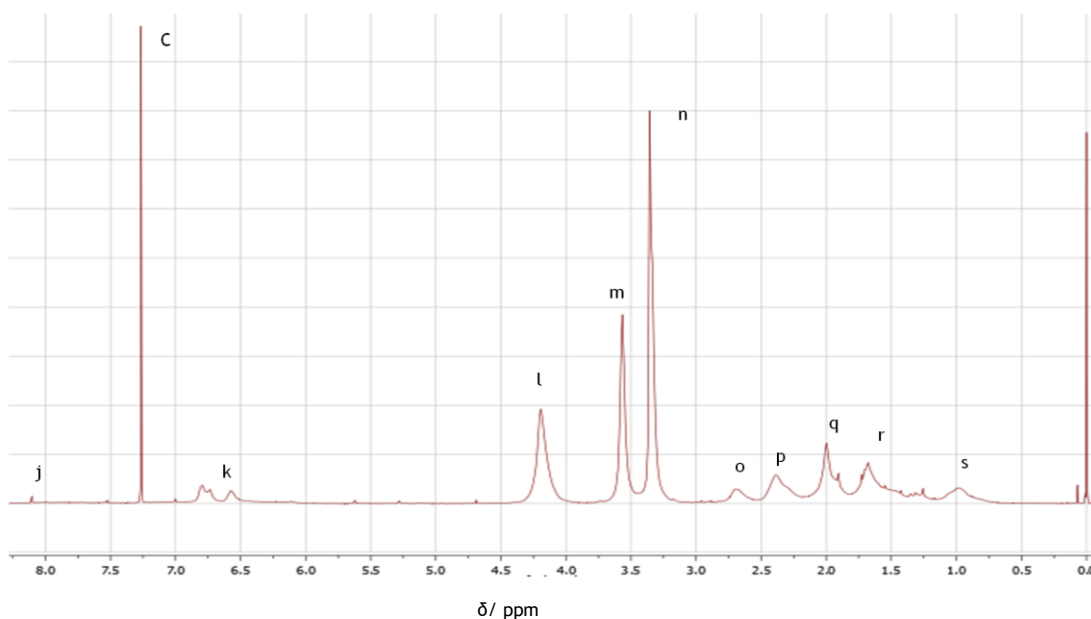


Figura 4.14 Espectro ^1H RMN do Polímero X.

Os grupos vinílicos visíveis no espectro do monómero A (Figura 4.12 (x)) e presentes no monómero MEA, não são observados no espectro do Polímero X (Figura 4.14). A ausência dos prótons vinílicos indica o consumo total dos monómeros, o que permite afirmar que a reacção de polimerização por radicais livres foi completa.

O facto dos sinais protónicos presentes no espectro (Figura 4.14) apresentarem um aspecto mais alargado é indicativo da formação de um polímero. O solvente utilizado na preparação da amostra foi o clorofórmio deuterado e o sinal protónico (singuleto) correspondente verifica-se com desvio químico 7,3 ppm.

4.3 Revestimento de substratos de base poliuretano com polímero Polímero Y

4.3.1 Síntese *in-situ* do polímero Polímero Y

Com o objectivo de desenvolver um revestimento adesivo polimérico sintético cuja eficiência, no que diz respeito ao *grip*, seja elevada em ambientes secos e molhados, foi seguida uma abordagem alternativa.

A introdução de grupos hidroxilo na superfície dos substratos por polimerização *in-situ* do Reagente 1, permitirá desenvolver revestimentos cuja capacidade adesiva em ambientes secos e molhados deverá ser biomimética da capacidade dos organismos marinhos.

Os revestimentos de Polímero Y desenvolvidos por polimerização *in-situ* apresentam algumas vantagens relativamente aos revestimentos com adesivo copolimérico apresentados anteriormente.

A possibilidade de aplicação de filmes poliméricos em diferentes substratos, recorrendo à técnica de polimerização *in-situ*, permite desenvolver todo o processo de produção do revestimento final, de um modo simplificado. Para além disso, a quantidade de reagentes necessária à síntese da Polímero Y no substrato é inferior à utilizada no desenvolvimento do adesivo copolimérico.

No entanto, a principal desvantagem da síntese *in-situ* é o tempo de reacção necessário. A imersão de um substrato em solução durante 14h, para permitir uma eficiente polimerização, poderá tornar inviável a aplicação deste método a nível industrial.

Os revestimentos de Polímero Y foram preparados em diferentes substratos, com diferentes concentrações de Reagente 1 (altas e baixas concentrações). Estas condições foram testadas com o intuito de determinar a existência ou não de uma concentração mínima ou máxima, de grupos hidroxilo à superfície, necessária a um desempenho adesivo eficiente, em condições a seco e a molhado.

As soluções de Reagente 1 foram preparadas numa solução de borato de sódio e hidrogenocarbonato de sódio. O propósito da solução mantém-se o mesmo, garantir que o pH das soluções preparadas seja 8,5.

O pH de 8,5 revela-se de grande importância devido ao facto de este ser o pH da água do mar, ambiente em que os organismos marinhos estão inseridos e as suas proteínas adesivas apresentam grande eficiência.

4.3.2 Caracterização dos revestimentos de base poliuretano com Polímero Y

A caracterização dos substratos revestidos com o Polímero Y é realizada por avaliação do *grip* (dCoF) e por avaliação dos ângulos de contacto.

a) Coeficiente de Fricção dinâmico (dCoF)

A avaliação do *grip* dos revestimentos desenvolvidos é realizada em condições a seco e a molhado. Os valores de dCoF obtidos no *Frictiometer*® FR700, referentes às amostras cujo substrato é o PU B estão apresentados no *Figura 4.15*, os valores de

dCoF referentes às amostras revestidas cujo substrato é o PU A estão apresentados no *Figura 4.16*.

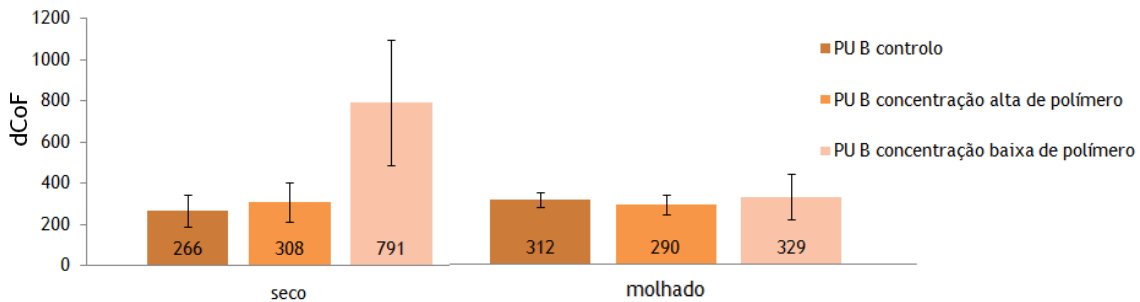


Figura 4.15 Avaliação do grip, no substrato PU B com revestimento Polímero Y: dCoF a seco e a molhado.

Da análise da *Figura 4.15* é possível inferir que o substrato PU B com revestimento Polímero Y de menor concentração, nas análises a seco, possui valores de dCoF muito superiores aos medidos para a amostra controlo e para amostra cuja concentração de Polímero Y é maior. Em análises a molhados, não se verificam diferenças significativas nos valores de dCoF das amostras em estudo.

O erro elevado associado às medições do dCoF no *Frictiometer®* FR700, nas amostras cujo substrato é o PU B e o revestimento Polímero Y com concentração baixa de polímero, poderá ser devido à ocorrência da polimerização *in-situ* de um modo não uniforme da Reagente 1 no substrato. A diferença de concentrações de polímero à superfície dá origem a valores de dCoF diferentes condicionando assim o valor do erro associado às medições.

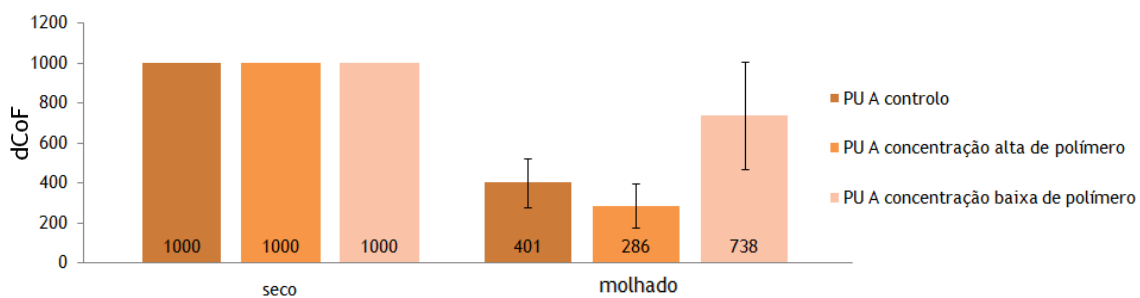


Figura 4.16 Avaliação do grip, no substrato PU A com revestimento Polímero Y: dCoF a seco e a molhado.

Da análise da *Figura 4.16* verifica-se que o substrato PU A, em condições a seco, possui valores de dCoF muito elevados. No entanto, não é possível inferir qual a influência da utilização de diferentes concentrações de Polímero Y no revestimento,

visto que todas as amostras possuem valores de dCoF que ultrapassaram os limites de medição do *Frictiometer*® FR700.

No que diz respeito às análises realizadas em condições a molhado, verifica-se que o revestimento Polímero Y com concentração baixa melhora significativamente os valores de dCoF do substrato PU A. O revestimento Polímero Y com concentração alta tem o efeito contrário, provocando uma diminuição também esta significativa dos valores de dCoF do substrato em estudo.

Os resultados obtidos na *Figura 4.15* e na *Figura 4.16* permitem inferir que a concentração de polímero Polímero Y à superfície do substrato deverá possuir um valor óptimo. No entanto, devido à limitação do tempo disponível para a realização dos trabalhos experimentais, o estudo da concentração óptima de Polímero Y à superfície deve ser encarado como trabalho futuro a desenvolver se o objectivo pretendido for a optimização do revestimento Polímero Y na superfície de diferentes substratos.

Ao contrário do esperado, concentrações elevadas de Polímero Y à superfície do substrato resultam em piores valores de dCoF, que se traduzem num *grip* do revestimento pior.

Apesar de não ter sido possível justificar os valores obtidos, uma das razões poderá ser o facto de ter ocorrido a saturação do revestimento no substrato. Este facto poderá resultar na diminuição do valor de coeficiente de fricção dinâmico, piorando assim o *grip* do revestimento, especialmente em condições molhadas.

b) Ângulos de contacto

Os substratos PU A e PU B, amostras controlo e amostras revestidas com Polímero Y de concentração baixa e alta, foram avaliadas quanto à hidrofiliidade. No *Figura 4.17* apresentam-se os resultados referentes aos ângulos de contacto.

Esta caracterização tem como objectivo comprovar a presença dos grupos hidroxilo na superfície do revestimento dos diferentes substratos. A sua presença é detectada pelo carácter hidrofílico dos revestimentos poliméricos.

A *Figura 4.17* evidencia erros associados às medições efectuadas e tal como foi anteriormente justificado, este facto deve-se à não homogeneidade dos revestimentos, pelo que o resultado obtido depende apenas da quantidade de Polímero Y no local onde a gota é depositada.

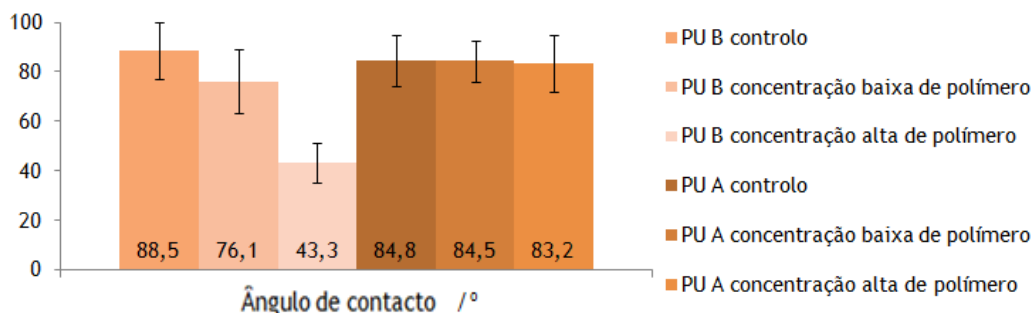


Figura 4.17 Ângulos de contacto dos revestimentos Polímero Y nos substratos de base poliuretano: PU A e PU B.

Por análise da *Figura 4.17* pode-se verificar que o substrato PU A, amostra controlo e amostras revestidas com Polímero Y não apresentam diferenças significativas entre si, no que diz respeito a valores de ângulos de contacto obtidos verifica-se que têm carácter hidrofílico (*Figura 4.18 d e f*).

Por comparação dos resultados obtidos para o substrato PU A com o substrato PU B é possível verificar que os revestimentos Polímero Y apenas provocaram alterações significativas na superfície do substrato PU B. Este facto poderá ser devido à composição do substrato. O PU A é um substrato com elevada porosidade. Durante a etapa de polimerização in-situ, durante a imersão do substrato, poderá ocorrer infiltração da solução no interior dos poros, fazendo com que a quantidade de grupos hidrofílicos na superfície não varie significativamente das amostras controlo, para as amostras revestidas com o Polímero Y, independentemente das concentrações.

O substrato PU B com revestimento Polímero Y de concentração alta é o que apresenta menor ângulo de contacto (*Figura 4.17*) e maior carácter hidrofílico (*Figura 4.18 c*), tal como seria de esperar. A maior concentração de grupos hidrofílicos à superfície traduz num maior carácter hidrofílico do revestimento.

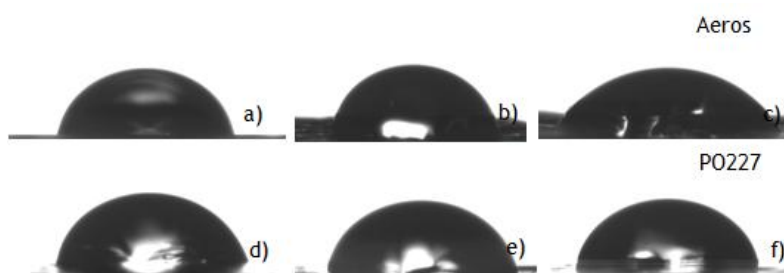


Figura 4.18 Ângulos de contacto: a) PU B controlo, b) PU B Polímero Y concentração baixa, c) PU B Polímero Y concentração alta, d) PU A controlo, e) PU A Polímero Y concentração baixa e f) PU A Polímero Y concentração alta.

O facto de o substrato PU B com revestimento Polímero Y de concentração alta ser aquele cujo carácter hidrofílico é maior deverá estar relacionado com os resultados experimentais de dCoF.

A hipótese de ter ocorrido uma saturação de grupos hidroxilo devido à concentração de Polímero Y no revestimento ser elevada, deverá ter sido o factor que influenciou os resultados experimentais de dCoF.

Os grupos hidroxilo possuem uma afinidade com polímeros hidrofílicos e grande capacidade para estabelecer ligações intermoleculares do tipo pontes de hidrogénio. Tendo em conta estas ligações de afinidade entre os grupos terminais do Polímero Y e os substratos de base poliuretano, o seu potencial como grupo adsorptivos deve ser compreendido.

Estudos anteriores mostram que na área de desenvolvimento de adesivos eficientes em água é mais importante que os grupos químicos responsáveis pela adsorção tenham a capacidade de adsorver de um modo rápido e forte do que em grande quantidade. Estes mostram ainda que os grupos terminais do Polímero Y adsorvem rapidamente e atingem a saturação em concentrações baixas.

Por esta razão, será possível justificar teoricamente os valores de dCoF obtidos para os revestimentos de Polímero Y com concentração alta.

O facto de o revestimento possuir uma elevada concentração de grupos hidroxilo na superfície faz com que a capacidade de adsorção da água seja muito elevada. O excesso de água à superfície irá diminuir a capacidade de adesão do revestimento a um substrato devido à saturação dos grupos hidroxilo. A diminuição do número de grupos terminais no Polímero Y disponíveis para estabelecer ligações efectivas com a superfície polimérica dos substratos de base poliuretano deverá resultar numa diminuição da capacidade adesiva do revestimento, o que se traduz na diminuição dos valores de dCoF obtidos em condições a molhado.

5 Conclusões

O revestimento comercial A preparado no laboratório apresenta um elevado *grip* a seco, tal como foi possível concluir a partir dos valores de dCoF obtidos para o filme, o substrato de poliamida e o substrato de base poliuretano. No entanto, o revestimento apresenta baixa eficiência de *grip* em ambientes molhados.

O revestimento com o Polímero X aplicado nos substratos de base poliuretano, foi aquele que apresentou os resultados mais promissores. Os substratos referidos que foram revestidos recorrendo à técnica de *spraying* obtiveram melhores resultados de dCoF, quando comparados com aqueles em que foi utilizada como técnica de revestimento a imersão. Em ambientes secos e molhados, os valores de dCoF foram acima do limite de medição do Frictiometer® FR700. Por comparação com as amostras controlo é possível concluir que o revestimento copolimérico possui um *grip* a seco e a molhado de elevada eficiência.

Os substratos de base poliuretano revestidos com o polímero Polímero Y por síntese *in-situ* apresentam resultados distintos dependentes do substrato utilizado e da concentração de polímero no revestimento. O substrato PU A, cujo revestimento Polímero Y é de concentração baixa, apresenta valores de dCof a molhado (~700) que são duas vezes superiores aos obtidos nas amostras controlo. No que diz respeito aos resultados em ambientes secos, os valores de dCoF obtidos são acima do limite de medição do *Frictiometer*® FR700, o que se traduz num elevado *grip* a seco.

Os resultados obtidos para os revestimentos desenvolvidos foram de encontro aos objectivos inicialmente propostos. O desafio de desenvolver um revestimento cujo *grip* apresente uma eficiência igualmente elevada em condições seco e a molhado foi superado.

O revestimento com o Polímero X apresenta um elevado valor de dCoF em ambientes secos e molhados, o que se traduz num comportamento do *grip* de alta eficiência. A adesividade do revestimento é reversível e não deixa resíduos nas superfícies de aplicação. E ainda, o método de produção pode ser implementado a nível industrial.

No entanto, este revestimento deve ser aperfeiçoado. Verificou-se que factores tais como a técnica de revestimento, a espessura do filme na superfície do substrato ou a falta de uniformidade do revestimento na superfície dos substratos influenciam o desempenho a nível do *grip* a seco e a molhado. A etapa de reacção de

polimerização que origina o filme de adesivo do Polímero X é também sensível a pequenas variações. Esta sensibilidade às técnicas utilizadas durante a síntese do copolímero poderá resultar, em casos extremos, na falta de formação do copolímero pretendido.

Apesar do tema inicialmente proposto para este projecto ser o desenvolvimento de um revestimento que mimetizasse a pata da osga, no decorrer do trabalho foi possível concluir que esta abordagem não seria suficiente para conseguir cumprir plenamente os objectivos propostos. O desenvolvimento de nanoestruturas semelhantes às existentes na pata da osga, num revestimento sintético, implicaria tecnologias avançadas que tornariam o produto muito dispendioso. A implementação industrial estaria assim em risco de não ser viável. Para além disso, após o estudo aprofundado das propriedades dos adesivos existentes baseados no conceito, foi possível concluir que os adesivos não são eficientes em condições molhadas.

A limitada duração do projecto, não tornou possível uma investigação mais aprofundada de alternativas às técnicas de reprodução de nanoestruturas hierarquizadas. Por esta razão foi realizada uma nova abordagem que permitiu o cumprimento dos objectivos propostos dentro do prazo estipulado.

Esta nova abordagem manteve os parâmetros da investigação biomimética ao procurar novamente na Natureza organismos cuja capacidade adesiva fosse eficiente em ambientes molhados. Deste modo foi possível desenvolver um revestimento cujas características de inovação e irreverência do tema abordado se mantiveram presentes.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objectivos Realizados

O principal objectivo do presente trabalho era o desenvolvimento de revestimentos com *grip* de elevada eficiência em condições secas e molhadas, cujo processo de produção seja de implementação industrial viável. Pretendia-se desenvolver adesivos reversíveis e eficientes, mesmo quando estão em presença de água e revestir diferentes substratos. Os adesivos sintéticos a desenvolver eram biomiméticos de adesivos naturais de animais cuja capacidade de adesão a superfícies secas (pata da osga) e molhadas (organismos marinhos) seja de alta eficiência.

Numa primeira abordagem, preparou-se um revestimento comercial, o *Revestimento A*, baseado no conceito pata da osga. Este foi preparado em filme e posteriormente aplicado em substratos de poliamida e de poliuretano. O revestimento final apresenta reversibilidade e elevado *grip* a seco. No entanto, o *grip* a molhado não foi melhorado.

Devido aos resultados obtidos com o *Revestimento A*, uma nova abordagem foi realizada. O desenvolvimento de adesivos poliméricos sintéticos reversíveis e biomiméticos das proteínas adesivas marinhas permitiu quebrar a barreira dos revestimentos com elevado *grip* a molhado. A aplicação dos polímeros desenvolvidos em diferentes substratos de poliuretano foi bem sucedida visto que os revestimentos resultantes apresentaram elevado *grip* a molhado.

No que diz respeito ao processo de síntese polimérica desenvolvida e técnicas de revestimento utilizadas, o processo apesar de ter sido testado apenas em laboratório, poderá ser facilmente implementado a nível industrial.

Em suma, o objectivo proposto de desenvolver um revestimento biomimético com elevado *grip* a seco e a molhado foi atingido, apesar de a optimização ser ainda necessária.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

Numa etapa anterior à realização dos procedimentos experimentais de síntese, foi necessário testar as condições de revestimento dos substratos de poliuretano, com intuito de determinar qual a concentração e o solvente indicado a utilizar na preparação do revestimento adesivo do polímero sintetizado.

Os adesivos utilizados foram o Marprene4411, adesivo permanente a seco comercial, utilizado na indústria dos couros, e um *PSA (Pressure Sensitive Adhesive)* comum, utilizado nos equipamentos de *hot-melt*. Foram preparadas soluções utilizando os solventes, acetona, THF e DCM. As concentrações (em unidades mássicas percentuais de adesivo usado) utilizadas foram 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 1%, 0,5% e 0,01%. Os substratos de poliuretano foram revestidos utilizando a imersão como técnica de revestimento e posteriormente secos na estufa.

Verificou-se que apesar de todos os revestimentos possuírem adesividade reversível a seco, após a secagem, aqueles cuja concentração foi inferior a 10% apresentaram a superfície claramente danificada, com formação de bolhas na superfície do revestimento. Estes resultados sugerem que após a síntese do adesivo polimérico sintético este deve ser dissolvido no solvente adequado, numa concentração mássica percentual não inferior a 20%. A imersão demonstrou ser uma técnica de revestimento de potencial aplicação nos revestimentos a desenvolver.

Os revestimentos de Polímero Y em diferentes substratos de base poliuretano foram caracterizados por espectroscopia do infravermelho por transformada de *Fourier (FTIR)*. O Polímero X e o monómero A foram ainda caracterizados por calorimetria diferencial de varrimento (*DSC*). No entanto, devido ao facto de não terem sido obtidos resultados conclusivos em ambas as caracterizações, estes não foram apresentados nem discutidos por não terem sido considerados relevantes.

Foram ainda preparadas formulações à base de polímeros hidrofílicos, tais como o polivinil acrílico (*PVA*) e Cellulize®, e posterior revestimento dos substratos. O intuito desta experiência foi o de comprovar que o facto de os polímeros sintéticos biomiméticos sintetizados neste trabalho serem hidrofílicos, não foi o factor determinante nos valores de *grip* a seco e a molhado dos revestimentos finais. Os valores de *grip* avaliados no Frictiometer® FR700, para estes revestimentos hidrofílicos, foram significativamente inferiores aos obtidos para os revestimentos à base de adesivos biomiméticos poliméricos desenvolvidos.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação do trabalho realizado foi o facto de não ter sido possível desenvolver um revestimento com multiestructuras hierarquizadas à nanoescala, biomiméticas da pata da osga apesar de inicialmente este ser o objectivo do trabalho realizado. Mimetizar sinteticamente a morfologia da pata da osga, com intuito de desenvolver um revestimento com eficiência igual ou superior em ambientes a seco e a molhado, apesar de inovador, implica um grande investimento. Após um estudo

mais aprofundado, verificou-se que as técnicas experimentais necessárias (por exemplo o *electrobeam*) são de custo elevado. Por esta razão, para além de impossibilitar o seu desenvolvimento nos laboratórios do CeNTI, a industrialização do processo de produção do revestimento tornar-se-ia inviável. Devido a este facto, a alternativa foi desenvolver o revestimento polimérico comercial A e testar as suas propriedades em diferentes substratos.

Como trabalho futuro deveria ser feito um investimento no estudo de processos de produção de multiestructuras à nanoescala. Nomeadamente, a utilização de nanotubos de carbono e outros nanomateriais com o objectivo de desenvolver um revestimento biomimético da morfologia da pata osga. Tornar o processo de produção mais económico e conseguir desenvolver um revestimento com as propriedades de grip pretendidas é um desafio a superar.

No que diz respeito à síntese dos polímeros biomiméticos de proteínas adesivas marinhas, as técnicas de aplicação dos adesivos no substrato devem ser optimizadas.

Referente às técnicas de revestimento por imersão e *spraying*, deve ser melhorada a técnica de aplicação no substrato, de modo a que os revestimentos obtidos possuam uma superfície homogénea e uniforme. A determinação da espessura óptima de adesivo polimérico na superfície dos substratos de poliuretano é um factor determinante no desempenho do revestimento a nível de *grip* a seco e a molhado.

No caso da polimerização *in-situ* dos substratos de poliuretano o tempo de reacção é o principal factor crítico e deverá ser melhorado.

6.4 Apreciação final

Com a realização deste projecto adquiri competências na área dos processos de polimerização e de técnicas de revestimento de substratos. Assim como adquiri conhecimentos práticos na utilização de diversos equipamentos, tais como: equipamentos de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*, o FTIR; o equipamento para determinação de ângulos de contacto e o equipamento de determinação do coeficiente de fricção dinâmico, o *Frictiometer*® FR700.

Apesar de este ser um projecto ambicioso e inovador, os objectivos propostos foram atingidos. Foi possível, no decorrer do projecto, desenvolver revestimentos cujo grip, em condições a seco e a molhado, é elevado e cuja adesividade é

reversível. Para além disso, o processo de produção dos revestimentos tem aplicação industrial viável.

O êxito deste projecto deve-se essencialmente ao empenho em encontrar métodos e técnicas inovadoras de superar os desafios inicialmente propostos. A abordagem da investigação biomimética permitiu viabilizar a possibilidade de desenvolvimento de revestimentos com propriedades inovadoras na indústria.

A total disponibilidade de meios físicos e técnicos nos laboratórios do CeNTI assim como o apoio e motivação por parte dos orientadores e colegas resultaram num projecto bem sucedido, em que todos os objectivos propostos foram cumpridos.

Referências

- Autumn, K., Sitti, M., Liang, Y. A., Peattie, A. M., Hansen, W. R., Sponberg, S., et al. (2002). Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. 12252-12256.
- Autumn, K., Liang, Y. A., Hsieh, S. T., Zesch, W., & Chan, W. P. (2000). Adhesive force of a single gecko foot-hair. 481, 681-685.
- Bogue, R. (2008). Biomimetic adhesives: a review of recent developments. *Assembly Automation* , 282-288.
- Fearing, R., & Sitti, M. (2005). Patente N.º US 6,872,439 B2. USA.
- Gao, H., Wang, X., Yao, H., Gorb, S., & Arzt, E. (2005). Mechanics of hierarchical adhesion structures of geckos. 37, 275-285.
- Ge, L., Sethi, S., Ci, L., Ajayan, P. M., & Dhinojwala, A. (2007). Carbon nanotube-based synthetic gecko tapes. *PNAS* , 10792-10795.
- Geim, A. K., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Novoselov, K. S., & Zhukov, A. A. (2003). Microfabricated adhesive mimicking gecko foot-hair.
- Gufrey, E., & Allison, G. K. (2006). Patente N.º US 2006/0237126 A1. US.
- Huber, G., Gorb, S. N., Spolenak, R., & Arzt, E. (2005). Resolving the nanoscale adhesion of individual gecko spatulae by atomic force microscopy. *Biology Letters* , 2-4.
- Huber, G., Mantz, H., Spolenak, R., Mecke, K., Jacobs, K., Gorb, S. N., et al. (2005). Evidence for capillarity contributions to gecko adhesion from single spatula nanomechanical measurements. *PNAS* , 16293-16296.
- Jeong, H. E., & Suha, K. Y. (2009). Nanohairs and nanotubes: Efficient structural elements for gecko-inspired artificial dry adhesives. *Nano Today* , 335–346.
- Jeong, H. E., Kwak, R., Khademhosseini, A., & Suh, K. Y. (2009). UV- assisted capillary force lithography for engineering biomimetic multiscale hierarchical structures: from lotus leaf to gecko foot hairs.
- Jeong, H. E., Lee, J. K., Kim, H. N., Moonb, S. H., & Suha, K. Y. (2009). A nontransferring dry adhesive with hierarchical polymer nanohairs. *PNAS* .

- Kim, T.-i., Jeong, H. E., Suh, K. Y., & Lee, H. H. (2009). Stoooped Nanohairs: Geometry-Controllable, Unidirectional, Reversible, and Robust Gecko-like Dry Adhesive. *Advanced Materials* , 2276-2281.
- Kroner, E., & Arzt, E. (2009). Bioinspire adhesion systems- competing with the Gecko. *Vakuum in Forschung und Praxis* , A-14- A-16.
- Mahdavi, A., Ferreira, L., Sundback, C., & Nichol, J. W. (2008). A biodegradable and biocompatible gecko-inspired tissue adhesive. 105 (7).
- Majidi, C., Groff, R. E., Maeno, Y., Schubert, B., Baek, S., Bush, B., et al. (2006). High friction from a stiff polymer using microfiber arrays. 97.
- Majidi, C., Groff, R., & Fearing, R. S. (2008). Patente N.º US 2008/0070002 A1. USA.
- Morrison, R., & Boyd, R. (1996). *Química Orgânica* (13ª ed.). Fundação Calouste Gulbenkian.
- Niewiarowski, P. H., Lopez, S., Ge, L., Hagan, E., & Dhinojwala, A. (2008). Sticky A Feet: The Role of Temperature and Humidity. *Plos One* .
- Rizzo, N., Gardner, K., Walls, D., Keiper-Hrynko, N., Ganzke, T., & Hallahan, D. (2006). Characterization of the structure and composition of gecko adhesive setae. *Journal of the Royal Society Interface* , 441-451.
- Sun, W., Neuzil, P., Kustandi, T. S., Oh, S., & Samper, V. D. (2005). The nature of the gecko lizard adhesive force.
- Takahashi, K., Berengueres, J. O., Obata, K. J., & Saitob, S. (2006). Geckos' foot hair structure and their ability to hang from rough surfaces and move quickly. *International Journal of Adhesion & Adhesives* , 639-643.
- Tian, Y., Pesika, N., Zeng, H., Rosenberg, K., Zhao, B., McGuiggan, P., et al. (2006). Adhesion and friction in gecko toe attachment and detachment. *PNAS* , 19320-19325.
- Yurdumakan, B., Raravikar, N. R., Ajayan, P. M., & Dhinojwala, A. (2005). Synthetic gecko foot-hairs from multiwalled carbon nanotubes. *The Royal Society of Chemistry* , 3799-3801.

- Zhao, Y., Tong, T., Delzeit, L., Kashani, A., Meyyappan, M., & Majumbar, A. (2006). Interfacial energy and strength of multiwalled carbon nanotube-based dry adhesive. 24.
- Zhendong, D., Jin, T., & Luquan, R. (2006). Researches and developments of biomimetics in tribology. Chinese Science bulletin , 2681-2689.

ANEXOS

ANEXO A Revestimentos com o Polímero X

A.1 Resultados experimentais da síntese do Polímero X

Tabela A 1

Consumo de reagentes na etapa de síntese do Polímero X.

Etapa	Reagentes	Quantidades usadas nas experiências				Unidade
		1	2	3	4	
Síntese do monómero A	Borato de sódio	4,0	4,0	6,0		g
	Hidrogenocarbonato de Sódio	1,6	1,6	2,8		g
	Água desionizada	80	40	60		ml
	Reagente 1	1,0	2,0	3,2		g
	Metacrilato Anidrido	0,9	1,9	2,8		ml
	THF	5	10	15		ml
	Acetato de Etilo	2*50+3*50+20	2*20+3*20	2*30+3*30		ml
	Hexano	250+300	90	135		ml
	Sulfato de Magnésio	≈10	≈10	≈15		g
Síntese do Polímero X	Monómero A	0,4	0,4	1,0	1,0	g
	Metoxietil acrilato	1,8	1,2	3,1	3,2	ml
	DMF	25	27	78,2+62,52	117	ml
	AIBN	-	27	78	117	mg
	Metanol	12	5,9	15	15	ml
	Éter Etilico	283	88	223	226	ml

Tabela A 2

Rendimento da síntese do monómero A.

Produto	$\eta_{\text{experiências}}(\%)$			
	1	2	3	4
Monómero A	42	47	63	

Tabela A 3

Massa de filme adesivo copolimérico obtido na etapa de polimerização.

Produto	massa _{final} (g)			
	1	2	3	4
Polímero X	vestígios	0,05	-	2,81

A.2 Caracterizações do Polímero X

Com intuito de possibilitar uma melhor visualização dos gráficos apresentados no capítulo 4 Discussão dos Resultados são apresentados de seguida os espectros de infravermelho e ressonância magnética nuclear, de caracterização do Polímero X e dos respectivos monómeros.

A.2.1 Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros apresentados na *Figura A. 1* e *Figura A.2* são discutidos no capítulo 4 na secção 4.2.3 b).

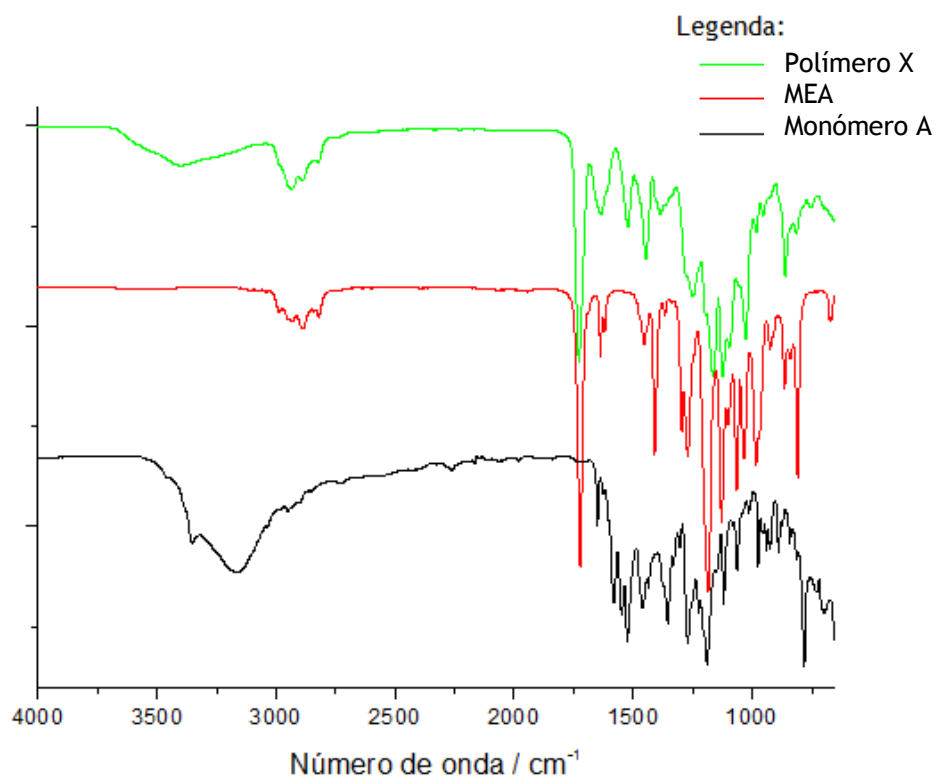


Figura A. 1 Espectro comparativo entre o Polímero X, dos monómeros MEA e do monómero A.

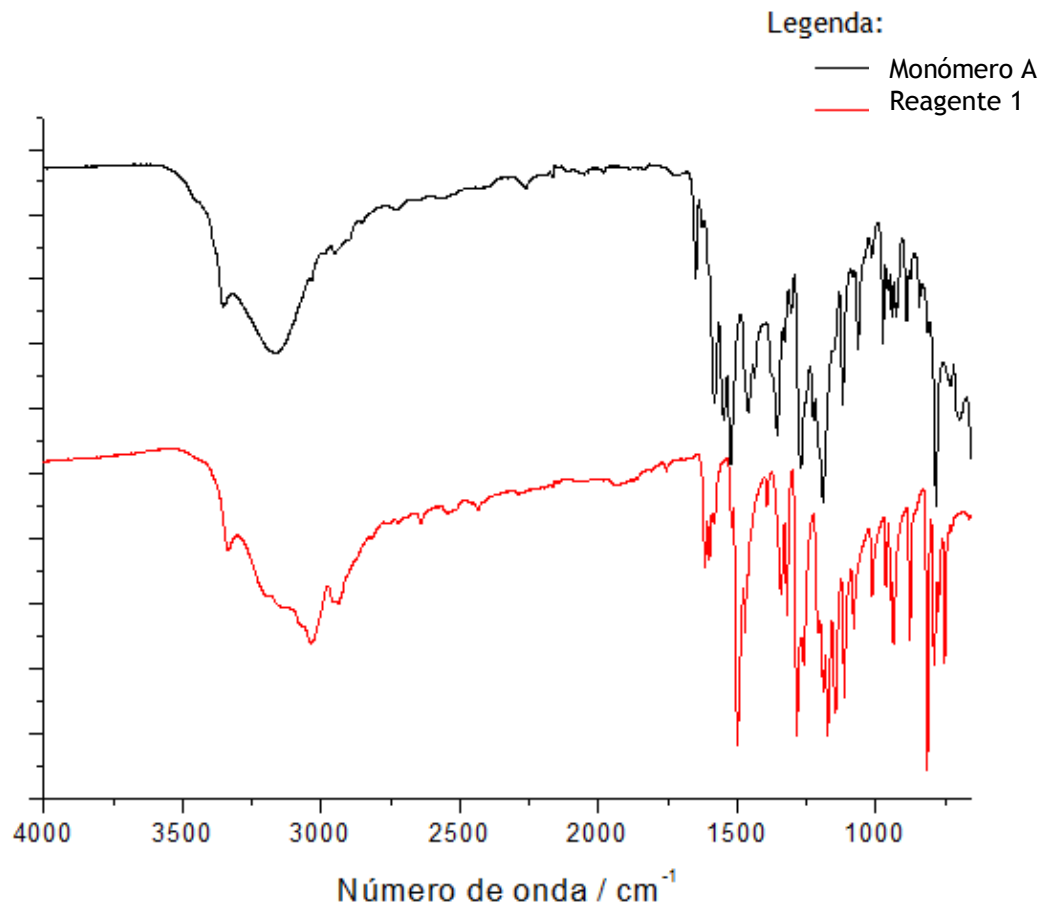


Figura A.2 Espectro comparativo entre o monómero A e o reagente 1.

A.2.2. Ressonância Magnética Nuclear Protónica

Os espectros apresentados na *Figura A. 3* e *Figura A.4* são discutidos no capítulo 4 na secção 4.2.3 d).

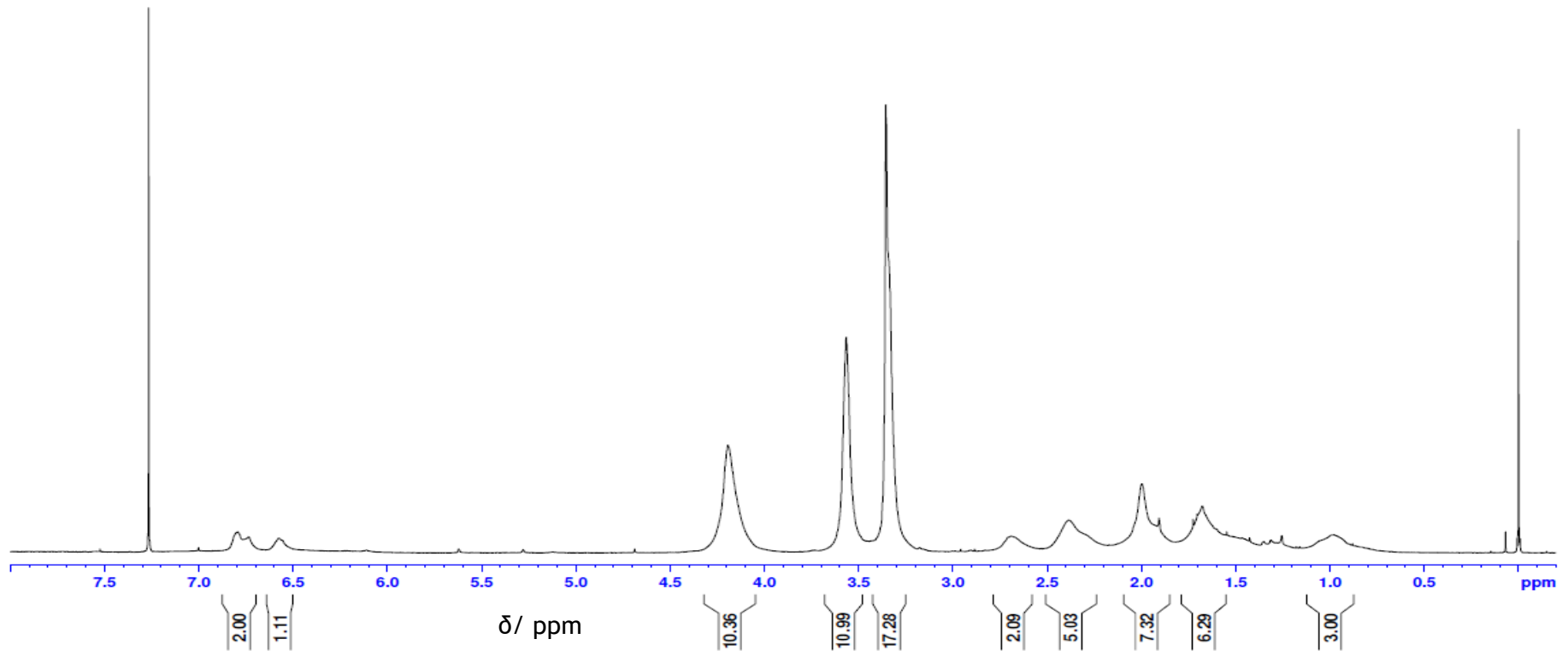


Figura A. 3 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protónica do Polímero X em clorofórmio deuterado.

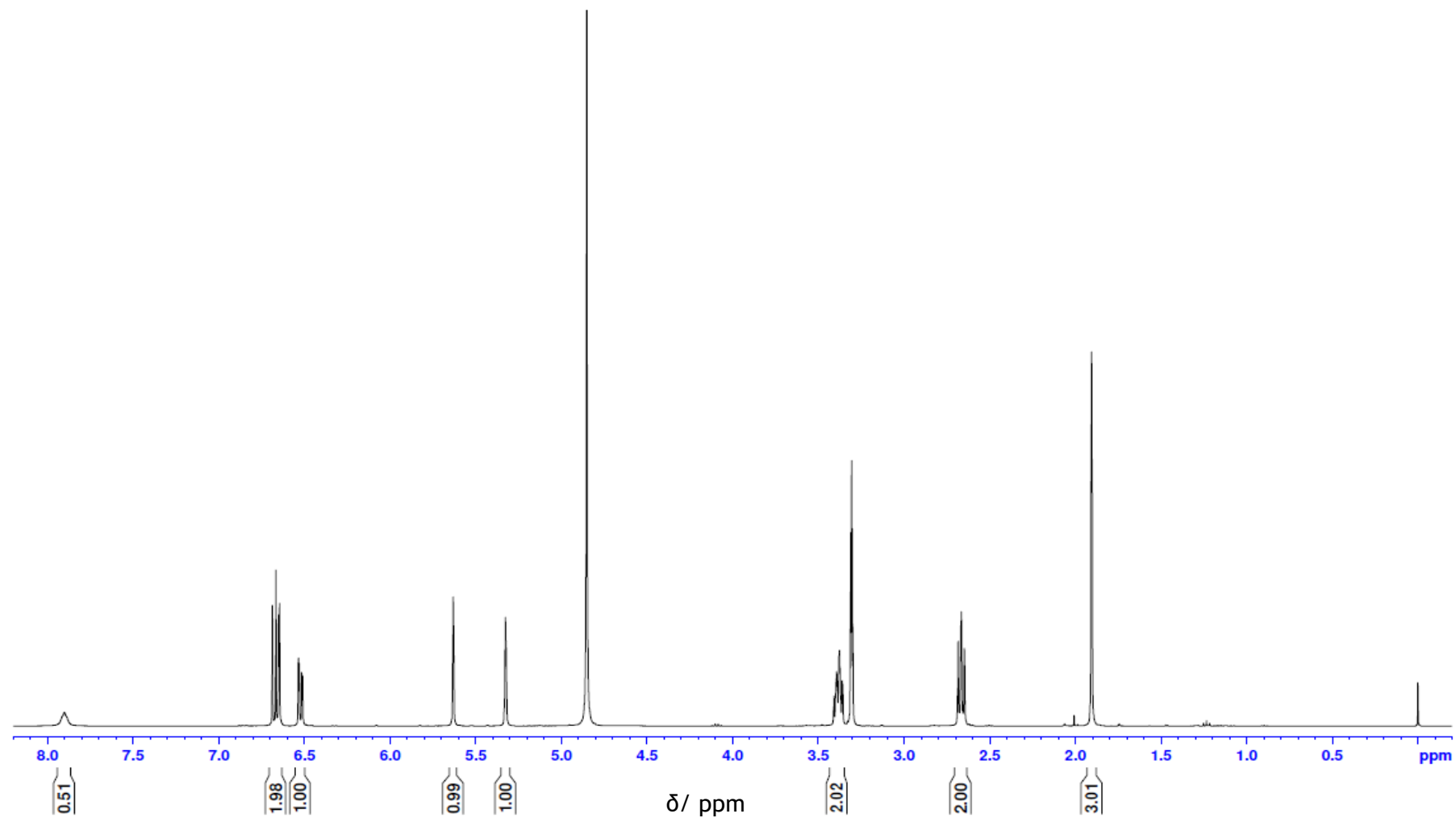


Figura A.4 Espectro de Ressonância Magnética Nuclear Protônica do monómero A em metanol deuterado.

ANEXO B Revestimentos com o Polímero Y

Anexo B.1. Caracterizações do revestimento de poliuretano Polímero Y por Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de *Fourier*

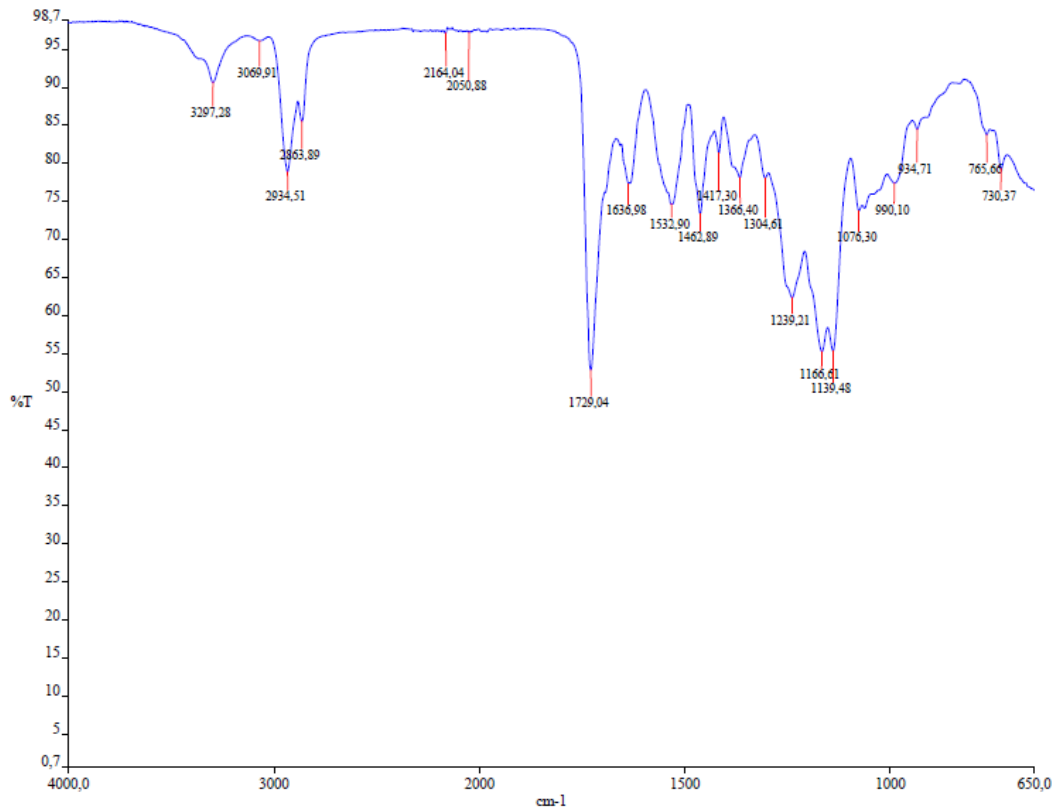


Figura B. 1 Espectro do infravermelho por transformada de Fourier de um substrato de base poliuretano.