

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Sistemas Adesivos para Substratos Dissimilares

Tese de Mestrado

de

Liliana Raquel Sousa Pais

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

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



Orientador na *FEUP*: Prof. Fernando Pereira

Orientador no *CeNTI*: Dr.^a Anabela Carvalho



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

julho de 2016

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao *CeNTI* a oportunidade que me concederam para a realização da minha dissertação. Deixo também uma palavra de apreço aos colaboradores do *CeNTI* por todos os conhecimentos, o auxílio prestado e a boa disposição de todos. Ao *CITEVE*, ao Laboratório de Física têxtil, pela disponibilidade para a realização dos ensaios mecânicos.

À minha orientadora do *CeNTI*, Anabela Carvalho, gostaria de deixar um enorme agradecimento por toda a sua dedicada orientação, paciência e boa disposição todos os dias ao longo destes últimos meses e por todo o seu conhecimento partilhado nas mais diversas áreas e equipamentos. Ao meu orientador da FEUP, Fernando Pereira, um agradecimento particular por todos os conhecimentos partilhados, pela ajuda prestada ao longo de todo o projeto e por todas as críticas construtivas.

Como prometido e de modo algum poderia faltar, um muito obrigado a todas as minhas companheiras estagiárias no *CeNTI*, sem exceção. Muito obrigada à Lorena por toda a ajuda prestada e pelo companheirismo nestes meses. Um agradecimento especial às meninas Ana Rita, Sandrina e Rita Catarina por toda a ajuda e conhecimentos partilhados, por todas as vezes que colocaram o astral do escritório no seu auge. Um agradecimento muito especial à Filipa Cruz por todo o carinho, pela partilha dos seus conhecimentos e por todos os bons momentos que me proporcionou durante a minha estadia no *CeNTI*. À Isabel Araújo, obrigada pela companhia nas viagens de todos os dias no caminho para o estágio.

Aos meus pais não podem faltar palavras de agradecimento por todo o apoio ao longo de todos estes anos. À minha madrinha um obrigada muito especial por sempre me ter tido como uma filha para ela. Aos meus primos Nandito, Rosinha, Lúcia, Ruben, Emanuel e Eduarda obrigada por todos os momentos que me proporcionaram ao longo destes anos.

A todos os meus amigos e colegas um obrigado por todas as memórias que criamos e por todo o apoio prestado. Um agradecimento especial à Soraia Andrade, Mariana Cardoso, Débora Pereira, Patrícia Cruz, Sara Severo e Ana Carvalho pelo carinho, amizade e por todo o apoio incondicional ao longo destes cinco anos. À Rita Rufo e à Sara Soares, obrigada por tudo.

Ao Paulo Pinto, um enorme obrigada por nunca ter desistido de acreditar nas minhas capacidades, por todos os gritos para que todos os dias desse o máximo nos treinos. Não posso deixar de agradecer a todos os meus companheiros de treino por todo o apoio e contributo para toda a minha evolução no squash.

Por fim, um agradecimento muito especial e sentido ao António Carvalho por todos os sacrifícios que passou ao longo destes anos que me tem acompanhado, por todos os momentos que me proporcionou, todos os apoios e incentivos nos estudos e no desporto e, essencialmente, por fazer de tudo para me ver feliz.

Resumo

O estudo das tecnologias de adesão e o desenvolvimento de adesivos têm ganho um crescente interesse face ao desenvolvimento tecnológico das últimas décadas. Um dos desafios prende-se com a adesão entre substratos dissimilares, onde a escolha do adesivo nem sempre é fácil e óbvia, dadas as suas diferenças. Assim a presente dissertação teve como principal objetivo o estudo de sistemas adesivos para promover a colagem entre dois substratos dissimilares, tendo em consideração as tecnologias de aplicação mais adequadas e a sua aplicabilidade prática final.

Foram estudados e selecionados sete substratos: cortiça, aglomerado de cortiça, polietileno tereftalato (*PET*), poli (cloreto de vinilo) (*PVC*), malha de algodão com tratamento hidrofóbico, malha 100 % de algodão e malha de poliéster e algodão 50:50. Os substratos foram caracterizados através da medição dos respetivos ângulos de contacto e o cálculo da energia livre de superfície, termogravimetria (*TGA*), e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*).

Os sistemas adesivos estudados foram *webs* adesivas e formulações líquidas. Quanto às *webs* adesivas, foram testadas oito *webs* diferentes: *Protechnic 6C8*, *TEXIRON 3Z8*, *SPUNFAB PA 1541 A*, *ABO 001*, *ABE 001*, *ABE 003*, *ABO 002* e *Protechnic 9B8*. As formulações líquidas testadas foram os adesivos *BAYHYDROL UH 2606* e *RU-43-019* com e sem a adição de esferas de vidro, poliálcool vinílico (*PVA*), uma solução de ácido bórico e *Emultex 518* e ainda polietileno acetato de vinilo (*EVA*) e poliuretano de base polietileno acetato de vinilo (*PU-EVA*).

Para a avaliação da adesão dos sistemas adesivos aos substratos dissimilares foram aplicados dois métodos distintos. Numa fase inicial do estudo foi aplicado um método expedito, a delaminação.

Os melhores sistemas adesivos finais foram a combinação *PU-EVA* com a *web Protechnic 6C8* e a *EVA* com a *web Protechnic 6C8*. Para estes foi determinada adesão dos sistemas adesivos, segundo a norma *ISO 2411:00*.

Os sistemas adesivos estiveram sujeitos à humidade de um banho termostático, em que o sistema adesivo *PU-EVA* com a *web Protechnic 6C8* é a que apresenta bons resultados nos ensaios mecânicos. Para este sistema adesivo foi selecionada a amostra com melhor desempenho no ensaio mecânico e foi analisada a sua estabilidade térmica através da termogravimetria (*TGA*), e foi realizada a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*), comparando os resultados da amostra com as caracterizações dos substratos que a compõem.

Palavras Chave (Tema): Adesivos, substratos dissimilares, adesão

Abstract

The study of adhesion technologies and the development of adhesives have been gaining interest in the last decades, especially when compared with the technological development. One of its greatest challenges is the adhesion of different substrates, where the adhesive choice is not always easy and obvious, due to its differences. Therefore, this dissertation has as main goal the study of adhesive systems in order to promote the collage of two different substrates, considering the more appropriate technologies and their final applicability.

Seven substrates were selected and studied: cork, cork agglomerate, poly (ethylene terephthalate) (*PET*), polyvinyl chloride (*PVC*), cotton mesh with hydrophobic treatment, 100% cotton mesh and a mesh of polyester and cotton 50:50. The substrates were characterized through the measurement of the contact angle and free surface energy, thermogravimetric analysis (*TGA*), and Fourier transform infrared spectroscopy (*FTIR*).

The adhesive systems studied were adhesive webs and liquid formulas. Eight adhesive webs were tested: *Protechnic 6C8*, *TEXIRON 3Z8*, *SPUNFAB PA 1541 A*, *ABO 001*, *ABE 001*, *ABE 003*, *ABO 002* and *Protechnic 9B8*. The liquid formulas studied were the adhesives *BAYHYDROL UH 2606* and *RU-43-019* with and without adding glass spheres, polyvinyl alcohol, a solution composed of boric acid and *Emultex 518* and ethyl vinyl acetate (*EVA*) and ethyl vinyl acetate modified polyurethane (*PU-EVA*).

In order to evaluate the adhesion obtained through the adhesives studied two different methods were applied. In an initial phase of the study, an expedite method was used, delamination.

The best adhesives systems were the combination of *PU-EVA* with *Protechnic 6C8* and *EVA* with *Protechnic 6C8*. To these systems, their adhesion was determined according to the norm *ISO 2411:00*.

The systems were subjected to humidity in a thermostatic bath, where the *PU-EVA* with *Protechnic 6C8* is the one with better results when tested mechanically. For this adhesive system, the sample with the best mechanical result was selected and studied by *TGA* and *FTIR*, comparing the sample results with the characterization of the individual components.

Key-Words: Adhesives, different substrates, adhesion

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

Porto, 4 de julho de 2016

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte.....	3
2.1	Classificação dos adesivos	4
2.2	Definição e aplicação de adesivos	8
2.3	Métodos de aplicação dos adesivos.....	9
2.4	Campos de aplicação de adesivos.....	9
2.5	Critérios de adesão	11
3	Materiais e Métodos.....	15
3.1	Materiais	15
3.1.1	Substratos.....	15
3.1.2	Webs adesivas.....	16
3.1.3	Formulações líquidas.....	16
3.2	Métodos	17
3.2.1	FTIR-ATR	17
3.2.2	Ângulos de Contacto e Energia Livre de Superfície	17
3.2.3	TGA	18
3.2.4	Prensa Pneumática	18
3.2.5	Aplicação das formulações líquidas.....	19
3.2.6	Testes de adesão	19
4	Resultados e Discussão	23
4.1	Colagem e testes de adesão por delaminação.....	23
4.1.1	Estudo de adesão com recurso a webs adesivas comerciais	23
4.1.2	Estudo de adesão com recurso a formulações adesivas	25
4.2	Determinação da adesão dos sistemas adesivos, segundo a norma ISO 2411:00 .	31
4.3	Ângulos de Contacto e Energia Livre de Superfície	34
4.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	37
4.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR)	40
5	Conclusões	45
5.1	Outros trabalhos realizados.....	46

6	Referências	47
Anexo 1	Combinações de substratos para o sistema adesivo do tipo “universal”	51
Anexo 2	Ângulos de contacto	53

Notação e Glossário

T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
γ_{tot}	Energia livre de superfície total	mN m^{-1}
γ_d	Energia livre de superfície dispersiva	mN m^{-1}
γ_p	Energia livre de superfície polar	mN m^{-1}
V	Volume	μl
t	Tempo	min
m	Massa	g
v	Velocidade de varrimento	$^{\circ}\text{C min}^{-1}$
P	Pressão	bar
F	Força	N

Letras gregas

θ_c	Ângulo de contacto	$^{\circ}$
γ_{SG}	Tensão superficial entre a fase sólida e gasosa	mN m^{-1}
γ_{SL}	Tensão superficial entre a fase sólida e líquida	mN m^{-1}
γ_{LG}	Tensão superficial entre a fase líquida e gasosa	mN m^{-1}

Lista de Siglas

<i>COV</i>	Compostos orgânicos voláteis
<i>PSA</i>	Adesivos sensíveis à pressão
<i>PO</i>	Poliolefina
<i>PE</i>	Polietileno
<i>PES</i>	Polietersulfona
<i>PVC</i>	Poli (cloreto de vinilo)
<i>PU</i>	Poliuretano
<i>ABS</i>	Acrilonitrilo butadieno estireno
<i>PET</i>	Polietilenotereftalato

PS Poliestireno

PVA Poliálcool vinílico

PU-EVA Poliuretano de base polietileno acetato de vinilo

EVA Polietileno acetato de vinilo

FTIR Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

ATR Refletância total atenuada

TGA Análise termogravimétrica

Índice de Figuras

Figura 1- A) Adesivo natural da resina de pinheiro; ^[15] B) Adesivo sintético granulado para hot melt. ^[16]	4
Figura 2 - Classificação dos adesivos.	6
Figura 3 - A) Pulverizador tesa; B) Fita tesa; C) Pasta Parker; D) Líquido Parker; E) Pasta LOCTITE; F) Líquido LOCTITE; G) Granulado HIGREE. ^{[49]-[53]}	7
Figura 4 - Configurações das juntas adesivas. ^{[11], [28]}	10
Figura 5 - Ângulo de contacto de um líquido em equilíbrio com uma fase sólida e uma fase gasosa. ^[34]	12
Figura 6 - Materiais utilizados na aplicação das formulações líquidas adesivas:	19
Figura 7 - Teste à adesão de um sistema adesivo no Hounsfield Test Equipment 0722 Model H5KS21	
Figura 8 - Ângulos de contacto médios dos três líquidos de referência para os substratos cortiça, aglomerado, PET, PVC e algodão com o respetivo desvio padrão.....	35
Figura 9 - Resultados dos ensaios de TGA para a amostra 12 e os respetivos substratos: cortiça (1) e PVC (5).	38
Figura 10 - Resultados dos ensaios de TGA aos substratos que fazem parte da constituição das amostras 6 a 12.	38
Figura 11 - Resultados dos ensaios de TGA às amostras 6 a 12.	39
Figura 12 - Resultados dos ensaios de TGA para a amostra 7 e os respetivos substratos: algodão com tratamento hidrofóbico (3) e PVC (5).....	39
Figura 13 - Espectro de FTIR dos substratos testados	41
Figura 14 - Espectro de FTIR das webs adesivas testadas.....	42
Figura 15 -Espectro de FTIR para os substratos de cortiça.	40
Figura 16 - Espectro de FTIR para a amostra 7 com os respetivos substratos e web adesiva.	43
Figura 17 - Amostras com substratos de cortiça com o sistema adesivo PU-EVA + web 1.	51
Figura 18 - Amostras com substratos de malha de algodão com tratamento hidrofóbico com o sistema adesivo PU-EVA + web 1.	51
Figura 19 - Amostras com substratos de 100 % algodão com o sistema adesivo PU-EVA + web 1. ..	52
Figura 20 - Amostras com substratos de poliéster com o sistema adesivo PU-EVA + web 1.....	52

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Principais propriedades de adesivos epóxi, uretano, acrílico, cianocrilato e silicone. ^[19]	7
Tabela 2 - Adesivos para aplicação em metal, cerâmicos, plásticos, borracha, madeira, papel e vidro. ^[19]	8
Tabela 3 - Comparação entre algumas das normas que avaliam a eficiência das juntas adesivas.	11
Tabela 4 - Substratos testados.....	15
Tabela 5 - Webs adesivas comerciais	16
Tabela 6 - Modelo e condições de operação da prensa pneumática	19
Tabela 7 - Temperaturas de operação da prensa pneumática.....	24
Tabela 8 - Classificação qualitativa para a delaminação das amostras	24
Tabela 9 - Resultados da delaminação para as oito webs.	25
Tabela 10 - Resultados da delaminação para as formulações líquidas.	25
Tabela 11 - Resultados da delaminação dos sistemas adesivos compostos pelas webs adesivas e formulações líquidas.	27
Tabela 12 - Resultados da delaminação dos melhores sistemas adesivos apurados para as amostras com malha de algodão.	28
Tabela 13 - Resultados da delaminação dos novos substratos têxteis.....	28
Tabela 14 - Resultados da delaminação dos substratos sujeitos a preparação da superfície com isopropanol.	29
Tabela 15 - Resultados da delaminação para os sistemas adesivos com PVA, PU-EVA, EVA e ácido bórico com Emultex 518.....	30
Tabela 16 - Resultados da delaminação para os sistemas adesivos de PVA com e sem web 1 para as amostras com substratos de poliéster.	30
Tabela 17 - Resultados da delaminação para os sistemas adesivos finais.....	31
Tabela 18 - Somatório dos pontos atribuídos aos resultados da delaminação.....	31
Tabela 19 - Resultados dos ensaios mecânicos para o teste à adesão dos sistemas adesivos que não foram expostos à humidade do banho termostático.	33

Tabela 20 - Resultados dos ensaios mecânicos para o teste à adesão dos sistemas adesivos que foram expostos à humidade do banho termostático	34
Tabela 21 - Resultados da energia livre de superfície total e das suas componentes dispersiva e polar	36
Tabela 22 - Principais resultados dos ensaios de TGA às amostras e substratos seleccionados.	37
Tabela 23 - Ângulos de contacto utilizados para o cálculo dos ângulos de contacto médios e os valores de desvio padrão	53

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O crescimento tecnológico ao longo dos últimos anos tem evoluído exponencialmente nas mais diversas áreas, tornando os consumidores cada vez mais exigentes e dando preferências às novas tendências e a tudo que facilite o seu dia-a-dia. O estudo das tecnologias de adesão e o desenvolvimento de adesivos funcionais e acima de tudo eficientes têm ganho um crescente interesse face a esse desenvolvimento tecnológico das últimas décadas.

Um dos desafios encontrados nos sistemas adesivos prende-se com a adesão entre substratos dissimilares, isto é, substratos de estrutura física ou natureza química diferente, onde a escolha do adesivo nem sempre é a mais fácil e óbvia dadas as suas diferenças.

Neste contexto, surge este projeto com o objetivo de realizar o estudo de sistemas adesivos para promover a colagem entre dois substratos dissimilares, por exemplo, cortiça, têxteis, plásticos, entre outros, tendo em consideração as tecnologias de aplicação mais adequadas e a sua aplicabilidade prática final.

A capacidade de adesão dos sistemas adesivos desenvolvidos será estudada, assim como o seu comportamento mecânico.

1.2 Apresentação da Empresa

O *CeNTI* - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes foi fundado em 2006. É um Instituto de Investigação e desenvolvimento de Novas Tecnologias fundado por vários membros, entre eles o *CITEVE* - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, o *CTIC* - Centro Tecnológico para a Indústria do Couro, a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro e mais recentemente o *CEiiA* - Centro de Excelência para a Inovação da Indústria Automóvel.

O *CeNTI* tem na sua estrutura um grupo multidisciplinar composto por técnicos e investigadores de várias áreas científicas e tecnológicas, tais como *designers*, químicos, físicos, engenheiros químicos, eletrotécnicos, entre outros. O seu foco é a Investigação e desenvolvimento desde a escala laboratorial até à produção de pré-séries e protótipos, tendo por base o desenvolvimento de produtos inovadores com aplicação industrial, tais como por exemplo: fibras multicomponentes, materiais e dispositivos inteligentes, revestimentos multifuncionais, eletrónica orgânica e sistemas integrados.

1.3 Contributos do Trabalho

O tema para esta dissertação surgiu da necessidade de responder às dificuldades encontradas em outros projetos anteriores e em curso no *CeNTI*, que visaram a necessidade de colar substratos frágeis a uma base de forma a dar-lhes estabilidade em processos de tratamento em fases posteriores de desenvolvimento. Adicionalmente, existiam em armazém uma série de matérias-primas que poderiam ser valorizadas e que apresentavam potencial para aplicação neste trabalho. De uma forma geral, é possível encontrar no mercado várias opções, mais ou menos adequadas para a colagem de dois substratos, o objetivo principal deste projeto prende-se no estudo e desenvolvimento de um sistema adesivo, do tipo “universal”, capaz de proporcionar a adesão de diferentes tipos de materiais entre si. Deste modo, esta dissertação pretende resolver de forma eficaz alguns dos problemas relativos à adesão dos sistemas adesivos nos substratos dissimilares, como os que já foram encontrados na empresa.

1.4 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em cinco capítulos principais, sendo eles a introdução, o contexto e estado da arte, materiais e métodos, resultados e discussão e as conclusões.

No primeiro capítulo apresenta-se o enquadramento e apresentação do projeto, uma breve apresentação da empresa e ainda os objetivos e contributos do trabalho desenvolvido na empresa.

Em seguida, no capítulo dois aborda o contexto e estado da arte, apresentando de forma sumariada os conceitos teóricos que têm por base o trabalho prático realizado. Neste capítulo é feita uma breve introdução aos adesivos e apresenta-se a sua classificação. São apresentadas algumas aplicações dos adesivos, assim como exemplos de métodos de aplicação dos mesmos. São apresentados alguns campos de possíveis aplicações dos adesivos e os seus principais critérios de adesão.

O terceiro capítulo é referente aos materiais e métodos utilizados ao longo do desenvolvimento desta dissertação. São descritos os principais materiais e equipamentos empregues, assim como a descrição dos processos utilizados.

No capítulo quatro apresentam-se os resultados obtidos e a discussão crítica dos mesmos para os vários processos utilizados.

No último capítulo são enumeradas as principais elações que se retiram da análise dos resultados obtidos, são analisados quais os objetivos cumpridos com sucesso e ainda são apresentados outros trabalhos realizados, assim como uma enumeração do trabalho futuro.

2 Contexto e Estado da Arte

A utilização de adesivos ou colas para unir, juntar ou ligar substratos ou materiais remonta à antiguidade. Já os primeiros homínídeos utilizavam a lama, o barro e outros materiais de origem natural para se protegerem das intempéries e dos animais nocivos.^{[1], [2]}

Um adesivo é um material, geralmente de base polimérica natural ou sintética, que tem como objetivo ligar duas superfícies, similares ou dissimilares, introduzindo novas funcionalidades no material final após a adesão. A utilização dos adesivos encontra-se presente não só no quotidiano do ser humano, mas também na natureza, sejam estes produzidos por animais e plantas. Atualmente, sistemas adesivos são utilizados nos diversos campos da indústria como substitutos de sistemas convencionais de junção, tais como parafusos, rebites e solda, uma vez que permitem melhorar a performance e o acabamento.^[3]

Esta temática tem suscitado grande interesse não só na área biomédica, com vista ao desenvolvimento de sistemas adesivos em substituição das comuns suturas, tendo por base sistemas naturais ou que os mimetizem, mas também em termos industriais, o mercado global de adesivos nos últimos anos tem apresentado um crescimento elevado.^{[4], [5]} A indústria das embalagens, a construção civil e a indústria automóvel são as principais responsáveis para o contínuo crescimento. Outros fatores responsáveis para o crescimento do mercado dos adesivos são o fabrico de dispositivos médicos descartáveis e os avanços em procedimentos médicos, que incluem os sistemas de distribuição de medicamentos, cateteres, implantes e dispositivos terapêuticos.^{[6]-[8]}

Em 2014, o tamanho do mercado de adesivos atingiu as 9,4 milhões de toneladas. Neste mesmo ano, a tecnologia dominante no mercado, com uma cota de 45 %, foram as formulações aquosas, sendo um dos principais motivos o facto de esta não emitir COV's (compostos orgânicos voláteis) para o meio ambiente. Com uma percentagem de 35 % da procura global de adesivos, os adesivos acrílicos foram os mais procurados. Mais de 40 % do mercado de adesivos, em 2014, pertencem à Ásia Ocidental, sendo a principal origem do seu crescimento as indústrias automóvel, de embalagens e a construção civil. As principais indústrias de adesivos como a *Dow Chemical Co.*, *Henkel*, *3M* e *HB Fuller* representam cerca de 48 % da quota global de adesivos. Para 2020, prevê-se que o mercado dos adesivos e selantes atinja os 60 mil milhões de dólares, o correspondente a 21 milhões de toneladas.^{[6]-[8]}

Existem diversas tipologias e soluções adesivas, uma vez que pelas suas características visam uma série de vantagens, comparativamente a outros sistemas convencionais. Algumas dessas vantagens passam pelo facto de permitirem obter uma maior homogeneidade e uma distribuição uniforme da tensão. É de salientar adicionalmente, que estes sistemas permitem

a adesão entre materiais similares e/ou dissimilares com diferentes expansões térmicas e são adequados para realizarem a união entre peças finas e frágeis. Por sua vez, dada a eficiência destes sistemas, os adesivos limitam a corrosão galvânica entre diferentes materiais, são resistentes à fadiga e às cargas cíclicas, são capazes de amortecer as vibrações e, acima de tudo, nos variados ambientes demonstram boa vedação. Uma das suas principais vantagens é possuírem uma baixa interferência estética nas superfícies expostas.^{[9]-[11]}

Apesar de todos os aspetos positivos acima enumerados, os sistemas adesivos também possuem desvantagens. Para que a adesão entre substratos ocorra de forma eficiente, é necessário a preparação cuidada das superfícies de aplicação, e para os substratos que não são sujeitos a temperaturas de cura elevadas, geralmente são necessários tempos de cura longos. Os adesivos de base polimérica apresentam uma gama de temperatura de aplicação limitada, ou específica, uma vez que esta adesão depende do amolecimento do material inerente à temperatura de transição vítrea do próprio polímero. Para além da preparação cuidada das superfícies antes da aplicação do sistema adesivo, é necessário também controlar todo o processo de forma rigorosa, incluindo a sua limpeza. Adicionalmente, o prazo de validade e o tempo de vida útil do adesivo que pode ser variável conforme o tipo de ambiente a que este se encontrar exposto, limitando a sua aplicabilidade.^{[9]-[11]}

Uma das dificuldades desta tecnologia é o facto de ser necessária uma formulação específica para cada tipo de aplicação, isto é, para cada combinação de substratos desejada é necessário formular um adesivo de modo a que a adesão seja eficaz. Outro aspeto relevante a ter em consideração aquando da utilização de sistemas adesivos é que, neste caso, apenas é possível realizar testes destrutivos.^{[9]-[11]}

2.1 Classificação dos adesivos

Os adesivos podem ser classificados não só quanto à sua origem, como também pelas suas propriedades térmicas, função, forma física ou composição química.^{[3], [9], [12]-[14]}

Um sistema adesivo pode ser de origem natural ou sintética. A Figura 1 apresenta um exemplo representativo de um adesivo de origem natural e um de origem sintética.

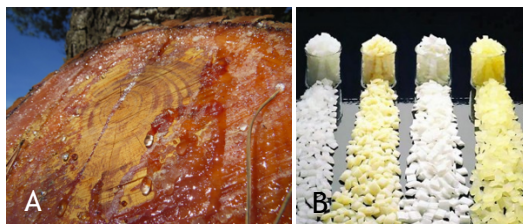


Figura 1- A) Adesivo natural da resina de pinheiro;^[15] B) Adesivo sintético granulado para hot melt.^[16]

Os adesivos naturais, segundo a literatura,^[13] são recomendados para a adesão de materiais como papel, cartão, alumínio e madeira clara. Estes adesivos, comparativamente aos de origem sintética, são de baixo custo, fácil aplicação e apresentam um tempo de vida útil mais longo. Maioritariamente, estes adesivos utilizam água como solvente e apresentam propriedades de baixa resistência. Os sistemas adesivos naturais podem ser encontrados na forma líquida ou em pó.

Os adesivos sintéticos, como o próprio nome indica, não existem na natureza, sendo produzidos ou modificados através de processos físico-químicos de forma a apresentarem propriedades adesivas. Os adesivos sintéticos podem ser classificados pelas suas propriedades térmicas, dividindo-se em várias categorias tais como termoplástico, termoendurecível ou termofixo, elastómero, ligas adesivas e Adesivos Sensíveis à Pressão (*PSA*). Os adesivos sintéticos termoplásticos distinguem-se dos restantes pelo facto de poderem ser fundidos sem que as suas propriedades sofram alterações significativas. Estes sistemas são normalmente de apenas um componente e são caracterizados pela sua baixa resistência à fluidez. Devido às suas propriedades físico-químicas, quando arrefecidos estes endurecem. Os adesivos termoplásticos são indicados para promover a adesão entre materiais não metálicos, como madeira, couro, plásticos e papel.^[13]

Os adesivos termoendurecíveis caracterizam-se pela sua cura realizada através de reações químicas dependentes da aplicação de uma dada temperatura, sendo que no caso da necessidade de uma temperatura elevada, a vida útil do sistema adesivo se torna mais limitada. Encontram-se no mercado sistemas mono ou bicomponente que podem ser aplicados diretamente ou após dissolução num solvente adequado, sendo que a mistura resultante obrigatoriamente tem que ser homogénea.^[13]

Os adesivos elastómeros apresentam uma superior tenacidade e alongamento, não derretendo completamente, uma vez que apresentam elevada flexibilidade. Geralmente, estes são usados para juntas em flexão. Para realizar a sua aplicação, estes sistemas adesivos são modificados com resinas sintéticas para posterior adesão a materiais como tecido, borracha, papel, couro e películas de plástico.^[13]

As ligas adesivas podem conter sistemas adesivos que combinam diferentes adesivos com agentes de reforço, de forma a melhorar o seu desempenho, podendo em alguns casos serem denominadas de compósitos adesivos. Estas ligas são apropriadas para aplicações que requerem a resistência do adesivo a elevadas forças e temperaturas. Os substratos mais adequados para que a adesão ocorra de forma eficaz são os metais, cerâmicos, vidros e plásticos termoendurecíveis.^[13]

Os adesivos *pressure sensitive (PSA)*, tal como o próprio nome indica, são aqueles que a adesão entre o substrato e o adesivo é promovida por ação de aplicação de pressão. Estes são

comummente utilizados em fitas e etiquetas. Estes adesivos podem ser de três tipos, sendo eles à base de solvente, à base de água ou *hot melt*. Os seus principais aspetos positivos são as suas boas propriedades dielétricas, a sua resistência à humidade e tensão à rutura.^[17]

A Figura 2 apresenta a classificação dos adesivos naturais e sintéticos de forma sumariada.



Figura 2 - Classificação dos adesivos.

Os adesivos podem ser caracterizados pela sua função, podendo ser distinguidos como adesivos estruturais ou adesivos não estruturais. O que distingue os adesivos estruturais é a sua principal função, que se resume a que as estruturas se mantenham unidas, para que estas sejam capazes de resistir a cargas elevadas, apresentando, deste modo, alta resistência e desempenho. Os adesivos não estruturais têm como função o preenchimento das lacunas, podendo não ser obrigados a suportar cargas elevadas.^[13]

Existem diversos tipos de adesivos e, dependendo das suas propriedades, métodos de aplicação e finalidade, podem ser encontrados em diferentes formas físicas, tais como líquidos, pastas, fitas, filmes, na forma de pó ou grânulos. Esta variedade visa cobrir as várias necessidades de adesão, sendo que existem diversas empresas que se dedicam exclusivamente ao desenvolvimento e comercialização de adesivos, fazendo com que exista no mercado toda uma panóplia de soluções quase à medida das necessidades.^{[12], [14], [18]}

Os adesivos líquidos são facilmente aplicados nos diversos substratos através de espalhadores mecânicos como rolos, pulverizadores e pincéis. Por outro lado, as pastas apresentam viscosidade superior aos líquidos, permitindo aplicar estes adesivos em superfícies verticais e em lacunas para as suprimir. As fitas e filmes são exemplos de adesivos de fácil aplicação, uma vez que não é necessário efetuar medições e fornecem uma linha de espessura uniforme. Os adesivos em forma de pó ou granulado, uma vez que não podem ser aplicados no estado sólido, são previamente dissolvidos num solvente ou aquecidos, permitindo assim a sua aplicação nos substratos.^[13]

Apesar desta diversidade, por vezes é difícil encontrar um adesivo que promova a adesão eficiente em várias combinações de substratos, uma vez que estas soluções são bastante individualizadas. A Figura 3 apresenta exemplos de adesivos na forma de líquido, pasta, fita, filme e grânulos disponíveis no mercado de quatro diferentes fornecedores.



Figura 3 - A) Pulverizador tesa; B) Fita tesa; C) Pasta Parker; D) Líquido Parker; E) Pasta LOCTITE; F) Líquido LOCTITE; G) Granulado HIGREE.^{[56]-[60]}

A vasta gama de adesivos tem por base polímeros ou pré-polímeros de diferente natureza química, podendo estes ser classificados como epóxi, uretano, acrílico, cianocrilato, silicone, entre outros. As propriedades de cada um destes tipos de adesivos pode variar consoante a sua própria composição, em que esta depende das características desejadas pelo consumidor final. De um modo geral, as principais propriedades que distinguem estes polímeros encontram-se resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais propriedades de adesivos epóxi, uretano, acrílico, cianocrilato e silicone.^[19]

	Temperatura de operação	Resistência ao corte	Forma física	Monocomponente	Bicomponente	Exemplo
Epóxi	- 50 a 230 °C	70 MPa	líquido, pasta ou filme	☒	☒	[20]
Uretano	- 180 a 150 °C	50 MPa	líquido ou pasta	☒	☒	[21]
Acrílico	- 150 a 180 °C	40 MPa	líquido ou pasta	☒	☒	[22]
Cianocrilato	- 50 a 80 °C	35 MPa	líquido	☒	☒	[23]
Silicone	até 300 °C	70 MPa	líquido ou pasta	☒	☒	[24]

Na prática, para garantir uma adesão eficiente por parte do material selecionado, é necessário ter em consideração que tipo de substratos se pretendem unir, uma vez que para cada tipo de substrato existe um tipo de adesivo que melhor se adequa para esse efeito. Na literatura é possível encontrar algumas tabelas de correspondência^{[25]-[27]}, e como exemplo, apresenta-se a Tabela 2, que expõe as melhores escolhas de adesivos para cada tipo de substrato. Com base nesta classificação foram selecionados os sistemas adesivos a testar neste trabalho.^[19]

Tabela 2 - Adesivos para aplicação em metal, cerâmicos, plásticos, borracha, madeira, papel e vidro.^[19]

	Metal	Cerâmicos	Plásticos	Borracha	Madeira	Papel	Vidro
Epóxi	✕	✕	✕	✕	⊘	✕	✕
Uretano	✕	✕	✕	✕	✕	✕	⊘
Acrílico	✕	✕	✕	⊘	⊘	⊘	✕
Cianocrilato	⊘	⊘	✕	✕	⊘	⊘	✕
Silicone	✕	✕	⊘	✕	⊘	⊘	⊘

2.2 Definição e aplicação de adesivos

Dada a variedade de adesivos disponíveis no mercado verifica-se que existe uma panóplia de possíveis combinações para a formulação dos diferentes adesivos, com vista à união de dois substratos; contudo, nem todos os adesivos apresentam a mesma composição. Por exemplo, apresentam agentes de enchimento, solventes ou outros componentes que conferem propriedades específicas, pois a formulação para cada adesivo varia consoante a sua finalidade e o seu fornecedor.

Para a conceção de um dado sistema adesivo é necessário considerar um material base, sendo que este pode ser um líquido, pó, *pellets*, entre outros. A principal função da base como componente primário é promover a ligação e fazer com que os substratos se mantenham unidos. Depois de selecionado o material com características adesivas base é necessário selecionar os aditivos pretendidos na formulação do adesivo. Por exemplo, o endurecedor é um aditivo com o propósito de promover a reação de cura e/ou endurecimento do adesivo, por meio de catálise ou reticulação (ligação inter cadeias). Existem muitos adesivos que utilizam solventes como aditivos, uma vez que os solventes reduzem a viscosidade do adesivo, que por consequência melhora o seu espalhamento. Outros aditivos a ter em conta na formulação de um adesivo são os diluentes, agentes de reforço, agentes de enchimento, plastificantes, aceleradores e retardantes, inibidores, promotores de adesão, espessantes, antioxidantes, agentes antifúngicos, entre outros dependendo da funcionalidade que se pretende conferir ao adesivo.^[13]

2.3 Métodos de aplicação dos adesivos

Para cada forma física disponível no mercado, como líquidos, pastas, pós, películas ou filmes de fusão a quente, existem métodos específicos para uma eficiente aplicação e promover a adesão entre substratos pretendidos.

Os métodos de aplicação de adesivos disponíveis no caso de estes serem líquidos são o pincel ou rolo de revestimento, pulverização, serigrafia e revestimento por barra de *Meyer* e *Knife-Coating*. A principal característica do pincel e rolo de revestimento é o facto de estes permitirem a aplicação do adesivo de forma uniforme no substrato, sendo que para o pincel o controlo da espessura é mais limitado que no caso do rolo. A pulverização é recomendada para aplicar em grandes áreas e ainda permite a aplicação de uma espessura de adesivo uniforme. O revestimento por barra de *Meyer* e o *Knife-Coating* possuem a vantagem de permitirem controlar a espessura do adesivo. Para adesivos líquidos de baixa viscosidade, a serigrafia é um bom método de eleição, sendo que neste método são aplicados em películas finas.^[13]

As pastas podem ser aplicadas por espátulas, facas entre outros. As principais de todos estes métodos é o facto de serem de fácil aplicação e a aplicação é limpa e gera poucos desperdícios. Por outro lado, para a aplicação deste método é necessário um operador com habilidade.^[13]

Os pós podem ser aplicados de diferentes formas tais como peneirar ou pulverizar o pó num substrato previamente aquecido, aquecer o substrato previamente e posteriormente mergulhar no pó de fusão adquirindo depois um adesivo líquido ou pastoso. Geralmente, os pós são sistemas à base de epóxi monocomponente, que requerem calor e pressão para a cura, sendo que estes quando aplicados apresentam uma pobre uniformidade do revestimento.

Por outro lado, as películas expandem mais rapidamente que os restantes métodos, apresentando, por sua vez, um elevado grau de cura. As películas adesivas podem ser aplicadas tanto por transferência como por aplicação direta.^[13]

Os filmes de fusão a quente apresentam dois métodos sendo eles o sistema *hotmelt* e o sistema de alimentação progressiva. As principais características do sistema *hotmelt* são os adesivos de baixa viscosidade na forma de granulado, blocos ou aparas e é indicado para produções de grandes quantidades. Os filmes aplicados pelo sistema de alimentação progressiva são adesivos na forma de granulado ou *pellets*. Neste caso permite a aplicação de quantidades menores de adesivo ao mesmo tempo.^[13]

2.4 Campos de aplicação de adesivos

Os sistemas adesivos possuem as mais diversas aplicações, desde a sua utilização no quotidiano até à sua aplicação a nível industrial. Os adesivos comumente utilizados no

quotidiano vão desde as fitas adesivas a colas para montagem de móveis. Atualmente os adesivos são utilizados em diferentes indústrias tais como a indústria da cortiça, papel, plásticos, calçado, têxtil, civil, entre outras.

As indústrias que exigem um maior desempenho por parte dos sistemas adesivos são, por exemplo, a indústria aeronáutica, automóvel, naval e a reparação de redutos. Na indústria aeronáutica, os adesivos são utilizados para substituir a reparação por solda, uma vez que esta apresenta vários problemas metalúrgicos. No caso da indústria automóvel, os adesivos tornaram-se substitutos das tecnologias anteriormente disponíveis, uma vez que os adesivos permitem uma considerável redução do peso dos veículos e, conseqüentemente, uma redução no consumo de combustível e na emissão de poluentes para a atmosfera. Na reparação de redutos, a utilização dos sistemas adesivos facilita a intervenção em zonas de difícil acesso.^{[11],[13]}

Dependendo do tipo de superfícies que se pretende unir poderemos admitir diferentes configurações, as quais podem ser classificadas como juntas adesivas, sendo as suas variantes convencionais representadas na Figura 4.^{[11], [28], [29]}

De todas as configurações apresentadas, aquela que foi utilizada ao longo de todo o trabalho realizado foi a junta simples.

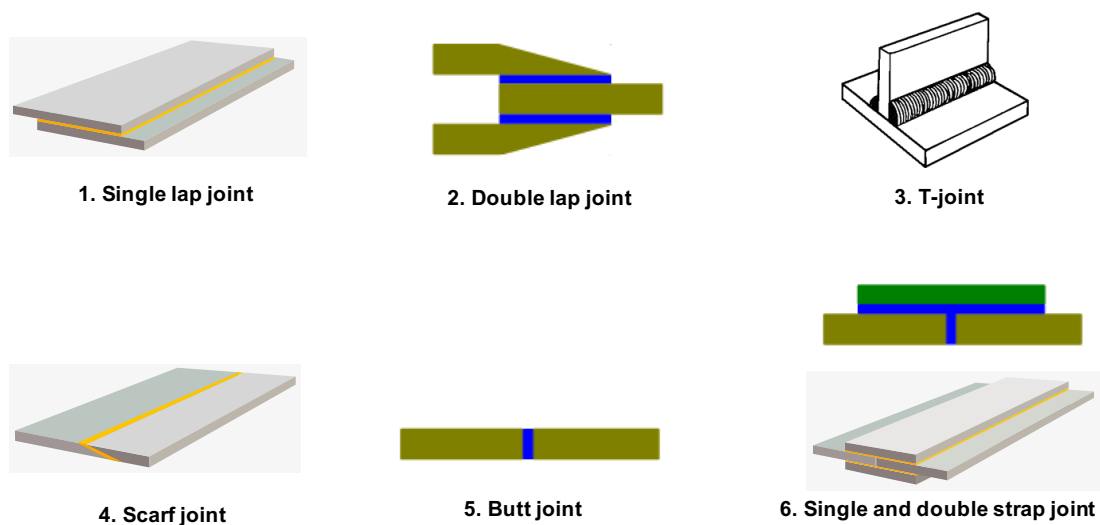


Figura 4 - Configurações das juntas adesivas.^{[11], [28]}

Para avaliar a eficiência das juntas adesivas, é recorrente a utilização de procedimentos normalizados, cujas características melhor se adequam ao tipo de adesivo ou ao tipo de substratos em estudo. Uma vez que as normas americanas e europeias exigem condições e equipamentos específicos, a Tabela 3 apresenta os principais objetivos das normas que melhor se adequam à avaliação dos sistemas adesivos em estudo.

Tabela 3 - Comparação entre algumas das normas que avaliam a eficiência das juntas adesivas.

Norma	ASTM D903:98 - Standard Test Method for Peel or Stripping Strenght of Adhesive Bonds
Objetivo	Determinar as características de remoção das ligações adesivas, quando testado em amostras de tamanho padrão e sob condições definidas de pré-tratamento, temperatura e velocidade da máquina de testes
Tipo de equipamento	Máquina de propulsão ou pêndulo
Dimensões	Especificadas na descrição do procedimento
Norma	ASTM D1876:01 - Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)
Objetivo	Determinar a resistência ao rasgamento relativo de ligações adesivas entre as partes aderentes flexíveis por meio de uma amostra em T
Tipo de equipamento	Máquina de testes de tensão
Dimensões	Especificadas na descrição do procedimento
Norma	ASTM D3164:03 - Standard Test Method for Strenght Properties of Adhesively Bonded Plastic Lap-Shear Sandwich Joints in Shear by Tension Loading
Objetivo	Complementar o método de teste D1002 e o método de ensaio D3163 e alargar a sua aplicação a juntas adesivas de cisalhamento simples, empregando aderentes plásticos
Tipo de equipamento	Máquina de teste em conformidade com os requisitos e calibrações de acordo com a norma Practices E4
Dimensões	Especificadas na descrição do procedimento
Norma	ASTM D3359:09 - Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test
Objetivo	Avaliar a adesão das películas de revestimento para substratos metálicos por aplicação e remoção de fita adesiva sensível à pressão sobre cortes efetuados no filme
Tipo de equipamento	Lâmina de corte, faca ou outros dispositivos de corte; Régua de metal duro; Fita cola com 25 mm de largura sensível à pressão, semi-transparente; Borracha
Dimensões	Especificadas na descrição do procedimento
Norma	ISO 2411:2000 - Rubber- or plastics-coated fabrics — Determination of coating adhesion
Objetivo	Determinar a força de adesão dos revestimentos de tecidos revestidos
Tipo de equipamento	Máquina de ensaio de tração equipada com um sistema de gravação adequado para medir a variação da força aplicada
Dimensões	Especificadas na descrição do procedimento

2.5 Critérios de adesão

Para otimizar ao máximo a adesão, a tensão superficial e a energia livre da superfície são fatores determinantes.

A tensão superficial pode ser medida através de técnicas como o efeito de capilaridade e o método da gota. As forças que interatuam com as moléculas da superfície do líquido explicam o conceito de tensão superficial. Uma molécula que se encontra num líquido está sujeita a forças intermoleculares das outras moléculas que a rodeiam. Uma vez que a resultante dessas forças é praticamente nula, faz com que permita o movimento das moléculas no líquido. No caso de uma superfície sólida, em que o número de moléculas presente acima dela é reduzido, a resultante das forças intermoleculares encontra-se dirigida para o interior do líquido. Conclui-se, deste modo, que o líquido procura a forma que apresenta menor superfície possível.^{[30]-[32]}

A energia livre da superfície pode ser determinada a partir da tensão superficial crítica do sólido, isto é, através da medição de ângulos de contacto que são descritos pelo ângulo da gota sobre a superfície do substrato.

A partir da Figura 5, é possível observar que quando a energia livre de superfície é maior ou igual à tensão superficial do líquido, o ângulo de contacto é nulo, ou seja, o líquido molha totalmente a superfície sólida.^{[11], [31]-[33]}

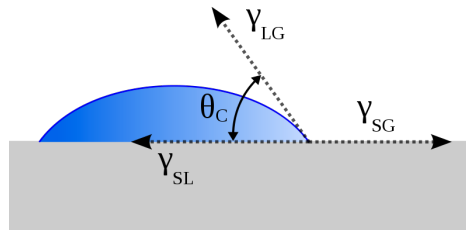


Figura 5 - Ângulo de contacto de um líquido em equilíbrio com uma fase sólida e uma fase gasosa.^[34]

As tensões superficiais γ_{SL} , γ_{LG} e γ_{SG} representadas na Figura 5 correspondem às tensões superficiais entre as fases adjacentes, respetivamente, tensão superficial entre a fase sólida e líquida, entre a fase líquida e gasosa e entre a fase sólida e gasosa. θ_c é o ângulo de contacto descrito pela gota do líquido sobre a superfície do substrato.

O equilíbrio entre as tensões superficiais representados na Figura 5 pode ser representado num balanço, dando origem à equação de *Young*, representada na equação 1.^[33]

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (1)$$

Existem várias teorias que visam explicar os fenómenos que estão associados uma vez que a adesão não se define apenas pela facilidade ou dificuldade que uma junta adesiva apresenta em se desfazer. A adesão caracteriza-se por todas as interações responsáveis pelo adesivo, pelo tratamento superficial e pelo substrato.

Atualmente, existem muitas teorias para descrever a adesão. Estas teorias visam explicar como se mantém a união entre as duas partes, dependendo do sistema em causa. Algumas das teorias mais abordadas são a teoria da absorção, da difusão, elétrica, mecânica, polaridade e a teoria da camada limite.

A teoria da absorção defende que a adesão ocorre graças às forças intermoleculares. As forças intermoleculares provêm da interação entre os dipolos das moléculas do substrato e do adesivo.

A teoria da difusão explica que a adesão ocorre devido à penetração das moléculas na interface do adesivo e do substrato. Estas moléculas estão ligadas por efeito mecânico e por forças intermoleculares.

As forças de atração desenvolvidas entre as duas camadas elétricas formadas pelo contacto entre os dois substratos descrevem a teoria de adesão elétrica.

A teoria mecânica explica a teoria da adesão em que o adesivo preenche as microrugosidades da superfície e, conseqüentemente, infiltra-se nos poros. Adicionalmente, na superfície ocorre ancoragem mecânica do adesivo.

As juntas adesivas apresentam boas propriedades adesivas quando tanto o adesivo como o substrato são apolares ou polares.

A teoria da camada limite consiste numa camada limite finita, existente na interface, que é composta por moléculas que são absorvidas. Estas moléculas são diferentes quanto à sua composição e diferem das moléculas que constituem o adesivo e o substrato. A camada limite inclui a camada superficial do aderente.^{[11], [31]}

Dada a diversidade de informação e complexidade de análise da mesma quando se pretende encontrar um adesivo que seja eficiente para uma dada aplicação, esta tarefa nem sempre é fácil e óbvia, principalmente quando se pretende unir substratos dissimilares. A tendência tecnológica visa cada vez mais um caráter de adaptação e de desenvolvimento de novos sistemas, formas simples e eficientes de atingir o objetivo, que neste trabalho visa a adesão. Assim, foram selecionados vários materiais/substratos para promover a adesão entre si, de forma a encontrar um sistema adesivo, que seja simples e fácil de aplicar, e paralelamente permita assegurar a adesão entre o maior número de combinações possível - Tipo “adesivo universal”.

De alguns estudos até agora realizados relativamente à união de substratos dissimilares, a principal conclusão que se pode reter é que ainda existem muitos desafios pela frente. Há uma grande necessidade de mais estudos para que efetivamente seja possível compreender a viabilidade e durabilidade dos processos atualmente utilizados. Dados os argumentos apresentados, um dos objetivos argumentados pelos vários estudos, é que é necessário aumentar a consciência da importância das inovações nesta área.^{[35], [36]}

3 Materiais e Métodos

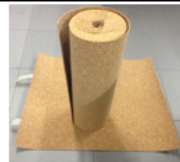
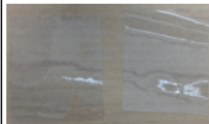
3.1 Materiais

Para a produção de sistemas adesivos foram necessários diferentes tipos de materiais, de salientar o próprio sistema adesivo e os diferentes substratos alvo de estudo. Nesta secção são apresentados os diferentes materiais envolvidos neste projeto, sendo que todos já se encontravam disponíveis no CeNTI. No Anexo 1 encontram-se as imagens das amostras produzidas com os diferentes substratos para o sistema adesivo do tipo “universal”.

3.1.1 Substratos

Para este estudo foram seleccionados diferentes substratos para serem unidos entre si com as diversas combinações adesivas em estudo. De notar que todos os substratos utilizados são produtos comerciais. A Tabela 4 apresenta os substratos utilizados neste projeto.

Tabela 4 - Substratos testados

Substratos	
Aglomerado de cortiça (em rolo)	
Placas de folha de cortiça	
PET	
PVC	
Substratos Têxteis	
Algodão 100%	
Poliéster/algodão	
Algodão 100% com Tratamento hidrofóbico	

3.1.2 Webs adesivas

No CeNTI foram disponibilizadas uma grande variedade de *webs* adesivas. Para este projeto foram selecionadas oito dessas *webs* adesivas comerciais para as diferentes combinações de substratos em estudo. Na Tabela 5 encontram-se resumidas as principais propriedades fornecidas pelas respectivas fichas técnicas das oito *webs* adesivas.

Tabela 5 - Webs adesivas comerciais

Web adesiva	Material	Temperatura de ativação	Intervalo de fusão	Compatibilidade para adesão
1 Protechnic 6C8	Poliuretano	-	70-80 °C	Substratos não PO
2 TEXIRON 3Z8	Termo polímero	-	65-100 °C	Têxteis, espuma de PU e PE
3 Spunfab PA 1541 A	Poliamida	-	87-100 °C	Papel, madeira, poliamida, espuma e filme de PU, têxteis, couro
4 ABO 001 (AB-Tec)	Polioléfinas	105-130 °C	90-100 °C	Alumínio, madeira, papel, cortiça, algodão, PES, vidro, PVC flexível, PUR flexível/ rígido
5 ABE 001 (AB-Tec)	Poliéster	120-130 °C	100-120 °C	Couro, madeira, papel, cortiça, algodão, poliamida, PES, aramida, PVC e PUR flexível/ rígido, ABS, película de PU, PET
6 ABE 003 (AB-Tec)	Poliéster	127-143 °C	110-130 °C	Couro, madeira, papel, cortiça, algodão, feltro, PES, aramida, vidro, PVC e PUR flexível/ rígido, ABS, película de PU, PET
7 ABO 002 (AB-Tec)	Polioléfinas	120-130 °C	100-120 °C	Madeira, Papel, Cortiça, Vidro, PUR flexível/rígido, PS, Espuma de resina melamínica, PE
8 Protechnic 9B8	Poliéster	130-230 °C	115-120 °C	PVC, espuma de PU e a maioria dos têxteis

3.1.3 Formulações líquidas

Para além das *webs* adesivas, foram testadas dispersões e soluções líquidas adesivas. Algumas destas foram aplicadas diretamente sem adição de aditivos, outras foram aditivadas com materiais de interesse (aditivos). Os materiais utilizados para preparar as formulações líquidas utilizadas encontram-se de seguida enumerados:

- BAYHYDROL UH 2606

O BAYHYDROL UH 2606, produzido pela *Bayer*, trata-se de uma dispersão alifática de poliuretano que contém policarbonato e à base de água tendo sido utilizado como adesivo.

- RU-43-019

Este polímero líquido de cor branca é produzido pela *Stahl*, tratando-se de uma resina PU à base de água. À semelhança do BAYHYDROL, o RU-43-019 foi utilizado como matriz do adesivo.

- Esferas de vidro 2000 CP3

As esferas de vidro, comercializadas pela *Potters*, são usadas na indústria para modificar a viscosidade dos materiais.^[37] As esferas de vidro encontram-se no estado sólido, apresentando uma cor cinza, tendo sido utilizadas como agente de enchimento e pelo facto de serem transparentes, permitindo que o impacto visual seja o menor possível.

- Poliálcool vinílico (PVA)

O poliálcool vinílico é um polímero solúvel em água frequentemente utilizado para aplicações em adesivos, tintas, selantes, entre outros.^{[38], [39]} O PVA é produzido pela *Sigma-Aldrich*, número CAS 90002-89-5, com peso molecular médio de 30000-70000, 87-90% hidrolisado.

- Ácido bórico

O ácido bórico encontra-se no estado sólido, de cor branca, fornecido pela *Sigma-Aldrich* e número CAS 10043-35-3. É solúvel em água quente e parcialmente solúvel em água fria. A sua utilização é recomendada para a formulação de agentes de adesividade como intensificador promotor de adesão.^{[40], [41]}

- *Emultex 518*

O *Emultex 518* é um PVA estabilizado com uma dispersão de vinil acetato. Este é produzido pela *Synthomer*, apresentando uma percentagem de sólidos de 40%. O *Emultex 518* é frequentemente utilizado na indústria como agente de ligação.^[42]

- Polietileno acetato de vinilo e poliuretano de base polietileno acetato de vinilo

EVA e PU-EVA são duas formulações líquidas, viscosas e de cor branca. Ambas são formulações comerciais utilizadas para colar substratos de base de cortiça e madeira, porém as fichas técnicas destes produtos não podem ser referidas na presente dissertação, uma vez que estas formulações se encontram integradas num outro projeto de caráter confidencial.

3.2 Métodos

3.2.1 FTIR-ATR

Os substratos utilizados foram analisados recorrendo à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com a finalidade de os caracterizar quimicamente. Os espectros foram traçados usando o espectrómetro FTIR, *Perkin-Elmer Spectrum 100 series*, acoplado com ATR (Refletância total atenuada), em modo de transmitância, numa gama de número de onda entre 650 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , em 12 ciclos de aquisição, e com uma resolução de 4 cm^{-1} . Foi realizada a correção da *baseline* adquirida nas mesmas condições que foram utilizadas para a análise das amostras.

3.2.2 Ângulos de Contacto e Energia Livre de Superfície

As medições dos ângulos de contacto e da energia livre de superfície foram obtidas recorrendo ao *Attension Theta Optical Tensiometer*, com uma câmara *Firewire digital camera* acoplada no equipamento, com uma resolução de 640×480 pixels e 60 fps.

Para a determinação da energia livre de superfície dos diferentes substratos, foi determinado o ângulo de contacto com líquidos de referência: água destilada, etilenoglicol e diiodometano. Deste modo, os volumes utilizados para cada gota de líquido foram de $3\text{ }\mu\text{l}$ de água, $2,5\text{ }\mu\text{l}$ de etilenoglicol e $1\text{ }\mu\text{l}$ de diiodometano, uma vez que para o equipamento em questão estes volumes já se encontravam otimizados. Com os valores dos ângulos de contacto

determinados dos três líquidos, esses são selecionados no programa e automaticamente se obtém os valores da energia livre de superfície para cada um dos substratos analisados.

3.2.3 TGA

A Análise Termogravimétrica, TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*, é uma técnica de caracterização, que determina a variação de massa das amostras em função do tempo ou da temperatura numa atmosfera controlada. Os ensaios de termogravimetria são muito utilizados, por exemplo, para determinar as temperaturas do início de degradação de materiais, ensaios de envelhecimento, entre outros.

O equipamento que se encontra no CeNTI é o *Pyris 1 TGA da Perkin Elmer*, encontrando-se já calibrado de acordo com as indicações do fornecedor.

Os ensaios para as diferentes amostras realizaram-se numa atmosfera oxidativa (ar sintético), com um intervalo de temperatura compreendido entre os 20 e os 900 °C e uma velocidade de varrimento de 20 °Cmin⁻¹.

A análise dos resultados obtidos foi realizada no próprio programa do equipamento segundo a norma ISO 11358:1997 - "*Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - General principles*". Para efetuar a análise dos resultados, identificam-se e quantificam-se as zonas de perda de massa, traçando retas tangentes à curva resultante obtida entre os pontos de interesse, pontos de inflexão da curva. A interseção destas retas tangentes permite obter a percentagem, em massa, de amostra para uma dada temperatura.

3.2.4 Prensa Pneumática

A prensa pneumática foi um importante equipamento ao longo do trabalho experimental, uma vez que um dos tipos de adesivos muito utilizados foram as webs adesivas e estas, para serem capazes de unir os dois substratos, necessitam de calor e pressão.

A prensa utilizada para produção das amostras é uma *Galaxy XXL*, com dimensões do prato de *transfer* de 58 x 80 cm, sendo a pressão aplicada igual em todo o prato.

Para os ensaios realizados as temperaturas aplicadas pela prensa variaram numa gama entre 75 e 140 °C, dependendo da temperatura necessária para derreter a *web* adesiva em estudo. Quanto à pressão, esta foi constante ao longo de todos os ensaios realizados, tendo sido utilizada uma pressão de 3 bar. Todos os ensaios realizados na prensa pneumática tiveram uma duração de 4 min. A Tabela 6 apresenta resumidamente as condições de operação utilizadas nos ensaios realizados.

Tabela 6 - Modelo e condições de operação da prensa pneumática

	Modelo	Galaxy XXL
	Dimensões do Prato	58 x 80 cm
	Condições de Operação	
	Temperatura	75 a 140 °C
	Pressão	3 bar
	Tempo	4 min

3.2.5 Aplicação das formulações líquidas

As formulações líquidas utilizadas foram aplicadas por três técnicas distintas, embora o resultado final seja idêntico entre elas. Inicialmente, as formulações foram aplicadas recorrendo à barra de Meyer, uma vez que esta permite uma aplicação homogênea e o controlo da espessura húmida de adesivo líquido espalhado pelo substrato. Numa segunda fase do estudo, uma vez que o número de amostras necessárias era muito elevado, as formulações líquidas foram aplicadas recorrendo a um pincel ou por um rolo. A Figura 6 apresenta os materiais utilizados na aplicação das formulações.



Figura 6 - Materiais utilizados na aplicação das formulações líquidas adesivas:

A - Barra de Meyer; B - Pincel ^[61]; C -Rolo.

3.2.6 Testes de adesão

Após a produção das amostras é necessário testar a eficiência do sistema adesivo utilizado. Dado que foram preparadas inicialmente diferentes combinações, que se traduziu num grande volume de amostras, foi necessário encontrar uma forma de avaliar a eficiência da adesão conseguida. Para tal, numa fase inicial o teste de adesão efetuado para todas as amostras foi a delaminação.

- Delaminação

A delaminação consiste numa avaliação qualitativa da amostra em causa. Para se efetuar este teste, apenas é necessário fixar na amostra e puxar, em sentido oposto, cada um dos substratos que compõe a amostra e avaliar se os substratos se separam com dificuldade, se

simplesmente o sistema adesivo não conseguiu unir os dois substratos, ou por outro lado se o adesivo é muito eficiente e não é possível descolar os dois substratos.

Este foi o método selecionado para esta fase inicial, uma vez que se trata de um teste expedito com menos rigor que um outro teste que tenha em conta algumas das normas já mencionadas anteriormente. Dado o carácter subjetivo do método, este ensaio foi realizado sempre pelo mesmo operador, e nas mesmas condições. Por outro lado, este teste apresenta uma relação custo-benefício satisfatória, dado que, pelo número elevado de amostras, este é de rápida execução e muito prático, servindo para selecionar os sistemas adesivos com adesão satisfatória e os que logo ficaram eliminados para os estudos seguintes.

- Determinação da adesão dos sistemas adesivos, segundo a norma *ISO 2411:00*

Após os melhores sistemas adesivos terem sido apurados, é necessário procurar a validação de um método para a realização do teste da eficiência dos sistemas adesivos. A norma que mais se adequa ao tipo de testes que se pretendem realizar é a *ISO 2411:00*. Devido às limitações encontradas quanto ao tempo disponível para a realização dos ensaios e quanto à quantidade de alguns substratos disponíveis, os testes realizados foram uma adaptação da norma, não cumprindo todos os requisitos propostos por esta.

Uma vez que o CeNTI não dispunha de algum tipo de equipamento que permitisse uma execução viável deste tipo de testes, recorreu-se às instalações do CITEVE. O aparelho utilizado para a realização deste teste foi o *Hounsfield Test Equipment 0722 Model H5K5*. Este equipamento com garras pneumáticas permite testar a tensão, compressão, cisalhamento, rasgo, flexão e descascamento de diferentes materiais. A célula de carga utilizada possui um limite de 100 N, tendo todos os ensaios ocorrido a uma velocidade constante de 500 mm min⁻¹.

Para que fosse possível realizar os ensaios foi necessário, em todas as amostras, delaminar previamente cerca de 1 cm para fixar as amostras no equipamento. Para as amostras em que um dos substratos era a cortiça rígida, foi necessário delaminar previamente cerca de 3 cm, de forma a garantir a fixação adequada e a viabilidade do ensaio no equipamento. A Figura 7 apresenta o equipamento durante a realização de um ensaio à adesão de um sistema adesivo.

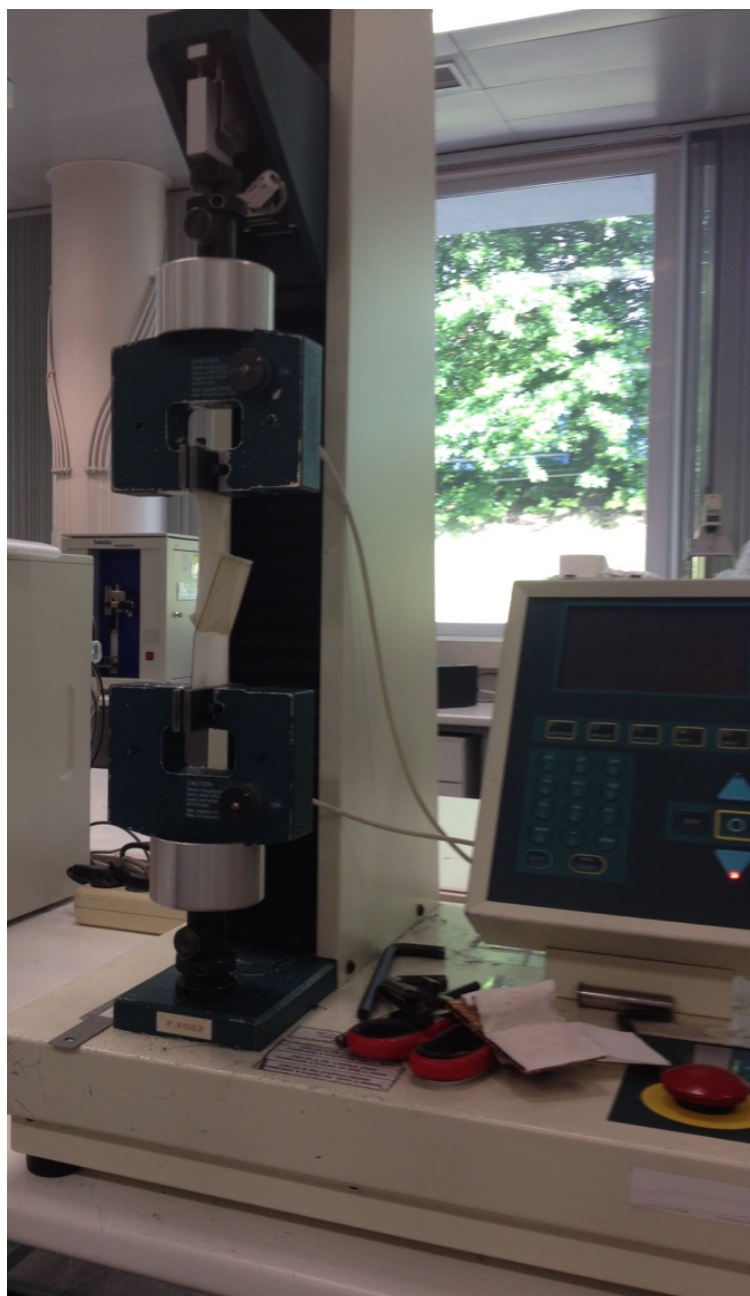


Figura 7 - Teste à adesão de um sistema adesivo no Hounsfield Test Equipment 0722 Model H5KS

4 Resultados e Discussão

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas técnicas apresentadas no capítulo anterior relativos à seleção dos sistemas adesivos “universais”, a caracterização dos substratos utilizados, assim como os testes aos melhores sistemas adesivos.

4.1 Colagem e testes de adesão por delaminação

Inicialmente foi necessário definir quais os substratos que seriam analisados numa primeira fase. Tendo em conta os substratos e as *webs* adesivas comerciais (Tabela 5 - Webs adesivas comerciais disponíveis no CeNTI, os substratos selecionados foram o aglomerado de cortiça, *PET* e *PVC*. Uma vez que o aglomerado é fisicamente diferente da cortiça propriamente dita, a folha de cortiça (daqui em diante referida apenas como cortiça) também foi alvo de estudo.

4.1.1 Estudo de adesão com recurso a *webs* adesivas comerciais

Assim, as oito *webs* adesivas foram testadas para as combinações de substratos: cortiça-*PET*, cortiça-*PVC*, aglomerado-*PET* e aglomerado-*PVC*.

Antes da realização dos ensaios às oito *webs*, foi realizado um teste preliminar às condições de operação da prensa pneumática, de forma a definir as condições de operação para este trabalho. Neste primeiro teste apenas foi testada a *web* 5 para a combinação de substratos entre o aglomerado com o *PET* e o *PVC*, para uma temperatura de 120 °C, uma pressão de 3 bar, durante 2 min. Retiradas as amostras da prensa, de imediato foi possível verificar que a *web* adesiva não tinha amolecido o suficiente e, conseqüentemente, os substratos delaminavam um do outro muito facilmente. Uma vez que a temperatura aplicada se encontrava no intervalo indicado pela ficha técnica da *web*, o parâmetro modificado para um próximo teste foi o tempo, tendo-se aumentado para 4 min. Após as novas amostras testadas serem retiradas da prensa, verificou-se que a *web* tinha amolecido totalmente e a adesão era positiva. Assim, estavam estabelecidas as condições de pressão e tempo de operação da prensa pneumática.

Posto isto, as oito *webs* adesivas foram testadas com as combinações de substratos já referidas, a uma pressão de 3 bar durante 4 min, com a temperatura adequada a cada *web* (com base na sua ficha técnica - Tabela 5). O tempo de cura de cada uma das amostras variou entre elas 3 e 4 dias, dependendo da disponibilidade para a realização da delaminação. A Tabela 7 apresenta as temperaturas a que as amostras de aglomerado de cortiça e cortiça estiveram sujeitas.

Tabela 7 - Temperaturas de operação da prensa pneumática.

	Aglomerado	Cortiça
web 1	80 °C	80 °C
web 2	95 °C	100 °C
web 3	100 °C	100 °C
web 4	120 °C	125 °C
web 5	120 °C	120 °C
web 6	130 °C	140 °C
web 7	130 °C	130 °C
web 8	130 °C	130 °C

Para avaliar se a adesão das *webs* foi ou não eficaz, recorreu-se ao teste de adesão por delaminação. Como já foi referido no capítulo anterior, este é um método expedito de carácter qualitativo. Para ser possível comparar os diferentes resultados da delaminação entre as amostras, foi atribuída uma classificação qualitativa, com os pesos de 1 a 4, conforme definido na tabela seguinte:

Tabela 8 - Classificação qualitativa para a delaminação das amostras

Classificação	Valorização	Condição de atribuição
Negativa	1	O adesivo não promoveu a adesão dos substratos ou delamina muito facilmente, apresentando pouca resistência
	2	É necessário aplicar uma força razoável para descolar os substratos, mas a delaminação era realizada sem grandes dificuldades
Positiva	3	Para delaminar a amostra era necessária a aplicação de uma grande força
	4	A força necessária para que os substratos descolem é muito superior, há fragmentação de um dos substratos sem haver delaminação ou não foi possível descolar os substratos.

De notar que a distinção entre a atribuição de 3 ou 4 pontos visa a força necessária para que os substratos descolem, sendo que todos os casos em que não era possível descolar os substratos, automaticamente era atribuída a classificação de 4 pontos, ou pela necessidade de aplicar uma força muito superior às amostras classificadas com 3 pontos. Os resultados da delaminação às oito webs adesivas para os substratos de cortiça e aglomerado de cortiça colados aos substratos de *PET* e *PVC* encontram-se na Tabela 9, estando indicados a cor verde apenas as classificações positivas para este estudo.

Tabela 9 - Resultados da delaminação para as oito webs.

	Substratos			
	Cortiça PET	Cortiça PVC	Aglomerado PET	Aglomerado PVC
Web 1	4	4	4	4
Web 2	1	1	1	1
Web 3	2	1	1	1
Web 4	2	1	1	1
Web 5	1	1	1	1
Web 6	1	1	2	4
Web 7	1	1	1	1
Web 8	3	1	1	1

Perante os resultados obtidos, foi possível concluir que apenas a **web 1** consegue promover a adesão entre as quatro combinações de substratos, pelo que ficou definido que seria a **web 1** a avançar para os desenvolvimentos seguintes. De seguida, foram testadas para estes mesmos substratos, diferentes formulações adesivas, para avaliar a influência deste parâmetro na adesão resultante, e para que posteriormente seja possível testar mais do que um sistema adesivo para outros tipos de substratos.

4.1.2 Estudo de adesão com recurso a formulações adesivas

Nesta fase de estudo, foram testadas 4 formulações diferentes. A **formulação O1** consiste na aplicação direta da dispersão adesiva de *BAYHYDROL UH 2606*. Analogamente, a **formulação O2** consiste na aplicação do adesivo *RU-43-019*. As formulações **F1** e **F2** consistem numa solução homogênea entre os materiais das formulações **O1** e **O2**, respetivamente, com uma adição de 10 % em massa de esferas de vidro.

As formulações foram aplicadas nos substratos de aglomerado e cortiça por uma barra de *Meyer*, curados numa estufa durante 60 min a 80 °C, de modo a promover a adesão entre os substratos. A adesão foi avaliada por delaminação após 4 dias e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da delaminação para as formulações líquidas.

	Substratos			
	Cortiça PET	Cortiça PVC	Aglomerado PET	Aglomerado PVC
F1	1	3	1	1
F2	1	1	1	1
O1	1	2	1	2
O2	1	1	2	1

Com este estudo verificou-se que as formulações utilizadas não representam sistemas promissores. Dado que anteriormente apenas a web 1 apresentou resultados satisfatórios, foi

realizado um estudo em que foi feita a combinação das 8 *webs* adesivas com as quatro formulações. Novamente, aplicaram-se as formulações nos substratos recorrendo a uma barra de *Meyer*, acrescentando após a aplicação da formulação uma das *webs* adesivas. Para garantir que as *webs* adesivas se iriam derreter completamente, as amostras foram colocadas na prensa pneumática nas mesmas condições de pressão e à temperatura respetiva de cada *web*, mantendo os 4 minutos de duração. O tempo de cura foi de 4 dias. A Tabela 11 apresenta os resultados da delaminação para as amostras testadas com os respetivos sistemas adesivos, comparando com os primeiros ensaios realizados das oito *webs* adesivas.

Analisando a Tabela 11, é possível concluir que os sistemas adesivos com uma capacidade de adesão superior para um maior número de combinações de substratos analisados, com potencial para sistema “universal” são a *web 1* e *web 1 + O2*, *web 1 + F1*, *web 1 + F2* e *web 5 + F1*.

Tabela 11 - Resultados da delaminação dos sistemas adesivos compostos pelas webs adesivas e formulações líquidas.

		Substratos			
		Cortiça + PET	Cortiça + PVC	Aglomerado + PET	Aglomerado + PVC
Web 1	Web 1	4	4	4	4
	Web 1 + F1	1	3	3	4
	Web 1 + F2	1	3	3	4
	Web 1 + O1	1	3	2	4
	Web 1 + O2	2	4	4	4
Web 2	Web 2	1	1	1	1
	Web 1 + F1	2	2	1	4
	Web 2 + F2	1	1	1	1
	Web 2 + O1	1	1	1	3
	Web 2 + O2	1	1	2	1
Web 3	Web 3	2	1	1	1
	Web 3 + F1	1	4	1	1
	Web 3 + F2	1	1	2	1
	Web 3 + O1	1	3	1	4
	Web 3 + O2	2	1	2	1
Web 4	Web 4	2	1	1	1
	Web 4 + F1	1	4	2	4
	Web 4 + F2	1	1	2	1
	Web 4 + O1	2	3	2	1
	Web 4 + O2	2	1	2	4
Web 5	Web 5	1	1	1	1
	Web 5 + F1	1	4	3	3
	Web 5 + F2	2	1	3	1
	Web 5 + O1	1	4	2	3
	Web 5 + O2	1	1	4	1
Web 6	Web 6	1	1	2	4
	Web 6 + F1	1	3	2	4
	Web 6 + F2	1	1	4	1
	Web 6 + O1	2	2	2	4
	Web 6 + O2	3	1	3	1
Web 7	Web 7	1	1	1	1
	Web 7 + F1	1	1	1	3
	Web 7 + F2	1	1	2	1
	Web 7 + O1	1	3	1	2
	Web 7 + O2	1	1	2	1
Web 8	Web 8	3	1	1	1
	Web 8 + F1	1	2	2	4
	Web 8 + F2	3	1	4	2
	Web 8 + O1	1	4	2	4
	Web 8 + O2	3	1	2	4

Com vista à avaliação da aplicabilidade dos sistemas adesivos a diferentes substratos, foi testado em seguida um novo substrato - malha de algodão com tratamento hidrofóbico, tendo-se criado quatro combinações de substratos, sendo elas algodão-cortiça, algodão-aglomerado, algodão-PET e algodão-PVC. À semelhança dos testes realizados às oito webs adesivas para os substratos de cortiça de aglomerado com PET e PVC, as amostras com a malha

de algodão também foram testadas para essas *webs*. Os resultados obtidos foram maioritariamente negativos, com a exceção da *web 1*, não sendo relevante a apresentação detalhada desses resultados.

Posto isto, para serem testadas e selecionadas as melhores formulações obtidas na Tabela 11 para as amostras com a malha de algodão, foram apenas testadas as combinações malha-*PET* e malha-cortiça. As formulações testadas foram a *web 1* + O2, *web 1* + F1 e *web 5* + F1. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos comparando com os resultados destas amostras com a *web 1*.

Tabela 12 - Resultados da delaminação dos melhores sistemas adesivos apurados para as amostras com malha de algodão.

	Substratos	
	Algodão PET	Algodão Cortiça
Web 1	4	3
Web 1 + O2	2	2
Web 1 + F1	1	1
Web 5 + F1	1	4

Observando os resultados da Tabela 12, nenhum deles é realmente satisfatório, eliminando-se de futuros estudos a combinação *web 1* + F1. Dado que, no geral, a combinação *web 5* + F1 possui um somatório de pontos inferior em relação à *web 1* + O2, optou-se por excluir dos restantes estudos essa combinação. Em suma, as combinações que neste momento continuarão em estudo são a *web 1* + O2 e a *web 1*.

De modo a testar diferentes substratos têxteis, para além da malha de algodão com tratamento hidrofóbico, foram testadas uma malha de 100 % algodão, sem qualquer tipo de tratamento, e uma malha com uma percentagem de 50 % poliéster e 50 % algodão. Estes substratos têxteis foram testados apenas para os sistemas adesivos *web 1* + O2 e *web 1* com os substratos PET, PVC, cortiça e aglomerado de cortiça. Uma vez que estas formulações apenas contêm a *web 1*, os ensaios foram realizados a uma temperatura de 80 °C, a 3 bar durante 4 min, sendo o tempo de cura de 2 dias. Os resultados dos ensaios para os substratos têxteis encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados da delaminação dos novos substratos têxteis.

	Substratos							
	100% Algodão Cortiça	100% Algodão Aglomerado	100% Algodão PET	100% Algodão PVC	Poliéster Cortiça	Poliéster Aglomerado	Poliéster PET	Poliéster PVC
Web 1	2	2	2	2	1	1	3	2
Web 1 + O2	2	4	4	1	4	4	2	2

Após a análise de todos os resultados obtidos até este ponto, é possível concluir que nenhum sistema adesivo tem a capacidade de colar todos as combinações de substratos em estudo de forma eficaz.

Na aplicação de adesivos para melhorar a sua adesão é comum submeter os substratos a tratamentos de superfície. Assim, os substratos foram sujeitos a uma preparação da superfície, que consistiu na aplicação de *isopropanol* nos substratos com um rolo, deixando expostos ao ar durante 60 min.^{[43], [44]} Foram testadas todas as combinações de substratos com os sistemas adesivos *web 1 + O2* e a *web 1*, sendo as condições de operação da prensa as mesmas que nos ensaios anteriores, e o tempo de cura de 2 dias. A Tabela 14 apresenta os resultados da delaminação para os substratos sujeitos a uma preparação de superfície com *isopropanol* comparando com os resultados sem tratamento de superfície.

Tabela 14 - Resultados da delaminação dos substratos sujeitos a preparação da superfície com isopropanol.

		Substratos															
		Cortica PET	Cortica PVC	Aglomerado PET	Aglomerado PVC	Algodão Cortica	Algodão Aglomerado	Algodão PET	Algodão PVC	100% Algodão Cortica	100% Algodão Aglomerado	100% Algodão PET	100% Algodão PVC	Poliester Cortica	Poliester Aglomerado	Poliester PET	Poliester PVC
Isopropanol	Web 1	4	4	4	4	3	1	4	3	2	2	2	2	1	1	3	2
	Web 1 + O2	2	4	4	4	2	1	2	1	2	4	4	1	4	4	2	2
	Web 1	2	4	1	1	2	2	3	4	1	3	4	2	1	1	3	2
	Web 1 + O2	2	4	4	4	4	4	4	1	4	4	4	1	3	3	3	1

Analisando a Tabela 14 conclui-se que, dos quatro sistemas adesivos apresentados, a **web 1 + O2** com a preparação de superfície de *isopropanol* é o melhor.

4.1.2.1 Estudo da aditivção de sistemas adesivos

Um aditivo frequentemente utilizado para a produção de adesivos é um agente plastificante, em que o agente plastificante utilizado foi o *PVA*.^{[38], [45]} A preparação deste agente plastificante consistiu em misturar 5 % de *PVA* em água desionizada e, com um pincel esta solução foi aplicada no substrato e adicionou-se a *web 1*. Também foi testado o agente plastificante com a formulação líquida *O2*, sendo que da solução preparada de *PVA* foram adicionados 10% (m/m) à formulação de *O2*. Após a preparação desta solução, com um pincel aplicou-se no substrato e adicionou-se a *web 1*. Estes sistemas adesivos foram testados para todas as combinações de substratos e, mais uma vez, as condições de operação da prensa são as mesmas que as utilizadas nos ensaios anteriores para a *web 1*.

Outros adesivos testados foram *PU-EVA* e *EVA*, tendo estes sido aplicados diretamente nos substratos com o auxílio de um pincel. Após a aplicação destes adesivos líquidos, os substratos foram submetidos a pressão e temperatura na prensa e também foram testados estes adesivos com a aplicação da *web 1*.

Adicionalmente, foi testado um sistema adesivo composto por ácido bórico e *Emultex* 518. Para preparar este sistema adesivo foi necessário dissolver 1 % de ácido bórico em água quente (temperatura entre 70 e 80 °C) e posteriormente adicionar a solução preparada ao *Emultex* 518 numa razão de massa de 20:80. Este sistema adesivo foi aplicado nos substratos com um pincel e foi testado com e sem a aplicação de pressão e temperatura na prensa pneumática.

A Tabela 15 apresenta os resultados da delaminação de todos os substratos testados para os sistemas adesivos testados com *PVA*, *PU-EVA*, *EVA* e ácido bórico com *Emultex* 518, sendo que a delaminação foi realizada após um tempo de cura de três dias.

Tabela 15 - Resultados da delaminação para os sistemas adesivos com PVA, PU-EVA, EVA e ácido bórico com Emultex 518.

		Substratos															
		Cortíça PET	Cortíça PVC	Aglomerado PET	Aglomerado PVC	Algodão Cortíça	Algodão Aglomerado	Algodão PET	Algodão PVC	100% Algodão Cortíça	100% Algodão Aglomerado	100% Algodão PET	100% Algodão PVC	Poliéster Cortíça	Poliéster Aglomerado	Poliéster PET	Poliéster PVC
Web 1	PVA	2	4	2	4	3	4	4	2	3	3	3	2	3	3	3	3
Web 1	O2 + PVA	2	4	2	4	2	4	2	1	3	4	2	1	2	4	3	2
	PU-EVA	2	4	1	4	1	2	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1
	EVA	2	4	2	4	2	3	1	2	1	4	1	1	2	2	1	1
Web 1	PU-EVA	2	3	2	4	2	4	3	3	1	3	3	1	3	4	4	4
Web 1	EVA	2	3	3	4	1	4	4	4	2	4	2	2	2	4	3	3
sem Prensa	Ácido bórico	1	1	1	1	2	3	1	1	2	2	1	1	2	2	1	1
com Prensa	<i>Emultex</i> 518	1	1	1	1	3	4	3	1	4	3	2	1	3	3	1	1

Analisando a Tabela 15 levantou-se a questão se seria ou não relevante testar apenas a solução de *PVA* sem a adição da web 1, do mesmo modo que se realizou para os sistemas adesivos com *EVA* e *PU-EVA*. Assim foram selecionadas as amostras com substratos de poliéster, uma vez que todas apresentam um resultado positivo no teste de delaminação. A Tabela 16 apresenta o resultado da delaminação para a aplicação do sistema adesivo de *PVA* comparando com o sistema adesivo de *PVA* + web 1.

Tabela 16 - Resultados da delaminação para os sistemas adesivos de PVA com e sem web 1 para as amostras com substratos de poliéster.

		Substratos			
		Poliéster Cortíça	Poliéster Aglomerado	Poliéster PET	Poliéster PVC
PVA + web 1		3	3	3	3
PVA		2	3	1	1

Visto que a utilização apenas da solução de *PVA* como sistema adesivo não é satisfatória para as amostras com poliéster, este sistema adesivo não foi testado para os outros substratos. Assim foi possível concluir que a adesão aos substratos ocorre pela ação da web 1 e não pela solução de *PVA*.

De forma a comparar todos os resultados obtidos para os sistemas adesivos finais, a Tabela 17 apresenta uma compilação da performance de todos os sistemas adesivos estudados.

Tabela 17 - Resultados da delaminação para os sistemas adesivos finais.

		Substratos															
		Cortíça PET	Cortíça PVC	Agglomerado PET	Agglomerado PVC	Algodão Cortíça	Algodão Agglomerado	Algodão PET	Algodão PVC	100% Algodão Cortíça	100% Algodão Agglomerado	100% Algodão PET	100% Algodão PVC	Poliéster Cortíça	Poliéster Agglomerado	Poliéster PET	Poliéster PVC
Isopropanol	Web 1	4	4	4	4	3	1	4	3	2	2	2	2	1	1	3	2
	Web 1 + O2	2	4	4	4	2	1	2	1	2	4	4	1	4	4	2	2
	Web 1	2	4	1	1	2	2	3	4	1	3	4	2	1	1	3	2
	Web 1 + O2	2	4	4	4	4	4	4	1	4	4	4	1	3	3	3	1
	Web 1	PVA	2	4	2	4	3	4	4	2	3	3	3	2	3	3	3
	Web 1	O2 + PVA	2	4	2	4	2	4	2	1	3	4	2	1	4	3	2
		PU-EVA	2	4	1	4	1	2	1	1	1	1	2	1	2	1	1
		EVA	2	4	2	4	2	3	1	2	1	4	1	1	2	1	1
	Web 1	PU-EVA	2	3	2	4	2	4	3	3	1	3	3	1	3	4	4
	Web 1	EVA	2	3	3	4	1	4	4	2	4	2	2	2	4	3	3
sem Prensa		Ácido bórico	1	1	1	1	2	3	1	1	2	2	1	1	2	2	1
com Prensa		Emultex 518	1	1	1	1	3	4	3	1	4	3	2	1	3	3	1

Numa primeira análise, é possível retirar elações quanto aos melhores e aos piores sistemas adesivos, assim como aos substratos mais difíceis de colar. Para facilitar a interpretação dos resultados finais para estes sistemas adesivos, a Tabela 18 apresenta o somatório dos pontos atribuídos a cada sistema adesivo, em que as células da tabela que se encontram a cor verde indicam os quatro melhores resultados.

Tabela 18 - Somatório dos pontos atribuídos aos resultados da delaminação.

Isopropanol	Web 1	42
	Web 1 + O2	43
	Web 1	36
	Web 1 + O2	50
Web 1	PVA	48
Web 1	O2 + PVA	42
	PU-EVA	26
	EVA	33
	Web 1	PU-EVA
Web 1	EVA	47
sem Prensa	Ácido bórico	23
com Prensa	Emultex 518	33

A Tabela 18 permite facilmente concluir que os sistemas adesivos compostos por ácido bórico e *Emultex 518*, *PU-EVA* e *EVA* são os mais fracos. Por outro lado, os que merecem maior destaque são *web 1 + O2* com isopropanol para a preparação do substrato, *web 1 + PVA*, *PU - EVA + web 1* e *EVA + web 1*.

4.2 Determinação da adesão dos sistemas adesivos, segundo a norma ISO 2411:00

Como anteriormente referido, a delaminação é um método expedito bastante útil para a seleção dos melhores sistemas adesivos em estudo, contudo, apesar de ter sido realizada sempre pelo mesmo operador e nas mesmas condições, não supera o facto de ser uma avaliação qualitativa com pouco rigor.

Uma vez que os melhores sistemas adesivos já foram apurados (*web 1 + O2* com isopropanol para a preparação do substrato, *web 1 + PVA*, *PU-EVA + web 1* e *EVA + web 1*),

foram produzidas sete réplicas de cada amostra para cada sistema adesivo, de forma a testar a repetibilidade das amostras. Os substratos foram cortados com as dimensões 10 cm x 5 cm e 15 cm x 5 cm, de modo a que cada amostra tenha os dois substratos com tamanho diferente, para que seja possível agarrar pelo substrato com maior comprimento na realização do teste. Todas as amostras tiveram um tempo de cura de sete dias.

Das sete réplicas produzidas de cada amostra para cada sistema adesivo, duas dessas réplicas foram submetidas a um teste de resistência à humidade. As amostras foram coladas numa atmosfera húmida de um banho termostático a 60 °C, com uma rotação de 20 rpm durante 60 min. Este teste tem por base o objetivo da norma americana ASTM 2247:02 - “*Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity.*” - sendo que o teste realizado foi apenas uma adaptação da norma.^[46]

Tanto as amostras que estiveram expostas a uma atmosfera húmida como as que não estiveram, foram testadas no *Hounsfield Test Equipment 0722 Model H5KS*, de acordo com a norma *ISO 2411:00*. Os ensaios foram realizados a uma velocidade constante de 500 mm min⁻¹, em que a célula de carga possui um limite de 100 N.

Inicialmente estava previsto a realização de ensaios mecânicos a pelo menos duas amostras para cada sistema adesivo com e sem exposição ao ambiente húmido do banho termostático. Devido à elevada taxa de ocupação do equipamento não foi de todo possível testar todas as amostras, tendo sido realizada uma seleção com o decorrer dos resultados dos ensaios.

Durante a preparação das amostras para o ensaio verificou-se que todas as amostras compostas pelos substratos de aglomerado de cortiça não eram viáveis para teste, uma vez que os dois substratos que compõe a amostra estavam muito bem colados e a delaminação resultava na quebra do aglomerado. Assim, todas as restantes amostras que não estiveram sujeitas à atmosfera húmida foram testadas. Para as amostras expostas à humidade, foi necessário reduzir o número de amostras a testar, pelo que apenas foram testadas as amostras dos sistemas adesivos **PU-EVA + web 1** e **EVA + web 1**.

Os resultados obtidos para o teste à adesão dos sistemas adesivos encontram-se compilados na Tabela 19 para as amostras que não foram expostas à humidade e na Tabela 20 para as amostras expostas à humidade. Como se pode observar nas tabelas, existem amostras para as quais o equipamento não devolveu resultado, o que pode estar relacionado com a deteção de deslizamento ou quebra da amostra, o que tornou o ensaio inválido. Os valores da amostra poliéster-*PET* do sistema adesivo *PVA + web 1* encontram-se realçados a cor vermelha, uma vez que o limite da célula de carga é 100 N e os valores medidos foram superiores, estando acima do limite de deteção do equipamento, e não sendo também considerados válidos. As amostras com a descrição “Delaminação fácil” nos resultados, dizem respeito a amostras que não foram

testadas, uma vez que o sistema adesivo não foi eficiente na colagem dos dois substratos e estes separavam-se facilmente, logo durante a preparação da amostra para testar.

Adicionalmente, é possível observar na Tabela 19 e na Tabela 20 que existem algumas amostras que se destacam das restantes pela força necessária para descolar os substratos, em que a força máxima aplicada ultrapassa os 80 N. Para estes resultados as formulações que mais se destacam são a **PU-EVA + web 1** e **EVA + web 1**.

Tabela 19 - Resultados dos ensaios mecânicos para o teste à adesão dos sistemas adesivos que não foram expostos à humidade do banho termostático.

			Minimum N/50mm	Maximum N/50mm	Mid-Point N/50mm
	Substrato 1	Substrato 2			
PU-EVA + Web 1	Cortiça	PET	44,6	61,1	52,9
	Cortiça	PVC	46,5	53	49,76
	Malha algodão	Cortiça	34,43	52,9	43,65
	Malha algodão	PET	38,55	60,6	49,58
	Malha algodão	PVC	88,4	100,1	94,3
	100 % Algodão	Cortiça	28,73	44,78	36,75
	100 % Algodão	PET	32,93	51,5	42,19
	100 % Algodão	PVC	27,65	46,95	37,3
	Poliéster	Cortiça	33,1	40,75	36,93
	Poliéster	PET	37,05	47,5	42,28
	Poliéster	PVC	67,1	96	81,6
EVA + Web 1	Cortiça	PET	-	-	-
	Cortiça	PVC	68,3	76,8	72,6
	Malha algodão	Cortiça	37,43	49,65	43,54
	Malha algodão	PET	51,2	71,7	61,5
	Malha algodão	PVC	70,7	94,8	82,8
	100 % Algodão	Cortiça	24,83	38,03	31,43
	100 % Algodão	PET	36,08	53,6	44,81
	100 % Algodão	PVC	52,6	89,2	70,9
	Poliéster	Cortiça	36	47,25	41,63
	Poliéster	PET	42,15	51	46,58
	Poliéster	PVC	79	96,1	87,6
Isopropanol + O2 + Web 1	Cortiça	PET	-	-	-
	Cortiça	PVC	-	45,9	22,95
	Malha algodão	Cortiça	42	61	51,5
	Malha algodão	PET	7,13	11,6	9,36
	Malha algodão	PVC	4,63	7,69	6,16
	100 % Algodão	Cortiça	41,1	58,6	49,84
	100 % Algodão	PET	9,42	14,82	12,12
	100 % Algodão	PVC	7,78	13,88	10,83
	Poliéster	Cortiça	36,23	47,4	41,81
	Poliéster	PET	16	31,72	23,86
	Poliéster	PVC	15,4	25,92	20,66
PVA + Web 1	Cortiça	PET	24,2	38,35	31,28
	Cortiça	PVC	35,75	46	40,88
	Malha algodão	Cortiça	49,44	78,8	64,1
	Malha algodão	PET	20,95	33,25	27,1
	Malha algodão	PVC	36,9	61,2	49,05
	100 % Algodão	Cortiça	37,65	43,95	40,8
	100 % Algodão	PET	40,65	64,8	52,7
	100 % Algodão	PVC	23,8	35,32	29,56
	Poliéster	Cortiça	29,4	39,85	34,63
	Poliéster	PET	175,1	252,8	213,9
	Poliéster	PVC	54,5	71,5	63

Tabela 20 - Resultados dos ensaios mecânicos para o teste à adesão dos sistemas adesivos que foram expostos à humidade do banho termostático

		Minimum N/50mm	Maximum N/50mm	Mid-Point N/50mm
Substrato 1 Substrato 2				
PU-EVA + Web 1	Cortiça PET	49,58	66,3	57,9
	Cortiça PVC	-	-	-
	Malha algodão Cortiça	34,95	55,7	45,3
	Malha algodão PET	15,15	23,6	19,38
	Malha algodão PVC	85,6	102	93,8
	100 % Algodão Cortiça	37,28	53,8	45,53
	100 % Algodão PET	22,48	34,48	28,48
	100 % Algodão PVC	72,3	98,6	85,5
	Poliéster Cortiça	39,83	48,68	44,25
	Poliéster PET	5,29	7,93	6,61
	Poliéster PVC	43,95	70,4	57,2
EVA + Web 1	Cortiça PET	46,88	67,7	57,3
	Cortiça PVC	58,7	75,9	67,3
	Malha algodão Cortiça	Delaminação fácil		
	Malha algodão PET	Delaminação fácil		
	Malha algodão PVC	28,68	39,76	34,22
	100 % Algodão Cortiça	35,48	57,8	46,65
	100 % Algodão PET	Delaminação fácil		
	100 % Algodão PVC	41,18	54,4	47,78
	Poliéster Cortiça	28,92	34,68	31,8
	Poliéster PET	-	-	-
	Poliéster PVC	19,8	27,52	23,66

Comparando os resultados das amostras com **PU-EVA + web 1** e as de **EVA + web 1** com as amostras que estiveram sujeitas à humidade do banho termostático, encontram-se dois cenários distintos. Por um lado, verifica-se que os sistemas adesivos das amostras **EVA + web 1**, quando sujeitas à humidade, perdem propriedades adesivas. Por outro lado, para as amostras de **PU-EVA + web 1** não foi possível encontrar uma tendência linear, isto porque para algumas amostras a diferença da força aplicada não é significativa e para outras amostras a força aplicada aumenta e diminui, comparando os valores entre as amostras que estiveram em ambiente húmido e as que não estiveram.

Com base nestes resultados verifica-se que, os melhores sistemas adesivos são **PU - EVA + web 1** e as de **EVA + web 1**, sendo que os sistemas adesivos de **PU-EVA** apresentam um melhor comportamento quanto à sua resistência em ambientes expostos à humidade. No Anexo 1 encontram-se as imagens das amostras produzidas com os diferentes substratos para o sistema adesivo de **PU-EVA + web 1**.

4.3 Ângulos de Contacto e Energia Livre de Superfície

Quando se trata de estudos relacionados com a adesão, a tensão superficial e a energia livre de superfície dos substratos e do agente molhante podem ser fatores determinantes. Assim, para otimizar a adesão entre os substratos e os sistemas adesivos foram determinadas

as tensões superficiais dos líquidos de referência e, posteriormente, obtida a energia livre de superfície.

Uma vez que este estudo foi realizado numa fase inicial do projeto, os substratos que estavam incorporados no estudo eram a cortiça, o aglomerado, o PET, o PVC e a malha de algodão com tratamento hidrofóbico. Conhecidos os substratos, foram determinados os ângulos de contacto para os três líquidos de referência (água destilada, etilenoglicol e diiodometano), em que, sempre que possível, no mínimo foram obtidos três ângulos de contacto concordantes. Para o cálculo da energia livre de superfície, foram utilizados os valores médios dos ângulos de contacto.

A Figura 8 representa os valores dos ângulos de contacto médios obtidos para cada substrato, assim como o desvio padrão dos mesmos quando aplicado. Com os valores apresentados na Figura 8, calculou-se a energia livre de superfície para cada substrato. Os valores da energia livre de superfície calculados pelo programa incorporado no tensiómetro encontram-se na Tabela 21, assim como as componentes polar (γ_p) e dispersiva (γ_d) da energia livre de superfície que compõe a energia livre de superfície total (γ_{tot}). $\gamma_{literatura}$ são os resultados da energia livre de superfície para os substratos obtidos da literatura, em que o único resultado concordante é a energia livre de superfície da cortiça. Os valores de ângulos de contacto utilizados para o cálculo dos ângulos de contacto médios e os valores de desvio padrão encontram-se no Anexo 2.

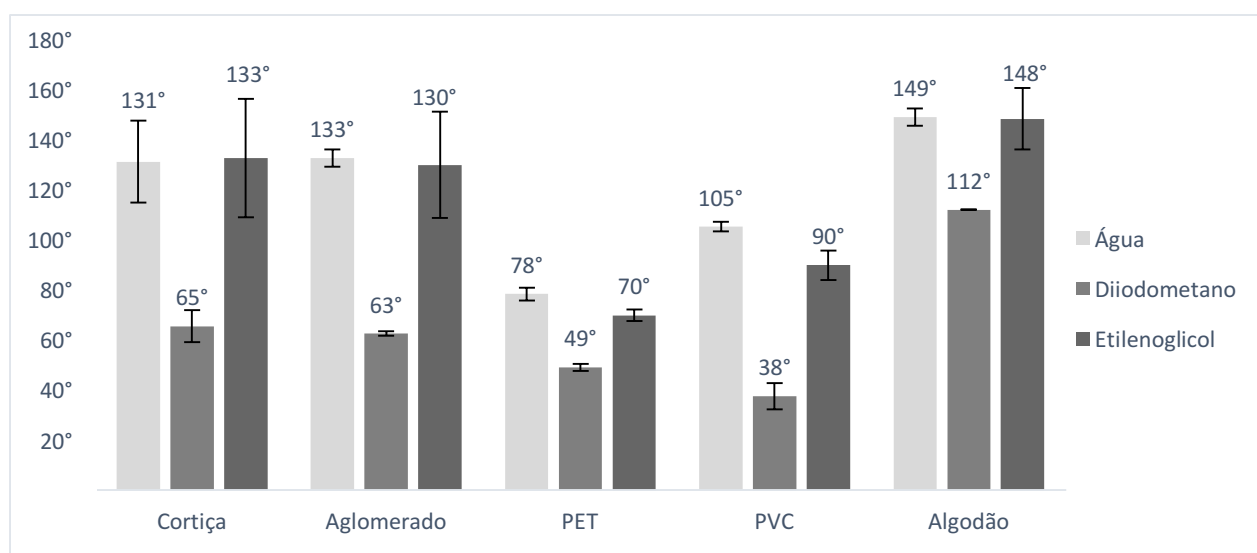


Figura 8 - Ângulos de contacto médios dos três líquidos de referência para os substratos cortiça, aglomerado, PET, PVC e algodão com o respetivo desvio padrão.

Tabela 21 - Resultados da energia livre de superfície total e das suas componentes dispersiva e polar

	$\gamma_d/ \text{mN.m}^{-1}$	$\gamma_p/ \text{mN.m}^{-1}$	$\gamma_{tot}/ \text{mN.m}^{-1}$	$\gamma_{literatura}/ \text{mN.m}^{-1}$
Cortiça	21,4	4,0	25,4	25,0 ^[47]
Aglomerado	23,2	4,7	27,9	10,9 ^[48]
PET	31,2	3,8	35,0	44,6 ^[49]
PVC	37,3	0,5	37,8	41,5 ^[49]
Malha	4,2	0,8	5,1	-

Analisando a Figura 8, verifica-se que de todos os substratos apenas o PET é um substrato com caráter mais hidrofílico, já que o seu ângulo de contacto médio com água é inferior a 90°. Os restantes substratos aparentam um caráter hidrofóbico.

Da literatura é conhecido que a adesão de um material sobre um outro é tanto melhor quanto maior for a energia livre de superfície envolvida.^[50] Assim, com base nos resultados obtidos, verifica-se que para materiais com valores de energia livre de superfície maiores, a sua capacidade de se deixarem molhar (molhabilidade) será maior. Os resultados da energia livre de superfície da Tabela 21 seguem esse princípio. Como se pode observar na Tabela 21, o substrato que possui uma energia livre de superfície menor é a malha de algodão com um valor de 5 m Nm⁻¹, o que significa que este substrato tem menor molhabilidade. Pela análise da Tabela 21, os substratos PET e PVC são os que apresentam maior molhabilidade. Os valores da energia livre de superfície para estes dois substratos comparados entre si não correspondem aos valores dos ângulos de contacto médios apresentados na Figura 8, uma vez que todos os valores dos ângulos do PET são inferiores a 90°, enquanto que o PVC possui dois deles superiores ou iguais a 90°. Este facto implicaria que o valor da energia livre de superfície do PET fosse superior ao do PVC, o que não se verifica. Este resultado pode ser um reflexo do erro associado às mediações realizadas dos ângulos de contacto.

Estes resultados permitiram retirar algumas relações importantes que se revelaram úteis no decorrer do projeto em estudo. A principal relação retirada é que sendo na sua maioria os substratos hidrofóbicos, implica que os sistemas adesivos de base aquosa apresentem grande dificuldade para colar os substratos, o que se verificou logo nos primeiros ensaios realizados apenas com formulações líquidas. Assim, com base nesta premissa, no sistema adesivo do “tipo universal” para estes substratos deve passar pelo estudo de sistemas adesivos que não sejam exclusivamente à base de água, tendo resultado a utilização recorrente das *webs* adesivas ao longo dos estudos realizados.

Por outro lado, este critério de adesão não é suficiente para explicar como se mantêm unidos os materiais. Existem outras teorias que explicam outros fenómenos que estão associados à adesão dos materiais, já que a adesão não se define exclusivamente pela facilidade

ou dificuldade que uma junta adesiva tem em se separar, sendo que essas teorias também teriam de ser alvo de estudo.

4.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de TGA realizados permitiram aferir quanto à estabilidade térmica das amostras e dos substratos testados, nomeadamente as perdas de massa com o aumento da temperatura, especificamente a primeira zona de perda de massa. As análises de termogravimetria foram efetuadas apenas para algumas das amostras que apresentaram melhores resultados nos ensaios mecânicos e para os respetivos substratos base que constituem essas amostras. As amostras e os substratos analisados encontram-se na Tabela 22, assim como os principais resultados retirados da análise termogravimétrica.

Tabela 22 - Principais resultados dos ensaios de TGA às amostras e substratos selecionados.

Nº amostra	Amostra			1ª Fase de Degradação			Massa Residual
	Sistema Adesivo	Substrato 1	Substrato 2	T _{onset} início degradação	T _{onset} fim degradação	Δ Massa	
1	Cortiça			56 °C	141 °C	3,9%	1,4%
2	Poliéster			429 °C	479 °C	78,4%	0,9%
3	Algodão Hidrof.			335 °C	391 °C	23,2%	1,1%
4	100 % Algodão			367 °C	396 °C	70,8%	0,7%
5	PVC			284 °C	326 °C	63,3%	0,5%
6	PU-EVA + web 1	Poliéster	PVC	290 °C	333 °C	55,1%	0%
7	PU-EVA + web 1	Algodão Hidrof.	PVC	289 °C	334 °C	51,9%	0%
8	EVA + web 1	Poliéster	PVC	288 °C	331 °C	53,1%	0%
9	EVA + web 1	Algodão Hidrof.	PVC	292 °C	336 °C	53,9%	0,2%
10	PU-EVA + web 1 + H ₂ O	100 % Algodão	PVC	290 °C	333 °C	60,7%	0,4%
11	PU-EVA + web 1 + H ₂ O	Algodão Hidrof.	PVC	288 °C	336 °C	53,1%	0,4%
12	EVA + web 1 + H ₂ O	Cortiça	PVC	129 °C	286 °C	1,2%	2,1%

Analisando os resultados apresentados na Tabela 22, verifica-se que todas as amostras testadas, amostras 6 a 12, apresentaram uma estabilidade térmica acima de 280 °C (temperatura de *onset* de início de degradação), com a exceção da amostra 12 que é composta por cortiça e PVC (T_{onset} de início de degradação = 129 °C). Este facto sugere que esta pequena perda de massa na primeira fase de degradação se deve à presença de água, uma vez que esta amostra (amostra 12) esteve sujeita a atmosfera de humidade do banho termostático, pelo que a sua secagem prévia ao ensaio de TGA poderá não ter sido suficiente.

Comparando a estabilidade térmica da amostra 12 com a estabilidade térmica dos substratos cortiça e PVC que dela fazem parte, o valor da temperatura *onset* obtida da amostra (T_{onset} de início de degradação = 129 °C) estão compreendidas entre as temperaturas *onset* dos substratos, (Cortiça - T_{onset} de início de degradação = 56 °C) e (PVC - T_{onset} de início de degradação = 284 °C), respetivamente. Este perfil térmico é visível na sobreposição apresentada na Figura 9. A Figura 10 e a Figura 12 apresentam os resultados dos ensaios de TGA realizados aos substratos que fazem parte das amostras e as amostras testadas, respetivamente.

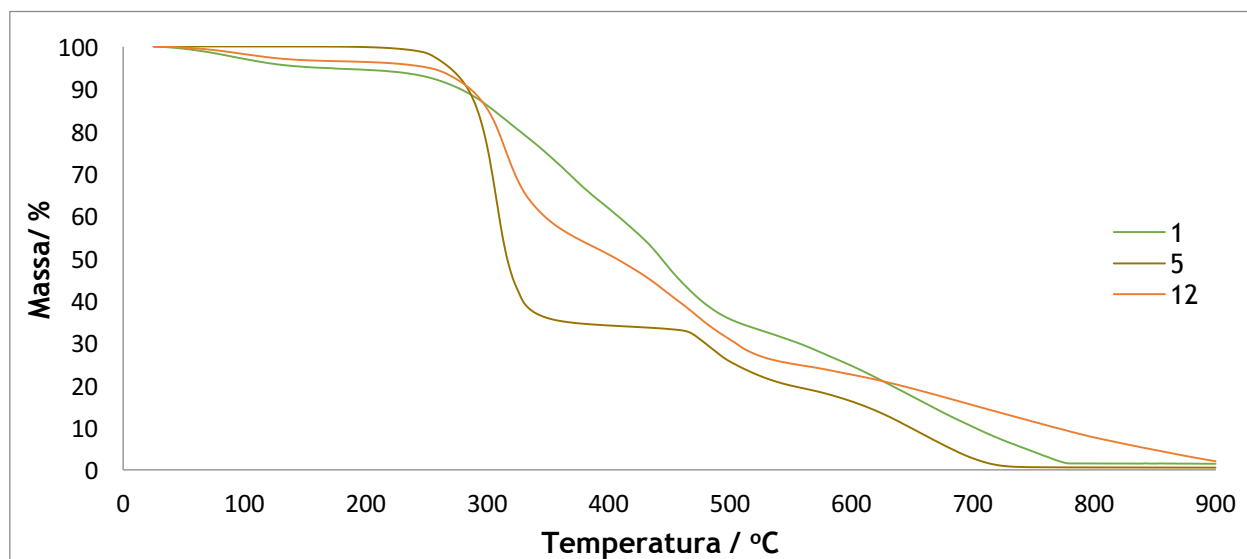


Figura 9 - Resultados dos ensaios de TGA para a amostra 12 e os respectivos substratos: cortiça (1) e PVC (5).

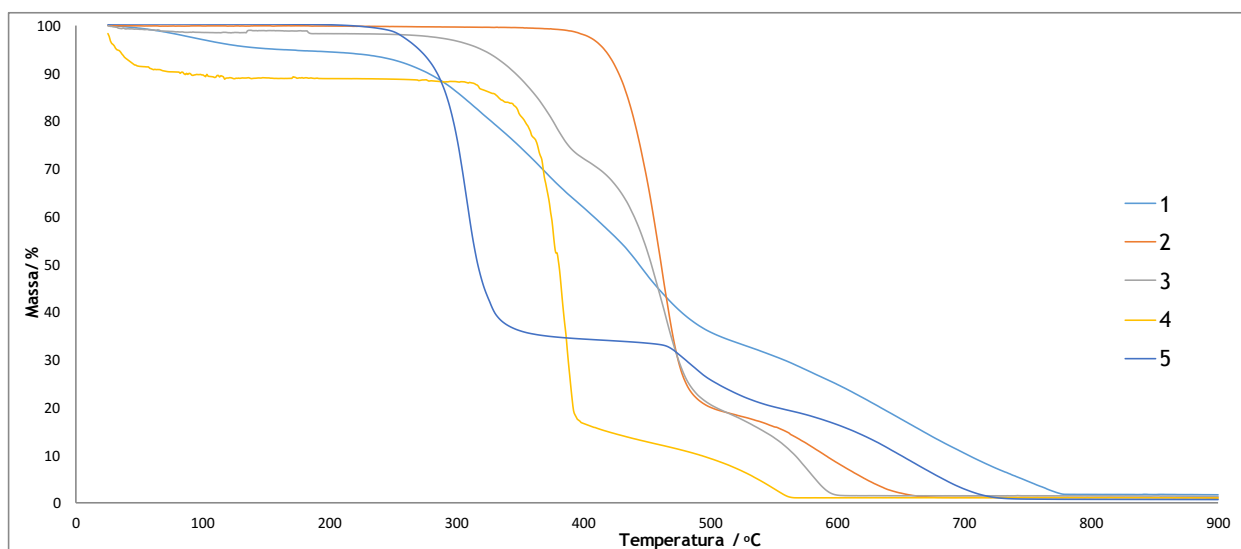


Figura 10 - Resultados dos ensaios de TGA aos substratos que fazem parte da constituição das amostras testadas.

Na Figura 10 é possível observar as principais diferenças da estabilidade térmica entre os substratos que compõem as amostras, em que o substrato que se degrada a uma temperatura inferior é a cortiça (T_{onset} início de degradação = 56 °C) e o que apresenta uma perda de massa a uma temperatura superior é o poliéster (T_{onset} início de degradação = 429 °C). Adicionalmente, verifica-se que os substratos, à exceção a amostra 2 (poliéster) que apresenta uma degradação bifásica (1ª zona de degradação: [429 - 479] °C e 2ª zona de degradação: [500 - 650] °C), todos os outros substratos apresentam uma degradação em três fases.

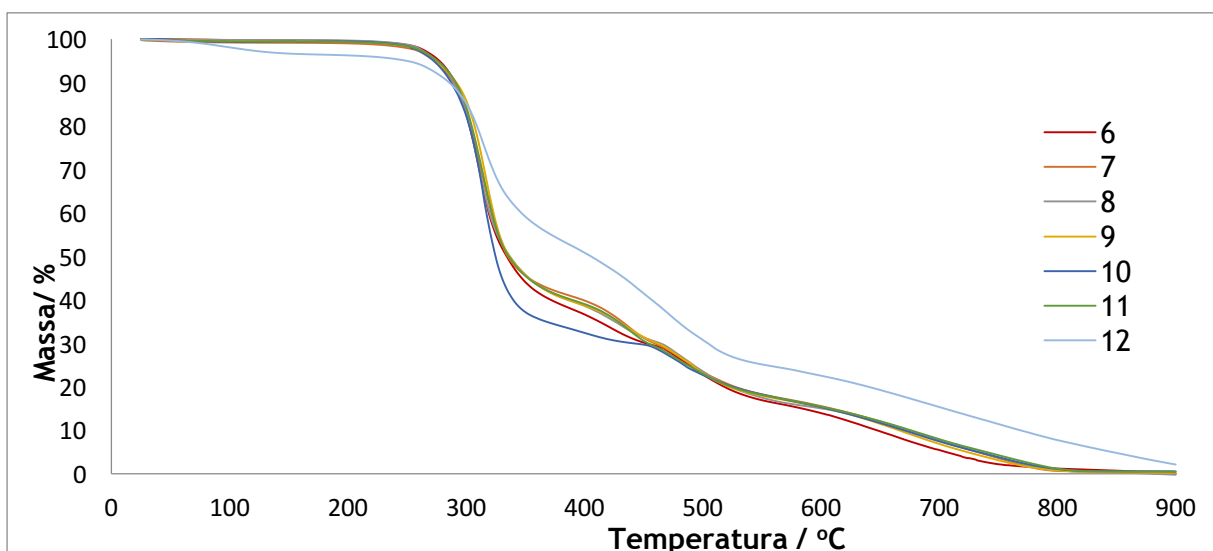


Figura 12 - Resultados dos ensaios de TGA às amostras 6 a 12.

A Figura 12 sugere que as amostras testadas, no geral, têm uma perda de massa para temperaturas muito semelhantes, com a exceção da amostra 12. O mesmo comportamento se verifica para a percentagem de massa residual (resíduo a 900 °C). Dado que a amostra 7 apresentou um bom desempenho mecânico, foi avaliada a sua estabilidade térmica, e a comparação com os seus substratos base encontra-se na Figura 11. Esta representação permitiu verificar que o sistema adesivo proposto não altera a estabilidade térmica dos substratos isoladamente, uma vez que a temperatura de *onset* de início de degradação para a amostra 7, e respetivos substratos (algodão com tratamento hidrofóbico e PVC) é de 289 °C, 335 °C e 284 °C, respetivamente.

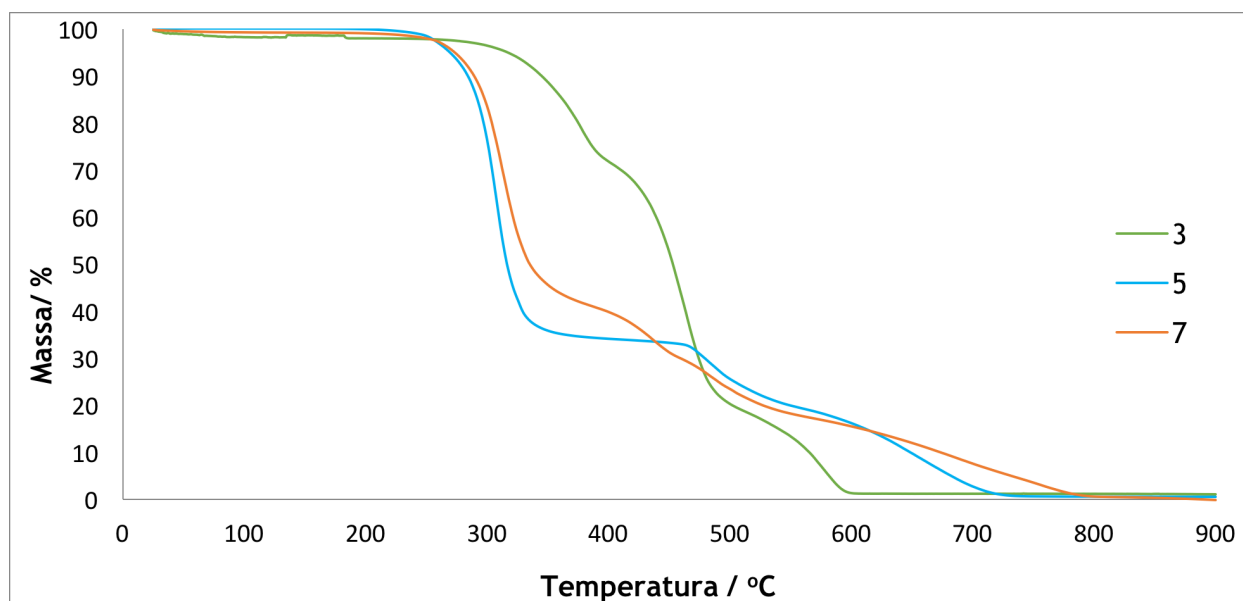


Figura 11 - Resultados dos ensaios de TGA para a amostra 7 e os respetivos substratos: algodão com tratamento hidrofóbico (3) e PVC (5).

4.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR-ATR)

Para caracterizar quimicamente os substratos e as *webs* adesivas utilizadas, estes foram analisados recorrendo à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) acoplado com um acessório de refletância total atenuada (ATR).

Uma vez que as fichas técnicas da placa com folha de cortiça e do aglomerado de cortiça não era conhecida, também foram realizados ensaios de FTIR para um granulado de cortiça e para uma rolha de cortiça natural, para posterior comparação com os substratos de cortiça utilizados. Os espectros obtidos para estes quatro substratos de cortiça encontram-se na Figura 13, assim como as suas principais bandas características.

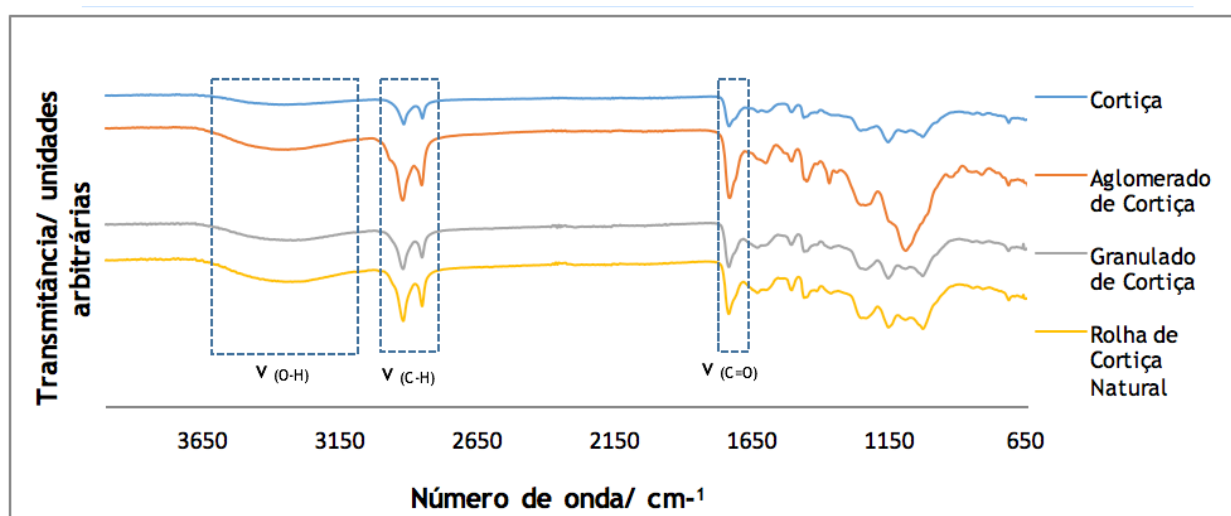


Figura 13 -Espectro de FTIR para os substratos de cortiça.

Analisando a Figura 13 são visíveis as semelhanças dos espectros da placa com folha de cortiça com o granulado e com a rolha de cortiça natural. Estes resultados sugerem que a cortiça utilizada nas amostras é quimicamente semelhante à cortiça natural. Segundo a literatura,^[51] as principais bandas características detetadas neste substrato apresentam valores idênticos aos encontrados na cortiça natural, tais como:

- Banda larga a 3414 cm^{-1} referente à vibração de alongamento da ligação OH dos diferentes componentes;
- Dois picos na região de alongamento da ligação C-H ($2929 - 2849\text{ cm}^{-1}$), maioritariamente da suberina e lenhina, hidratos de carbono e, em menor quantidade, extratáveis;
- Banda forte de alongamento da ligação C=O a 1744 cm^{-1} das ligações dos grupos éster da suberina;
- Região de vibração ligações aromáticas ($1600 - 1500\text{ cm}^{-1}$) correspondente à lenhina, suberina, taninos e outros extratáveis;
- Pico a 1515 cm^{-1} da lenhina;

- Transmitância a 1265 e 1164 cm^{-1} correspondente à vibração de alongamento dos grupos C=O da suberina, polissacarídeos e lenhina.

No caso do aglomerado, este apresenta algumas bandas que correspondem aos mesmos grupos funcionais das restantes cortiças. Contudo o seu espectro apresenta algumas diferenças, sendo o espectro mais diferente de todas as cortiças apresentadas. As diferenças encontradas podem ser devidas aos agentes aglomerantes utilizados, contudo este estudo não permite aferir informação mais detalhada.

A Figura 14 apresenta os resultados da análise do *FTIR-ATR* de todos os substratos que foram alvo de estudo neste projeto, assim como a Figura 15 apresenta os resultados para a análise das *webs* adesivas.

Os resultados da Figura 14 não são tão relevantes para a caracterização dos substratos em si, mas são importantes para comparação das amostras finais com os melhores sistemas adesivos, para comparar com a respetiva *web* utilizada e os substratos originais.

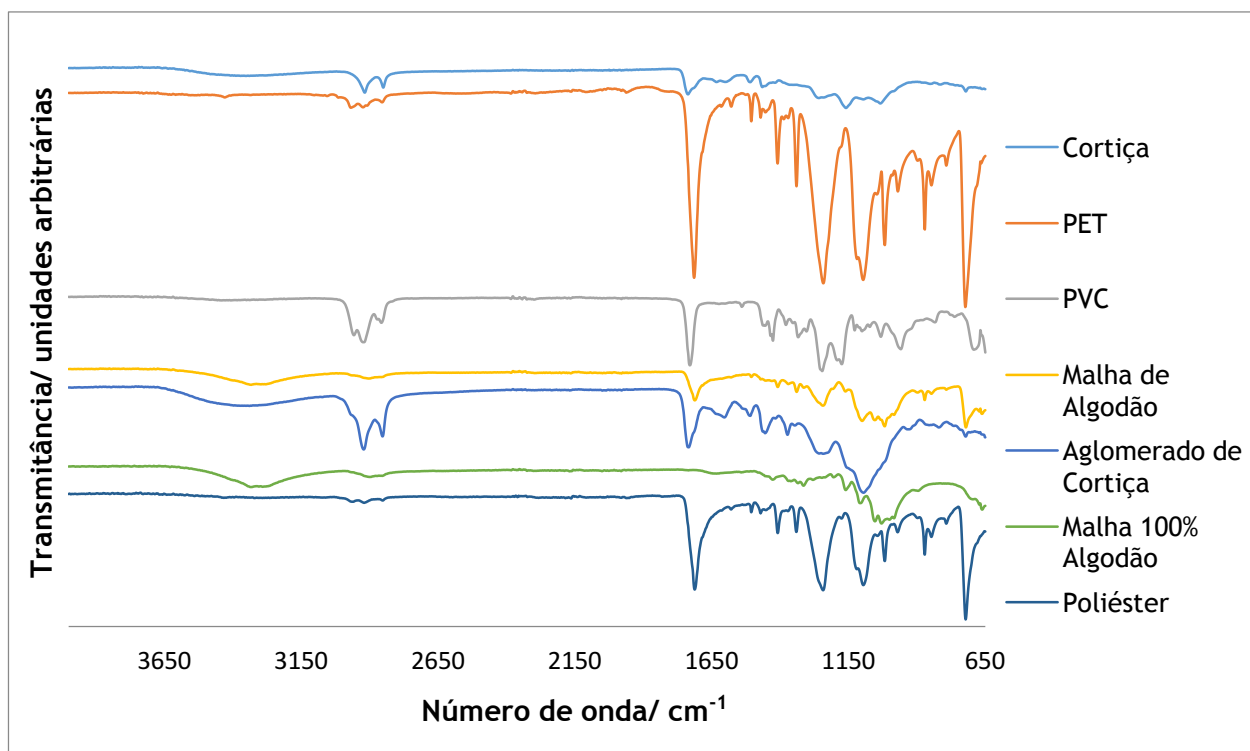


Figura 14 - Espectro de FTIR dos substratos testados

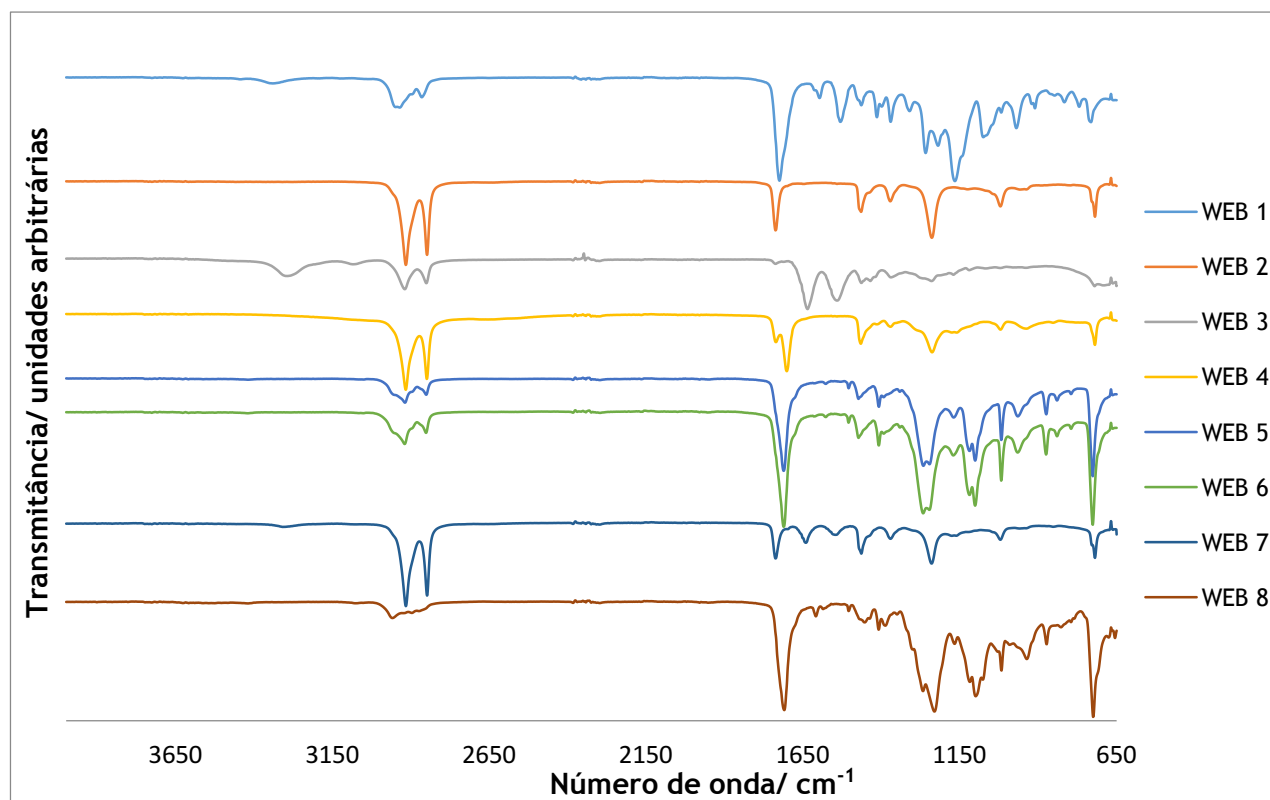


Figura 15 - Espectro de FTIR das webs adesivas testadas.

Analisando a Figura 15 são visíveis as semelhanças encontradas nos espectros para algumas das *webs*, o que veio confirmar a tipologia e semelhança de *webs* descrita na ficha técnica. Recordando a Tabela 5, é possível constatar que existem *webs* adesivas com o mesmo tipo de material. É o caso das *webs* 4 e 7 e das *webs* 5, 6 e 8. Para as *webs* 4 e 7, os resultados sugerem que as duas *webs* possuem as mesmas bandas características - deformação angular CH_3 a 1167 cm^{-1} , deformação angular assimétrica no plano CH_2 a 720 cm^{-1} e deformação axial C-H a 2900 cm^{-1} .^[52] No caso das *webs* 5, 6 e 8, para as *webs* 5 e 6 numa primeira análise, observa-se que os espectros quase se sobrepõem, uma vez que as bandas apresentadas são idênticas - grupo funcional OH a 3400 cm^{-1} e vibrações de alongamento simétrico das ligações C-H entre $3000 - 2850\text{ cm}^{-1}$ e vibrações de alongamento das ligações C-O entre $1150 - 1090\text{ cm}^{-1}$.^[53] No entanto, no caso da *web* 8 tal não se verifica, apesar das bandas características serem as mesmas das apresentadas anteriormente, o seu formato não é semelhante. Apesar de, segundo a ficha técnica, pertencerem à mesma família química, podendo dever-se ao facto de os grupos funcionais secundários existentes no material serem diferentes. Dado que a ficha técnica não apresenta informação técnica adicional, não é possível confirmar esta observação.

Tal como nos ensaios de TGA em que uma amostra foi selecionada para ser testada e comparada com os respetivos substratos, para os ensaios de espectroscopia de infravermelho a mesma amostra foi alvo de estudo para este método de caracterização.

A Figura 16 apresenta os espectros obtidos da amostra 7 para os dois lados da amostra após a delaminação, isto é, para o lado da malha de algodão com tratamento hidrofóbico e do PVC. Para comparar os espectros da amostra 7 com os seus constituintes isolados, a Figura 16 apresenta também os espectros da malha de algodão, do PVC e da *web* 1.

Através da análise da Figura 16, o espectro sugere que o sistema adesivo aderiu em maior percentagem do lado do PVC, uma vez que as bandas do espectro da malha de algodão e as bandas da amostra do lado da malha são muito idênticos, sendo poucas as diferenças encontradas entre os espectros destes dois resultados. A Figura 16 sugere que as bandas dos grupos funcionais N-H detetados na amostra do lado do PVC resultam de uma sobreposição dos espectros do PVC e da *web* 1. Segundo a literatura,^[54] as bandas características do PVC são:

- Deformação angular simétrica fora do plano de $\text{CH}_2\text{-Cl}$ a 1250 cm^{-1} ;
- Deformação axial da ligação C-Cl a 695 cm^{-1} ;
- Alongamento axial da ligação C-H a 2900 cm^{-1} .

Uma vez que, segundo a ficha técnica, a *web* 1 é poliuretano, foram levantadas as suas principais bandas de infravermelho:^[55]

- Alongamento da ligação N-H para 3445 e $3320\text{-}3305\text{ cm}^{-1}$;
- Alongamento assimétrico da ligação C-H a 2940 cm^{-1} ;
- Alongamento simétrico da ligação C-H a 2860 cm^{-1} ;
- Alongamento da ligação C=O para 1730 , $1710\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$ e $1645\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$.

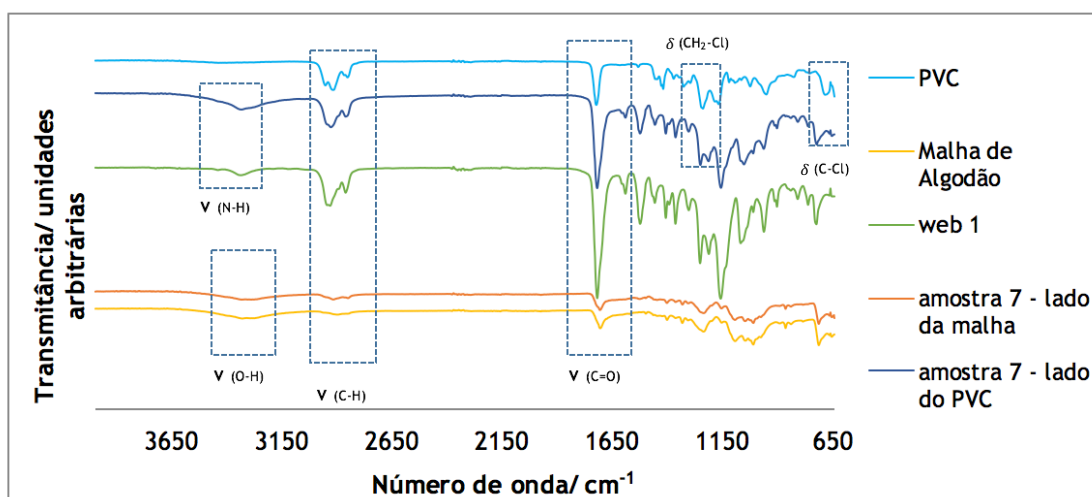


Figura 16 - Espectro de FTIR para a amostra 7 com os respetivos substratos e web adesiva.

5 Conclusões

O objetivo principal deste projeto prendeu-se no estudo de sistemas adesivos para promover a colagem em dois substratos dissimilares, passível de ser aplicado em combinações diversas de substratos, sendo o estudo das tecnologias de aplicação mais adequadas e a sua aplicabilidade prática final essencial para o sucesso do estudo realizado.

Para além da seleção dos substratos, foi necessário efetuar a pesquisa e eleição dos sistemas adesivos a testar, tendo sido realizada a caracterização dos adesivos e substratos com sucesso.

Foram testadas oito *webs* adesivas para os vários substratos dissimilares, em que apenas a *web 1*, *Protechnic 6C8*, se destacou das restantes com bons resultados. Para além das *webs* adesivas, foram testadas diversas formulações líquidas. Uma vez que na sua maioria estas formulações apresentaram maus resultados, essas formulações foram testadas juntamente com as *webs* adesivas.

De todos os sistemas adesivos testados, os que apresentaram melhores resultados foram as combinações *PU-EVA + web 1*, *EVA + web 1*, *Isopropanol + O2 + web 1* e *PVA + web 1*.

Até serem apurados os melhores sistemas adesivos, o método utilizado para a avaliação da adesão foi a delaminação, sendo este um método expedito e considerado válido para uma avaliação preliminar.

Para as amostras finais com os melhores sistemas adesivos, foi definida uma metodologia de ensaio para avaliar a adesão dos sistemas adesivos aos substratos, segundo a norma *ISO 2411:00*.

Dos quatro sistemas adesivos finais, depois de avaliada a sua adesão aos substratos, os melhores sistemas adesivos foram as combinações *PU-EVA + web 1* e *EVA + web 1*. Entre estes dois sistemas adesivos, os de *PU-EVA + web 1* são os que apresentaram um melhor comportamento quando expostos à humidade no banho termostático.

A caracterização dos substratos e dos sistemas adesivos testados foi realizada recorrendo a vários métodos, entre eles a medição dos ângulos de contacto e o cálculo da energia livre de superfície, a análise da estabilidade térmica através da termogravimetria, *TGA*, e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, *FTIR*.

Em suma, os objetivos propostos foram alcançados com sucesso.

Relativamente às limitações encontradas ao longo da realização deste projeto, as maiores dificuldades sentidas foram na avaliação da adesão dos substratos pela *ISO 2411:00*, uma vez que nenhuma amostra composta por substrato de aglomerado de cortiça pode ser testada. Assim, outros métodos de avaliação da adesão devem ser estudados de modo a abranger todas as amostras.

O principal fator limitante na realização dos ensaios mecânicos, para a avaliação da adesão dos sistemas adesivos aos substratos dissimilares, foi o tempo disponibilizado para a utilização do equipamento necessário. Assim seria importante testar a repetibilidade dos ensaios com as amostras, uma vez que só foi possível efetuar uma medição por tipo de amostra, tendo em conta todas as considerações da norma aplicada.

Neste estudo apenas foram testados sete substratos diferentes, sendo que dois deles são de cortiça, três de têxteis e os dois restantes plásticos, seria oportuno testar os sistemas adesivos finais noutros tipos de substratos diferentes dos testados, como por exemplo vidro, borracha, cerâmica, entre outros.

Este projeto permitiu expandir horizontes e conhecimentos em diversas áreas, tais como os vários tipos de adesivos e as suas diversas aplicações, mas também em técnicas de caracterização como medição dos ângulos de contacto e o cálculo da energia livre de superfície, a análise da estabilidade térmica através da termogravimetria e análise química através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, *FTIR*.

5.1 Outros trabalhos realizados

Durante a realização do projeto surgiu a oportunidade de colocar em prática os estudos que até ao momento já tinham sido realizados para os vários sistemas adesivos.

O trabalho que foi realizado consistiu na seleção de um sistema adesivo capaz de colar folhas de cortiça flexível (com espessura de 3 mm) a um rolo de malha 100 % algodão. A finalidade desta aplicação residiu na viabilização da aplicação de um revestimento por *hot melt* num sistema rolo a rolo. Uma vez que para aplicar o revestimento era necessário que o substrato se encontrasse num rolo de forma contínua, a solução desse problema passou pela colagem das placas (100 cm x 60 cm) no próprio rolo. O substrato de interesse (folha de cortiça) apresenta por si só limitações quanto à sua estabilidade mecânica, por ser bastante frágil.

O sistema adesivo selecionado, e que já tinha sido alvo de estudo na altura, foi *Isopropanol + O2 + web 1*, sendo que a posterior aplicação do revestimento ocorreu com sucesso.

6 Referências

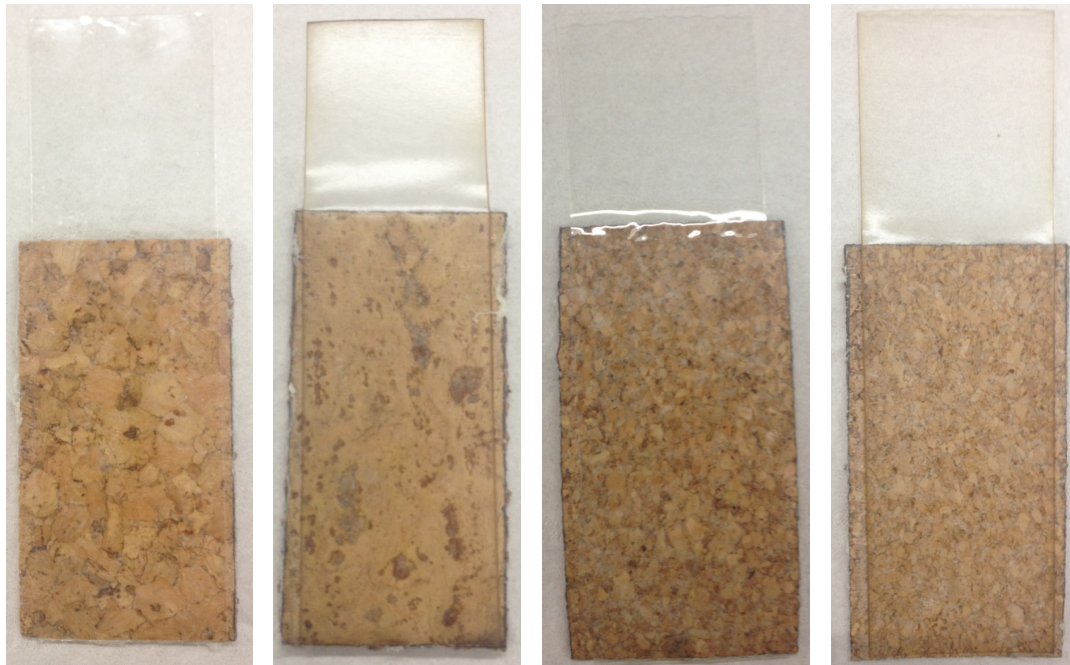
- [1] BSA Educational Services Committee, «History of Adhesives», vol. 1, n. 2, 1991.
- [2] New World Encyclopedia, «Adhesive.» Disponível em: <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Adhesive>. [Acedido: 27-Abr-2016].
- [3] 3M, «Industrial Adhesives and Tapes Division», 2008. Disponível em: <http://multimedia.3m.com/mws/media/5352300/construcao-civil.pdf>. [Acedido: 17-Fev-2016].
- [4] F. C. Dos Santos, M. D. Banea, H. L. Carlo, e S. De Barros, «Test methods for bond strength of glass fiber posts to dentin: a review», 2016.
- [5] A. D. Gaurav Amarpuri, Ci Zhang, Candido Diaz, Brent D. Opell, Todd A. Blackledge, «Spiders Tune Glue Viscosity to Maximize Adhesion», 2015.
- [6] GRAND VIEW RESEARCH, «Adhesives and Sealants Market Analysis By Technology (Water-based, Solvent-based, Hot Melt, Reactive), By Product (Acrylic, Polyurethane, Polyvinyl Acetate (PVA), Epoxy, EVA), By Application (Pressure Sensitive, Construction, Automotive, Packaging, Furnit», 2014. Disponível em: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/adhesives-and-sealants-market>. [Acedido: 10-Jun-2016].
- [7] MARKETS and MARKETS, «Adhesives & Sealants Market by Technology (Water, Solvent, Hot-Melt, Reactive & Others), by Chemistry (PAE, PVA, VAE, EVA, SBS, Synthetic Rubber, Polyamide, Polyurethane, Epoxy, Cyanoacrylate, & Others), & by Application - Global Forecast to 2020», 2015. Disponível em: <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/adhesive-sealants-market-421.html>. [Acedido: 10-Jun-2016].
- [8] PRNewswire, «World Adhesives & Sealants Market is Expected to Reach \$66,876 Million by 2022», 2016. Disponível em: <http://www.prnewswire.co.uk/news-releases/world-adhesives-sealants-market-is-expected-to-reach-66876-million-by-2022-579943281.html>. [Acedido: 10-Jun-2016].
- [9] M. M. Borges, «União por adesivos.» Disponível em: http://mmborges.com/processos/Uniao/uniao_com_adesivos.htm. [Acedido: 15-Fev-2016].
- [10] R. J. C. Carbas, Tese de Mestrado «Estudo paramétrico de juntas adesivas pelo método de Taguchi», Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2008.
- [11] M. H. da F. Cunha, «Análise da influência da taxa de deslocamento no comportamento das juntas de cisalhamento», Universidade Federal Fluminense, 2012.
- [12] ADHESIVES.ORG, «TYPES OF ADHESIVES.» Disponível em: <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/science-of-adhesion/design-of-adhesives->

- bonds/types-of-adhesives. [Acedido: 14-Abr-2016].
- [13] S. Ebnesajjad, *Adhesives Technology Handbook*, 2.^a ed. William Andrew Inc., 2008.
- [14] «ADHESIVES, GLUES AND SEALANTS», 2012. Disponível em: <http://www.adhesiveandglue.com/classification-adhesives.html>. [Acedido: 05-Jun-2016].
- [15] «Resina 2», 2013. Disponível em: <http://www.arcadedarwin.com/2013/10/16/uma-pausa-com-sophia/resina-2/>. [Acedido: 11-Abr-2016].
- [16] «Hot Melts de baixa temperatura para um mercado cada vez mais aquecido.», 2015. Disponível em: <http://blogadhesivoindustrial.com/index.php/2015/10/hot-melts-de-baixa-temperatura-para-um-mercado-cada-vez-mais-aquecido/?lang=pb>. [Acedido: 11-Abr-2016].
- [17] A. N. F. Zanin, Tese de Mestrado «Adesivos sensíveis à pressão à base de nanocompósitos de borracha e argila», Universidade Estadual de Campinas . Faculdade de Engenharia Química, 2006.
- [18] A. J. Kinloch, *Adhesion and adhesives: science and technology*, 1.^a ed. Chapman & Hall, 1987.
- [19] SubsTech, «Knowledge source on Materials Engineering.» Disponível em: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=main_page. [Acedido: 14-Abr-2016].
- [20] 3M, «Epoxy Adhesive DP405 Black», 2015.
- [21] LORD, «LORD 7542 Urethane Adhesive», 2007.
- [22] Henkel, «LOCTITE® AA 3038™», 2013.
- [23] Cybebond, «1603 Apollo SHEET TECHNICAL DATA», 2013.
- [24] MOMENTIVE, «TSE322», 2016.
- [25] T. Klosowski, «This Glue Chart Guides You Through Which Glue to Use Where», 2013. Disponível em: <http://lifehacker.com/5875781/this-glue-chart-guides-you-through-which-glue-to-use-where>. [Acedido: 28-Mar-2016].
- [26] M. Pinola, «Find the Right Glue for Any DIY Project with This Chart», 2016. Disponível em: <http://lifehacker.com/find-the-right-glue-for-any-diy-project-with-this-chart-1767046521>. [Acedido: 28-Mar-2016].
- [27] MIT, «D-Lab Learn-It: Adhesives.» Disponível em: https://d-lab.mit.edu/sites/default/files/D-Lab_Learn-It_Adhesives.pdf. [Acedido: 09-Jun-2016].
- [28] HUNTSMAN, «Arandite industrial adhesives.» Disponível em: http://www.slideshare.net/Antala_Ltd/araldite-adhesives-thechnology-antala-ltd. [Acedido: 14-Abr-2016].
- [29] HUNTSMAN, «Users Guide to Adhesives», 2007.

- [30] «Tensão superficial.» Disponível em: <http://www.fis.ita.br/labfis24/exp24/e4.htm>. [Acedido: 11-Abr-2016].
- [31] F. O. C. Júnior, Projeto de Graduação «NANOPARTÍCULAS DE ARGILA», Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- [32] B. Duncan, R. Mera, D. Leatherdale, M. Taylor, e R. Musgrove, «Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces», National Physical Laboratory, 2005.
- [33] J. A. Von Fraunhofer, «Adhesion and Cohesion», School of Dentistry, University of Maryland, Baltimore, MD 21201, USA, 2011.
- [34] Wikipedia, «Contact angle.» Disponível em: https://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81ngulo_de_contacto. [Acedido: 11-Abr-2016].
- [35] P. Kah, R. Suoranta, J. Martikainen, e C. Magnus, «TECHNIQUES FOR JOINING DISSIMILAR MATERIALS : METALS AND POLYMERS», vol. 36, pp. 152-164, 2014.
- [36] K. Martinsen, S. J. Hu, e B. E. Carlson, «CIRP Annals - Manufacturing Technology Joining of dissimilar materials», vol. 64, pp. 679-699, 2015.
- [37] Potters, «Engineered Glass Materials.» Disponível em: <http://www.pottersbeads.com/Default.aspx?alias=www.pottersbeads.com/egm>. [Acedido: 23-Jun-2016].
- [38] Silverson®, «Solutions for Your Toughest Mixing Applications in CHEMICALS - Preparation of Polyvinyl Alcohol (PVA) Solutions», n. 62CA1.
- [39] O. Farid, F. Mansour, M. Habib, J. Robinson, e S. Tarleton, «Investigating the sorption influence of poly(vinylalcohol) (PVA) at different crosslinking content», *Biochem. Pharmacol.*, vol. 4, n. 1, pp. 293-298, 2016.
- [40] Science Lab, «Material Safety Data Sheet - Boric acid MSDS», pp. 1-6.
- [41] R. Bilodeau e L. Marsden, «Tackifier and modified starch formulation, system and method», vol. 1, 2013.
- [42] synthomer, «Technical Data Sheet - EMULTEX 518», 2014.
- [43] ADHESIVES.ORG, «SURFACE TREATMENT IMPROVING THE BONDING PROPERTIES OF SUBSTRATES.» Disponível em: <http://www.adhesives.org/adhesives-sealants/science-of-adhesion/surface-treatment>. [Acedido: 24-Jun-2016].
- [44] The Adhesive and Sealant Council, «Surface Treatment», 2009.
- [45] K. E. Gmbh e K. A. Pacific, «Kuraray - pva (álcool polivinílico)», 2015.
- [46] R. Singleton, «Accelerated Corrosion Testing», *Met. Finish.*, vol. 110, n. 9, pp. 12-19, 2012.

- [47] C. Gomes, A. Fernandes, e B. Almeida, «The Surface Tension of Cork from Contact Angle Measurements», Lisboa, 1992.
- [48] E. A. A. Silva, F. R. Oliveira, S. N. Carmo, F. Steffens, e A. P. Souto, «CHARACTERIZATION OF NATURAL CORK AGGLOMERATE FUNCTIONALISED BY PLASMA TREATMENT», Guimarães, 2013.
- [49] «Solid surface energy data (SFE) for common polymers», 2007. Disponível em: <http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm>. [Acedido: 01-Jul-2016].
- [50] T. L. Ogeda, «Ângulos de Contato», Universidade de São Paulo.
- [51] N. M. A. Cordeiro, Tese de Doutorado «Fracionamento da Cortiça e Caracterização dos seus Componentes. Estudo de Possibilidades de Valorização da Suberina.», Universidade de Aveiro, 1998.
- [52] E. Senai, M. Amato, E. Senai, M. Amato, E. Senai, e M. Amato, «IDENTIFICAÇÃO DE BLENDS POLIETILENO / POLIPROPILENO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL», pp. 211-215.
- [53] A. Assis, Tese de Mestrado «Avaliação das mudanças ocorridas em fibras de poliéster submetidas a tratamento alcalino e enzimático», Universidade Federal do Panamá, 2012.
- [54] A. M. C. Grisa, A. P. Kauling, e M. Zeni, «AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO POLI (CLORETO DE VINILA) (PVC) NO MEIO AMBIENTE», n. 1998, 2006.
- [55] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications*. 2004.
- [56] Parker, «Catálogo de Adesivos e Selantes», 2010.
- [57] tesa, «Catálogo geral tesa ® Profissional - Soluções Profissionais para Construção, Renovação e Decoração.»
- [58] Henkel, «Technical Data Sheet - Loctite ® 4204TM», 2010.
- [59] Henkel, «Velocidade + Resistência - LOCTITE 4090 - Adesivo Híbrido», 2014.
- [60] HIGREE, «HIGREE Terpene/C5 Resin.» Disponível em: <http://www.higree.com/English/product/productTypeInfo.aspx?id=62>. [Acedido: 14-Abr-2016].
- [61] TIGRE - Ferramentas para Pintura, «Referência 141 - Pincel Chato.» Disponível em: http://www.pinceistigre.com.br/pinctore/produto.php?cpr_id=37&cpr_id_pai=27&prd_id=1273. [Acedido: 20-Jun-2016].

Anexo 1 Combinações de substratos para o sistema adesivo do tipo “universal”



Cortiça - PET

Cortiça - PVC

Aglomerado - PET

Aglomerado - PVC

Figura 17 - Amostras com substratos de cortiça com o sistema adesivo PU-EVA + web 1.



Algodão -Cortiça

Algodão -Aglomerado

Algodão -PET

Algodão -PVC

Figura 18 - Amostras com substratos de malha de algodão com tratamento hidrofóbico com o sistema adesivo PU-EVA + web 1.

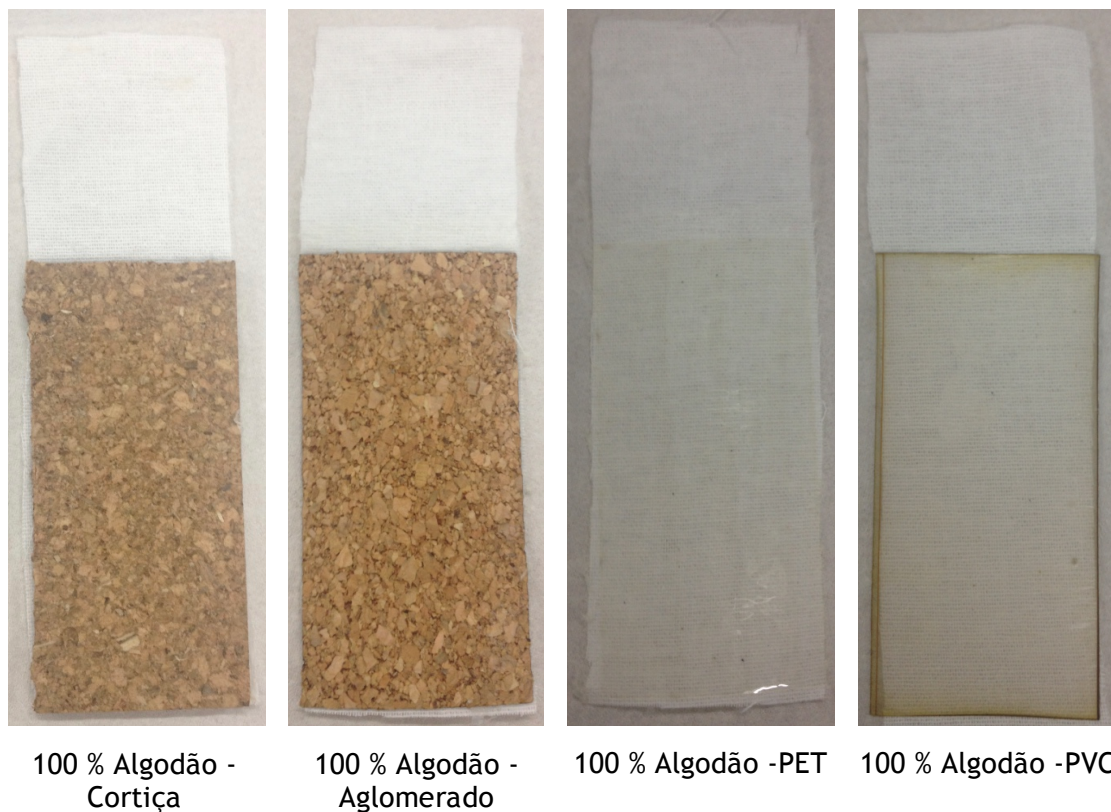


Figura 19 - Amostras com substratos de 100 % algodão com o sistema adesivo PU-EVA + web 1.

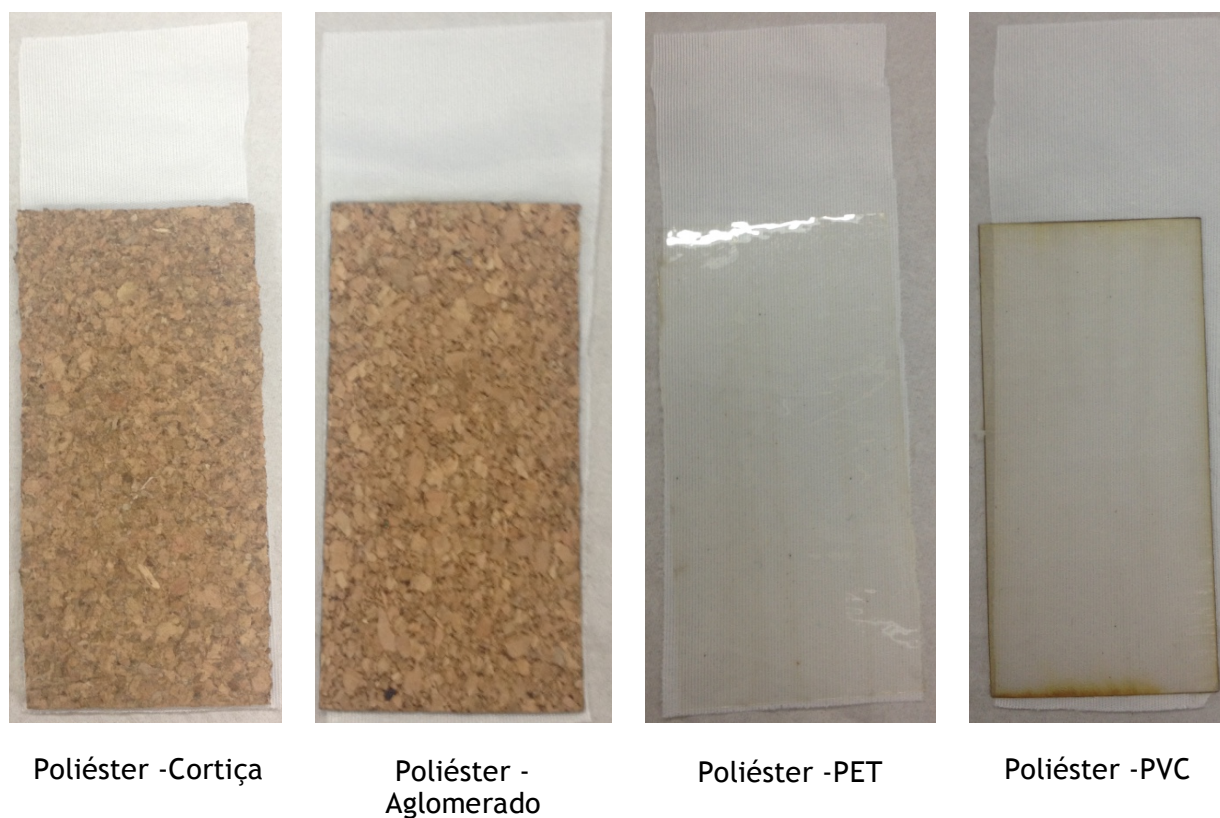


Figura 20 - Amostras com substratos de poliéster com o sistema adesivo PU-EVA + web 1.

Anexo 2 Ângulos de contacto

Tabela 23 - Ângulos de contacto utilizados para o cálculo dos ângulos de contacto médios e os valores de desvio padrão

Substrato	Líquido	Ângulo de contacto	Ângulo de contacto médio	Desvio padrão
Cortiça	Água	143°	131°	16,29
		120°		
Aglomerado	Água	131°	133°	3,44
		130°		
		137°		
PET	Água	80°	78°	2,58
		77°		
PVC	Água	107°	105°	1,93
		104°		
		104°		
Malha	Água	149°	149°	3,43
		152°		
		146°		
Cortiça	DIM	60°	65°	6,45
		73°		
		63°		
Aglomerado	DIM	61°	63°	0,95
		63°		
		63°		
PET	DIM	50°	49°	1,44
		49°		
		48°		
PVC	DIM	42°	38°	5,13
		32°		
		39°		
Malha	DIM	112°	112°	-
Cortiça	EG	111°	133°	23,74
		158°		
		129°		
Aglomerado	EG	129°	130°	21,20
		109°		
		151°		
PET	EG	68°	70°	2,35
		71°		
PVC	EG	83°	90°	5,90
		92°		
		94°		
Malha	EG	137°	148°	12,27
		161°		
		146°		