



Miguel Rebeca Alves Membrana líquida com elevado poder de adesão



Miguel Rebeca Alves

Membrana Líquida com elevado poder de adesão

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e coorientação do Engenheiro António Jorge Godinho Novais, Diretor Geral da PECOL – Sistemas de fixação, SA.

“No meio de qualquer dificuldade encontra-se a oportunidade.”

Albert Einstein

o júri

Presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Silva

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João André da Costa Tedim

Professor Auxiliar em Regime Laboral do Departamento de Cerâmica e Materiais da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de exprimir algumas palavras de agradecimento a todos aqueles que me acompanharam durante o meu percurso académico e que me fez crescer enquanto pessoa.

Em primeiro lugar agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Ana Barros, pelo apoio incondicional e pela disponibilidade que teve para me guiar neste caminho.

À Solange Magalhães que mais que uma "orientadora", foi uma companheira de todos os dias, com disponibilidade e apoio constantes neste processo de investigação e elaboração da tese.

Ao Engenheiro António Novais pela generosidade que teve em me acolher na empresa, oferecendo-me a oportunidade de conhecer e trabalhar com uma vasta equipa de excelentes profissionais.

À Universidade de Coimbra e à Universidade de Aveiro por todo o apoio e pela realização de todos os testes necessários à realização desta dissertação.

Aos amigos de curso e não só que ao longo destes anos me foram acompanhando e incentivando.

À Patrícia Santos que foi a presença assídua de todas as horas, sempre ao meu lado e que nunca desistiu de mim.

Aos pais que, como sempre, me apoiaram em todos os momentos, bons e menos bons, permitindo que concluísse esta minha dissertação.

palavras-chave

Carga, PowerCoat™, Promotor de adesão, Silicone Híbrido.

resumo

A realização desta dissertação teve como principal objetivo satisfazer a necessidade da empresa PECOL – Sistemas de Fixação, SA de melhorar um dos seus produtos de silicone híbrido desenvolvendo assim, uma membrana com um elevado poder de adesão.

Numa primeira fase deste trabalho, foram caracterizados vários produtos da empresa, comparando-os com os da concorrência. Esta caracterização foi realizada recorrendo a diversas técnicas, nomeadamente, a análises reológicas, análises termogravimétricas (TGA), de extrato seco e à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Pelos resultados obtidos, verificou-se que os produtos com melhor desempenho são ambos da Pecol, sendo eles o PowerCoat™ e o PowerCoat – Rapid™.

Posto isto, foram escolhidos dois tipos de substratos, um poroso (cerâmico) e outro não poroso (lacado liso), sobre os quais foram realizados testes de adesão, que consistem em testes de *Peeling* e na tentativa de remoção do filme, utilizando uma força mecânica. A partir destes, concluiu-se que o PowerCoat – Rapid™ aderiu a ambos os substratos, no entanto, o PowerCoat™ não aderiu ao substrato não poroso.

Na etapa seguinte estudou-se o substrato não poroso de forma a verificar a causa desta “falha” de adesão. Para tal, em primeiro lugar, verificou-se qual sua a composição através da realização de análises de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), tendo-se concluído que este é, de facto, revestido por resinas epóxi. De seguida, recorrendo à análise do ângulo de contacto, estudou-se a molhabilidade do substrato e dos produtos PowerCoat™ e PowerCoat – Rapid™, verificando-se que estas não apresentavam diferenças significativas.

Por fim, com o objetivo de melhorar a adesão do PowerCoat™, procedeu-se à adição de uma carga (óxido de titânio) e de um promotor de adesão. A adição da carga torna o produto mais denso, rijo e não afeta sua adesão ao substrato, independentemente da quantidade adicionada. Contudo, a adição do promotor de adesão, com percentagens compreendidas entre 2% e 5%, tornam o produto mais fluido, melhorando assim os critérios de aplicabilidade e, consequentemente, a adesão ao substrato.

Keywords

Filler, PowerCoat™, adhesion promoter, hybrid silicone

Abstract

The main objective of this dissertation is to satisfy the need of the Company PECOL – Sistemas de Fixação, SA in improving one of its products, a hybrid silicone, creating a membrane with a high adhesion power.

In the first phase of this work, several products of the company were characterized, comparing them with some products of the competition. This characterization was done using several techniques such as rheological analysis, thermogravimetric analysis (TGA), dry extract, *Fourier* transformed spectroscopy infrared (FTIR). The results obtained showed that the products with the best performance are both from Pecol, namely PowerCoat™ and PowerCoat – Rapid™.

Therefore, two types of substrates were chosen, one porous and another one non-porous, on which adhesion tests were performed, such as peeling test and the attempt to remove the film using a mechanical force.

From the application of these tests, it was possible to conclude that the PowerCoat – Rapid™ shows adhesion to both substrates, however the PowerCoat™ did not show adhesion to the non-porous substrate.

So, in the next phase, the non-porous substrate was studied in order to verify the cause of this adhesion failure with the PowerCoat™. To accomplish this, firstly, it was verified its composition using the scanning electron microscopy (SEM) analysis, and it was concluded that the substrate was in fact coated with epoxy resins.

Next, using the analysis of the contact angle, the hydrophobicity of the substrate and the hydrophobicity of the products PowerCoat™ and PowerCoat – Rapid™ were studied and it was possible to verify that they did not present significant differences.

Finally, wishing to improve the PowerCoat™ adhesion, the addition of a load (titanium oxide) and the addition of an adhesion promoter were used. The addition of the load makes the product denser, hard and does not affect its adhesion to the substrate, regardless the quantity added. However, the addition of the adhesion promoter, with percentages between 2% and 5%, makes the product more fluid, improving the applicability criteria and, consequently, the adhesion to the substrate.

Índice

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas.....	xii
Acrónimos	xiii
Nomenclatura	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. PECOL – Sistemas de Fixação, SA.....	2
1.2. Introdução teórica	3
1.2.1. Selantes.....	3
1.2.2. Polímeros.....	4
1.2.3. Silicones híbridos	5
1.3. PowerCoat™.....	7
1.4. Critérios de aplicabilidade	9
1.5. Adesão	10
1.5.1. Molhabilidade e ângulo de contacto.....	10
1.5.2. Adesão e coesão	11
1.5.3. Adesão específica	12
1.6. Reologia.....	13
2. Materiais e Métodos	15
2.1. Materiais	15
2.1.1. Produtos utilizados	15
2.1.2. Carga	16
2.1.3. Promotor de adesão	16
2.2. Métodos	17

2.2.1.	Extrato Seco	17
2.2.2.	Avaliação do tempo de formação do filme	17
2.2.3.	Avaliação do tempo de cura	18
2.2.4.	Avaliação das propriedades autonivelantes do produto	18
2.2.5.	Teste reológico	18
2.2.6.	Teste de humidade.....	19
2.2.7.	Espetroscopia FTIR - ATR	20
2.2.8.	Análise Termogravimétrica.....	21
2.2.9.	Procedimentos de Adesão	22
2.2.9.1.	Teste de <i>Peeling</i>	22
2.2.9.2.	Remoção utilizando uma força mecânica	22
2.2.10.	Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	23
2.2.11.	Ângulo de contacto.....	24
2.2.12.	Preparação da amostra.....	24
3.	Produto Comercial.....	25
3.1.	Extrato seco	25
3.2.	Aplicabilidade.....	27
3.3.	Testes Reológicos	28
3.3.1.	Relação entre a Viscosidade e tensão de corte.....	28
3.3.2.	Teste de penetração	30
3.4.	Influência da Humidade.....	31
3.5.	Espetroscopia FTIR – ATR	33
3.6.	Termogravimetria	35
3.7.	Adesão aos substratos	36

3.7.1.	Substrato poroso	37
3.7.2.	Substrato não poroso	39
3.7.2.1.	Lacados	41
3.7.2.2.	Substrato sem tratamento.....	43
4.	Produto formulado.....	45
4.1.	Adição de carga	45
4.2.	Adição de promotor de adesão	49
4.3.	Comparação entre os dois estudos.....	54
5.	Conclusões	55
	Bibliografia.....	57

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Pecol – Sistemas de fixação, em Águeda. ^[1]	2
Figura 1.2 – Estruturas Poliméricas	4
Figura 1.3 – Esquema reacional de formação do Polímero de MS ^[9]	5
Figura 1.4 – Esquema reacional de síntese de polímero de base MS onde o XH pode ser SH, OH e NHR.	6
Figura 1.5 - PowerCoat™.	8
Figura 2.1 – Estrutura química de SILQUEST A – 1120J Silane da Momentive. ^[23]	16
Figura 2.2 – Estudo do extrato seco.	17
Figura 2.3 – Reómetro <i>Haake Mars</i> da <i>Thermo Scientific</i> utilizado nos estudos reológicos	19
Figura 2.4 – <i>FTIR Nicolet 380</i> da <i>Thermo Scientific</i>	20
Figura 2.5 – Procedimento de <i>Peeling</i>	22
Figura 2.6 – Aplicação de força mecânica na camada.	23
Figura 2.7 - Equipamento <i>OCA Dataphysics</i>	24
Figura 3.1 – Teste reológico. Comparação entre o PowerCoat™ e o PowerCoat – Rapid™ ambos de cor branca.	29
Figura 3.2 – Teste reológico. Comparação entre o PowerCoat™ e o PowerCoat - Rapid™ terracota.....	30
Figura 3.3 – Teste de penetração dos produtos A e B da concorrência, Rapid™ e PowerCoat™	31
Figura 3.4 – Análise do PowerCoat™ e do Rapid™ a 71% e de 55% de humidade relativa para as cores branca e terracota.	32
Figura 3.5 – FTIR do produto PowerCoat™ (1) e PowerCoat - Rapid™ (2) branco.	34
Figura 3.6 – FTIR do produto PowerCoat™ (1) e PowerCoat - Rapid™ (2) terracota.....	35
Figura 3.7 – Análise termogravimétrica do PowerCoat™ e Rapid™	36
Figura 3.8 – Aplicação do produto PowerCoat – Rapid™ ao substrato poroso	37
Figura 3.9 – Teste de <i>peeling</i> de PowerCoat™ e PowerCoat – Rapid™ sobre o substrato poroso.	38
Figura 3.10 – Teste de adesão aplicando uma força mecânica (substrato poroso).	39

Figura 3. 11 – Teste de <i>peeling</i> de PowerCoat™ e PowerCoat – Rapid™.....	40
Figura 3. 12 – Utilização de força mecânica para realizar o teste de adesão de PowerCoat™ e PowerCoat – Rapid™.....	40
Figura 3.13 – Análise de SEM – EDS e FTIR ao lacado utilizado.....	41
Figura 3.14 – Ângulo médio de contacto de todos os produtos estudados e do revestimento e respetiva imagem de gotas no filme.	42
Figura 3.15 – Análise de SEM - EDS ao alumínio sem tratamento.....	43
Figura 3.16 – Adesão do PowerCoat™ no lacado sem tratamento.....	44
Figura 4.1 – Relação de viscosidade com a tensão de corte para a adição de carga de 1% de óxido de titânio.....	47
Figura 4.2 – Tempo de cura do PowerCoat™ branco e terracota com as diferentes percentagens de carga adicionadas.....	47
Figura 4.3 – Teste de <i>peeling</i> realizado ao produto com a adição de carga de 1% (A e C) e 2% (B e D).....	48
Figura 4.4 – Teste de adesão utilizando uma força mecânica para remover a camada. A carga adicionada de 1% (A e C) e 2% (B e D).....	49
Figura 4.5 – Relação de viscosidade com a tensão de corte para as diferentes percentagens de promotor de adesão adicionado	50
Figura 4.6 – Relação de viscosidade com a tensão de corte para as diferentes percentagens de promotor de adesão adicionado	51
Figura 4.7 – Tempo de cura do PowerCoat™ branco e terracota com as diferentes percentagens de promotor de adesão.....	52
Figura 4.8 – Teste de adesão utilizando uma força mecânica para remover a camada. O promotor de adesão utilizado é de 1% (A e D) 2% (B e E) 5% (C e F).....	53

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Propriedades do Polímero MS e Silicone classificado de 0-10, sendo 0 muito mau e 10 excelente. ^[10]	7
Tabela 1.2 – Características genéricas do PowerCoat™. ^[11]	8

Tabela 2.1 – Características de todos os produtos utilizados.....	15
Tabela 3.1 – Percentagens de massa ativa com um erro associado de ± 0.1	25
Tabela 3.2 – Aplicabilidade para o consumidor dos produtos em estudo.....	27
Tabela 4.1 – Critérios de aplicabilidade importantes para o consumidor.....	46
Tabela 4.2 – Critérios de aplicabilidade importantes para o consumidor.....	51

Acrónimos

ATR	Refletância total atenuada
EDS	Espetroscopia de raio-X por dispersão de energia
FTIR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
IPDI	Diisocianato de isoforona
MS	<i>Modified Silicone</i>
Rapid™	PowerCoat – Rapid™
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
UV	Ultravioleta

Nomenclatura

	Tensão de corte	Pa
γ_L	Tensão superficial do líquido	
γ_S	Tensão superficial do sólido	
γ_{SL}	Tensão interfacial entre o sólido e o líquido	
η	Viscosidade	Pa.s
θ	Ângulo de contacto	°
	Dureza	HA
λ	Número de onda	cm^{-1}
RPM	Rotações por minuto	

1. Introdução

Com o desenvolvimento da sociedade atual surgem todos os dias soluções ágeis, rápidas e eficazes inventadas pela comunidade científica e disponibilizadas pela indústria. Soluções práticas, quase universais, que possibilitem ao utilizador despende de menos tempo, menos precauções e menos cuidados na sua utilização e manuseamento. A Pecol – Sistemas de Fixação, SA é partidária desta conduta. Por conseguinte, o tema desta dissertação consiste no desenvolvimento de uma membrana polimérica impermeabilizante com um elevado poder de adesão.

A reconstrução e o restauro são áreas em crescimento no sector da construção. Deste modo, é pertinente a existência de um revestimento (uma camada, filme aplicado na superfície de um determinado substrato para lhe conferir propriedades adicionais), de um adesivo (um material polimérico que quando aplicado nas superfícies de outras matérias é capaz de as ligar e resistir à separação) que permitam a impermeabilização dos diferentes substratos de modo a aumentar o tempo de vida dos mesmos e a prevenir futuras infiltrações. A Pecol, na sua vasta gama de produtos, já possui duas soluções impermeabilizantes o PowerCoat™ e o PowerCoat – Rapid™, mas com o objetivo de uniformizar a utilização do mesmo, propôs-se melhorar o produto existente de modo a que este pudesse ser aplicado numa elevada gama de substratos, pensando em todas as possíveis aplicabilidades e vantagens que o produto pode proporcionar ao utilizador.

Assim sendo, o objetivo final desta dissertação em ambiente empresarial é estudar o processo de adesão das membranas poliméricas impermeabilizantes em substratos porosos e não porosos, bem como em substratos quer hidrofóbicos e quer hidrofílicos. Existem várias abordagens propostas na literatura para atingir esse objetivo e as mais promissoras são:

- Aumentar o teor em grupos siloxano;
- Aumentar o teor em cargas;
- Adicionar aditivos mais eficientes;
- Aumentar os efeitos de sinergia entre os vários ingredientes.

Neste projeto será estudada a última hipótese, mais precisamente, a combinação de um polímero e uma carga. Serão produzidas diferentes formulações com diferentes

combinações dos dois componentes e avaliadas as diferentes fórmulas em termos de parâmetros físico-químicos, o que dará uma indicação do desempenho da adesão.

1.1. PECOL – Sistemas de Fixação, SA

A PECOL – Sistemas de Fixação, SA é uma empresa que pertence ao Grupo Português PCL – Investimentos. Este é um grupo de origem industrial que foi fundado em Águeda, no ano de 1983. Hoje em dia, a PECOL ocupa um lugar de relevo a nível europeu onde oferece os mais diversos produtos e serviços na área da fixação e montagem, para qualquer tipo de mercado, correspondendo aos mais diversos e rigorosos critérios de qualidade.^[1]

Neste complexo industrial existe também uma fábrica para tratamentos térmicos (RETSACOAT), uma unidade de fabrico de peças e ferramentas especiais em metal duro e a maior unidade da Península Ibérica de fabricação de peças por estampagem a frio (PECOL AUTOMOTIVE).^[1] Este complexo, representado na Figura 1.1, possui uma área aproximada de 150.000 m² e está situado em Águeda, contando com aproximadamente 600 trabalhadores.



Figura 1.1 – Pecol – Sistemas de fixação, em Águeda.^[1]

A empresa possui ainda um departamento de controlo de qualidade que se rege por rigorosos critérios, o que se traduz na colocação, de todos os produtos produzidos, no mercado, com a máxima qualidade. O desenvolvimento sustentado da mesma é baseado num investimento seguro e numa filosofia de gestão bem definida alicerçada nos seguintes pontos: Cultura da Empresa, Conhecimento, Ética Comercial, Responsabilidade Social e Inovação.^[2]

Assim, e tendo em conta os pontos apresentados anteriormente, a PECOL tem protocolos com diversas Universidades e escolas superiores garantindo deste modo o desenvolvimento sustentado, apostando sempre na investigação e inovação.^[2]

1.2. Introdução teórica

1.2.1. Selantes

O mercado global de selantes tem vindo a crescer e as projeções para 2025 são de um crescimento contínuo, promovido pelo desenvolvimento da indústria automóvel, da construção, de embalagens, móveis, entre outras.^[3] Os selantes são usados para selar uma junção entre componentes ou materiais de construção e possuem características específicas como a elasticidade, a dureza e a viscosidade.^[3] No entanto, estes não servem apenas para aplicar numa construção de raiz podendo também ser utilizados para fazer pequenas reparações/remodelações. Importa referir que estes têm como objetivo selar e não isolar, ou seja, o selante irá eliminar a fissura, porém não irá servir como isolante de som, calor, etc.^[4]

Existe uma elevada gama de selantes e todos eles têm objetivos específicos, adaptando-se a diferentes utilizações. Assim, torna-se necessário identificar o substrato sobre o qual este produto irá ser aplicado com o objetivo final de definir qual o melhor método de aplicação e qual o melhor selante a utilizar.

Outro elemento a considerar na escolha do selante é o tipo de junta que se pretende reparar. No caso de uma junta rígida é necessário um selante com uma expansão baixa (juntas em tijolos, por exemplo), enquanto que, as juntas de expansão já exigem uma dilatação, compressão e uma tensão de corte maior (juntas entre as janelas e paredes, chão e paredes, por exemplo). Por fim, para juntas de movimento, que registam movimentos impossíveis de controlar (madeiras), são necessários selantes com uma elasticidade bastante elevada para acompanhar os movimentos, uma boa adesão a ambos os substratos e por fim uma boa resistência à compressão/expansão.^[4]

Os selantes podem ainda ser classificados de acordo com a sua resistência ao stress aplicado. Assim, estes podem ser plásticos, pseudoplásticos ou dilatantes.^[4] Todas as características estão interligadas, pois a resistência do produto “ao stress” irá restringir a aplicabilidade do mesmo bem como a maneira como ele pode ser utilizado.^[4] Assim, dentro da gama dos selantes existem produtos que utilizam vários componentes. Os produtos mais utilizados no mercado são os poliuretanos e os produtos de base de silicone.^[5]

Neste trabalho irá ser estudado o silicone híbrido pois, com a evolução do mercado, este produto é cada vez mais procurado devido à elevada resistência térmica, à elevada gama de substratos a que adere e a uma baixa viscosidade. Deste modo, este torna-se um produto bastante desejado no mercado.^[6]

1.2.2. Polímeros

Em primeiro lugar e com o objetivo de conhecer este produto (silicone híbrido), é importante que se defina a noção de polímero. Os polímeros são macromoléculas compostas por várias unidades de repetição, denominados monómeros. Podem ser constituídos apenas por um tipo de monómero e, neste caso, seriam denominados de homopolímeros, ou por vários tipos de monómeros sendo assim denominados como copolímeros.^[7]

Os copolímeros podem ainda ser alternados (se os diferentes monómeros se repetem de forma alternada), aleatórios (se os diferentes monómeros se repetem sem qualquer ordem), de bloco (quando existem vários blocos compostos por apenas um tipo de monómero ligados entre si). Para além destes, existem ainda polímeros de estrutura linear, ramificada ou reticulada como se pode verificar na Figura 1.2.^{[7][8]}

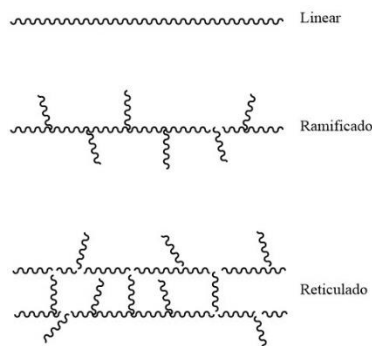


Figura 1.2 – Estruturas Poliméricas

Contudo, nem todos os aglomerados de monómeros podem ser considerados polímeros. Se a sua composição variar entre 2 a 20 monómeros, a macromolécula é denominada de oligómero. Apenas se o número de repetições for superior a 20, a macromolécula poderá ser denominada de polímero.^[7]

1.2.3. Silicones híbridos

Os silicones híbridos (*Modified Silicone / MS*) surgem como uma evolução do silicone e do poliuretano. Estes também podem ser designados como polímero de base MS e funcionam basicamente como os silicones, ou seja, eles são sistemas de apenas um componente e curam na presença da humidade. [4]

Estes polímeros são caracterizados por serem compostos por uma base de poliuretano, poliéster ou uma mistura dos dois, o que irá conferir uma rigidez superior ao silicone, possuindo nas suas extremidades blocos de siloxano que lhes conferem as características elásticas típicas de um silicone. Deste modo, estes polímeros são a junção do melhor dos dois mundos, ou seja, usam as melhores facetas de cada um dos seus polímeros compensando as suas “insuficiências”. [4]

Na Figura 1.3 está representada de forma esquemática a formação do polímero de MS.

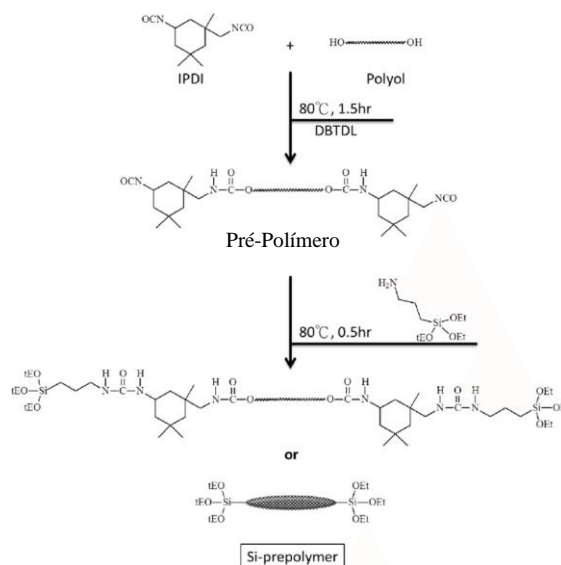


Figura 1.3 – Esquema reacional de formação do Polímero de MS^[9]

Numa primeira fase é formado o pré-polímero a partir de uma reação de diisocianato de isoforona (IPDI) com póliol. Esta reação irá formar a base do polímero que posteriormente irá reagir com moléculas de siloxano formando assim o polímero híbrido (MS).

A cura deste polímero ocorre na presença de humidade. Como é possível verificar na Figura 1.4, o polímero irá reagir com as moléculas de água presentes no meio ambiente libertando metanol e formando assim o bloco de siloxano apenas com grupos OH nas suas extremidades. Posteriormente este grupo sofre uma condensação, reticulando e formando assim a rede polimérica.

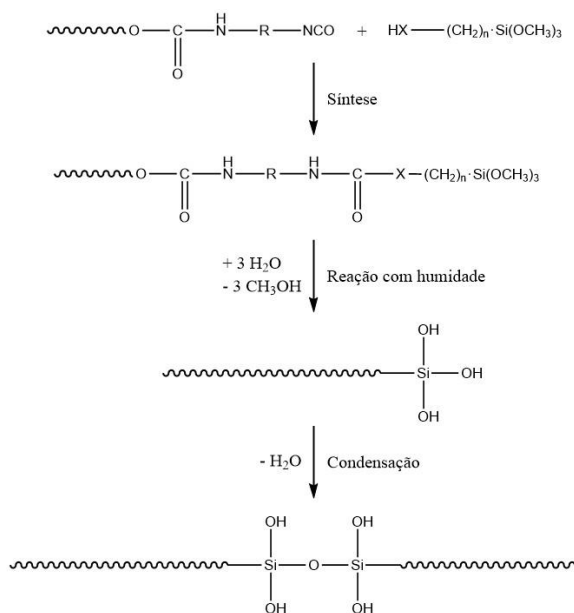


Figura 1.4 – Esquema reacional de síntese de polímero de base MS onde o XH pode ser SH, OH e NHR.

Este é um polímero que proporciona o desenvolvimento de uma formulação isenta de solventes, o que permite garantir que não exista perda de volume e contração do filme polimérico depois de curado, ao contrário do que normalmente se observa com os filmes de silicone. Para além disso, os polímeros MS proporcionam formulações ditas “verdes”, amigas do ambiente (não possuem isocianatos no produto final), aplicáveis em ambientes húmidos, permitindo aplicar o produto mesmo debaixo de chuva e possuindo uma elevada resistência ao envelhecimento.

Este tipo de polímeros é frequentemente utilizado como hidrofugantes, isto é, são utilizados com o objetivo de proteger e conservar os diferentes substratos, repelindo agentes agressivos no meio em que estes se encontram.

Os polímeros MS são bastante versáteis e podem tomar as mais diversas características mecânicas tendo em conta o tamanho da cadeia do polímero de poliuretano

(corpo do polímero). Isto é, dependendo do fim para o qual este produto for utilizado, poderá ser controlado o tamanho da cadeia de poliuretano conferindo uma elasticidade maior, se a cadeia de poliuretano presente no corpo do polímero for menor, e uma robustez maior se esta for maior. Assim, tendo em conta o tipo de junta, selecionar-se-á um polímero diferente e adequado à situação/finalidade em causa.^[10]

Outra grande vantagem destes polímeros é a sua capacidade para serem pintados por tintas aquosas e a sua elevada adesão a uma grande quantidade de substratos. Assim, é possível verificar pela Tabela 1.1 que, quando se comparam os silicões aos polímeros de MS, existem alguns pontos que podem ser determinantes na escolha do produto a aplicar.

Tabela 1.1- Propriedades do Polímero MS e Silicone classificado de 0-10, sendo 0 muito mau e 10 excelente.^[10]

Propriedades	Polímero MS	Silicone
Não cria bolhas	10	10
Resistência à quebra	10	10
Cura rápida	10	10
Estabilidade no armazenamento	10	9
Resistência à intempérie	8	10
Adesão a diversos substratos	10	8
Propriedades mecânicas	10	10
Resistência ao calor e estabilidade mecânica	9	10
Resistência à criação de manchas	8	5
Pintável	10	3

Não só pelos motivos apresentados, mas também pelo aumento do preço dos silicões, o consumo do polímero de MS está a aumentar um pouco por todo o mundo, sendo que, em certos países, como por exemplo o Japão, a utilização destes produtos já atinge uma cota de mercado de aproximadamente 50%.^[10]

1.3. PowerCoat™

O PowerCoat™ é um produto impermeabilizante líquido constituído por um polímero híbrido de silicone. Este é composto por apenas um componente que reticula (cura) à temperatura ambiente e na presença de humidade.

Ao curar, o produto forma uma camada contínua, com uma elevada elasticidade e, assim, permite a sua utilização para impermeabilizar ou reparar um diverso conjunto de substratos. No entanto, o PowerCoat™ não é composto apenas por polímero híbrido de

silicone. Como é possível verificar pela Figura 1.5, o produto possui na sua formulação um catalisador, um promotor de adesão, plastificantes, cargas, adesivos e reticulantes.



- Polímero MS
- Catalisador
- Promotor de adesão
- Plastificantes
- Cargas
- Adesivos
- Reticulantes

Figura 1.5 - PowerCoat™.

As principais características deste produto são a formação de uma camada contínua e totalmente impermeável que resiste ao contacto permanente com a água, a sua fácil aplicação, grande elasticidade, resistência aos raios ultravioleta (UV) e às intempéries e pode ainda ser aplicado em superfícies húmidas.^[11]

Para além destes aspetos, e devido à sua composição, este é um produto que resiste a uma gama de temperaturas entre -40 °C a 90 °C.^[11] Como anteriormente referido, este é um produto de fácil aplicação, não sendo necessário aplicar qualquer tipo de primário. Pode ser aplicado com um pincel, trincha, rolo ou espátula até se obter uma espessura de 1,5 mm a 2 mm. Para se proceder à sua aplicação é necessário garantir que os substratos estão limpos e livres de qualquer tipo de óleos ou gorduras. Na Tabela 1.2 estão representadas as principais características do produto.

Tabela 1.2 – Características genéricas do PowerCoat™.^[11]

PowerCoat™	
Composição	Polímero Híbrido de Silicone
Cor	Branco, Cinza e Terracota
Aspeto	Líquido pastoso
Produto Líquido	
Densidade a 23 °C(g/cm ³)	1,50 +/-0,05

Película Seca	
Alongamento de rotura a 23 °C (%)	400
Resistência à Tração (MPa)	0,8+/-0,2
Temperatura de serviço (°C)	-40 a 90
Dureza de serviço (HA)	20-25
Aplicação	
Tempo de aderência (horas)	3 a 4
Tempo total de cura (dias)	7
Tempo de repintura (horas)	12 a 24
Temperatura de aplicação (°C)	5 a 40

1.4. Critérios de aplicabilidade

Os critérios de aplicabilidade são baseados no conhecimento que a indústria possui do mercado. Os clientes são cada vez mais exigentes e a indústria tem de acompanhar a evolução do mercado. Assim, os critérios mais importantes, quando se estudam produtos de base MS ou produtos concorrentes, como os produtos de silicone líquido, são os seguintes:

- Espalhamento: Propriedade bastante importante e está relacionada com a viscosidade do produto e com a facilidade com que o mesmo é espalhado no substrato;
- Propriedades autonivelantes: Quando comparados os produtos de base MS e os silicones e poliuretanos esta é uma propriedade que apenas se encontra presente nos produtos de base MS. Significa que, devido à fluidez do produto e do tempo de formação de película se a sua aplicação não for uniforme (ficar com pequenos pontos com mais produto do que outros), o produto irá deslocar-se de modo a nivelar a sua base garantindo assim que o espalhamento do produto seja uniforme;
- Aplicabilidade em superfícies húmidas: Uma das grandes propriedades dos polímeros de base MS é a sua capacidade de serem aplicados em superfícies

húmidas, garantindo uma boa adesão e que as suas propriedades físicas e químicas não se alterem.

- Pintável: Outra das propriedades destes polímeros é a sua capacidade de serem pintáveis. Essa pode ser uma propriedade importante tendo em conta a aplicação desejada.

1.5. Adesão

A adesão é uma das características mais importantes quando se trata de produtos como os polímeros, nomeadamente os polímeros híbridos. Esta propriedade consiste no modo como o produto se liga ao substrato.

Um dos pré-requisitos para que ocorra uma boa adesão é garantir que o substrato está completamente molhado pelo produto. Isto é extremamente importante para garantir um contacto perfeito entre o produto e o substrato, sem a presença de ar, uma vez que esse facto iria dificultar a adesão.

A força de adesão consiste na medição da resistência de uma ligação adesiva do produto ao substrato, quando este sofre uma remoção mecânica. A força de remoção, também conhecida como “*peel*”, é dada por força/comprimento.^[12] No entanto, a adesão não é um processo único e existem várias propriedades que irão ajudar a garantir que o produto adere bem ao substrato.

Assim, neste capítulo serão abordadas diferentes propriedades a ter em conta no processo de adesão.

1.5.1. Molhabilidade e ângulo de contacto

A molhabilidade do substrato é um fenómeno interfacial que consiste na aplicação de uma fase fluída que é completamente deslocada sobre outra fase, quer seja esta um sólido ou um líquido/fluido.^[12]

Para melhor descrever a molhabilidade do substrato é necessário avaliar o ângulo de contacto de um líquido (normalmente água) nesse mesmo substrato. Assim, quando se coloca uma gota de líquido no substrato esta ou se espalha de modo a formar um líquido uniforme e bastante fino ou permanece numa forma mais parecida com uma gota.^[13]

Este indicará qual a hidrofobicidade do substrato e a sua polaridade, propriedades que irão ser particularmente interessantes neste trabalho.

Estes parâmetros são extremamente importantes para a adesão, não só pelo facto de ser possível verificar se o produto se espalha bem pelo substrato, mas também, pelas suas características hidrofóbicas que permitem concluir se o produto vai apresentar uma boa adesão ao substrato. ^{[12][13]}

Assim, o ângulo de contacto da gota de líquido na superfície sólida é definido pelo equilíbrio mecânico da gota sob a ação de três tensões interfaciais: sólido-vapor (γ_{SV}), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-vapor (γ_{LV}).

Isto acontece porque a gota tende a adquirir a forma que minimiza a energia livre do sistema. Este sistema tem em conta os três elementos presentes: o líquido (representado pela gota), o sólido (substrato) e o gás (ar). Deste modo, é necessário que exista um equilíbrio de forças e um equilíbrio termodinâmico entre estes três sistemas: sólido, líquido e gasoso. ^[14]

Analisando a equação de Young (1) verifica-se que esta tem em conta a tensão superficial do sólido (γ_S), sendo este o fator que irá favorecer a expansão do líquido e ambos os termos da tensão interfacial do sólido-líquido (γ_{SL}) e a tensão superficial do líquido multiplicado pelo $\cos(\theta)$ o que se opõe à expansão dos líquidos. ^{[14][13]}

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

Através do ângulo de contacto é possível verificar qual a polaridade do produto ou do substrato que está a ser estudado. Para além disso, consegue-se ainda verificar se o substrato e o produto são muito ou pouco hidrofóbicos sendo que para ângulos inferiores a 90° remetem para superfícies hidrofílicas e superiores a 90° para superfícies hidrofóbicas. ^{[13][15]}

1.5.2. Adesão e coesão

A adesão e a coesão estão sempre relacionadas e são duas das mais importantes propriedades quando se estudam adesivos e selantes. Ambos os produtos necessitam de ter uma excelente adesão aos mais variados tipos de substratos e uma excelente coesão para serem considerados produtos de excelência. ^[16]

A coesão é a força de interação entre as moléculas no interior do material, dando assim forma ao produto. A adesão é a atração que resulta das forças entre as moléculas do produto e as do substrato. Contudo, a adesão e a coesão não podem existir em simultâneo e de forma igual. Por esta razão tem de existir uma força predominante tendo em conta o objetivo final do produto. Se a adesão for inferior à coesão o que irá acontecer é que as moléculas vão ser bastante coesas, no entanto não irão aderir ao substrato e este é um dos efeitos indesejados. Outro efeito indesejado ocorre quando as forças de adesão são aproximadamente iguais às forças de coesão e, neste caso, ambas as propriedades falham.^[16]

O que é desejado, quando se estudam os adesivos e selantes, é que exista uma força de adesão superior à de coesão e, deste modo, seja possível garantir que o produto adere ao substrato não perdendo a sua coesão, uma vez que a perda de coesão é bastante prejudicial, pois poderá levar à rutura do adesivo.^[16]

1.5.3. Adesão específica

Existem quatro de mecanismos de adesão. A saber: ancoragem mecânica (adesão mecânica), teoria de difusão, teoria eletrónica e teoria de adesão (adesão específica). Contudo os dois principais mecanismos, relevantes para este estudo, são: a adesão específica e a adesão mecânica.

A adesão específica corresponde a todas as interações químicas que ocorrem entre as duas fases, sendo estas o produto e o substrato, não tendo em conta qualquer tipo de geometria nem que tipo de material se esteja a utilizar.

Por outro lado, na adesão mecânica tudo depende do tipo de material que se está a utilizar, da sua geometria e das suas propriedades.

Dentro da adesão específica existem quatro tipos de ligações: ligações iónicas, covalentes, secundárias e de valência e a formação de complexos quelatos.^[17]

A formação de ligações iónicas ocorre especialmente quando os substratos em que o produto é aplicado são minerais ou metais com camadas oxidadas. Estas ligações são consideradas relativamente fracas, não pela força que estabelecem entre si, mas sim pela durabilidade das mesmas. Estas têm presente um grande problema associado, uma vez que

quando ocorre o contacto com a água as ligações são destruídas, provocando a perda de adesão ao substrato. Isto revela-se extremamente complicado quando se pretendem utilizar produtos que apenas formem ligações iónicas em superfícies húmidas e as quais podem aparecer/entrar em contacto com água.^[17]

As ligações covalentes são umas das ligações mais fortes que podem ocorrer. Estas ocorrem maioritariamente quando os substratos são poliméricos. Desta forma, poderá ocorrer uma reação química entre o substrato e o adesivo, formando assim uma ligação extremamente forte.

As ligações secundárias de valência são das ligações mais fracas, no entanto, são as que ocorrem com maior frequência. Estas ligações exigem que as moléculas do produto e do substrato estejam bastante próximas para que se possam interligar.^[17] Dentro destas ligações existem ainda três tipos diferentes:

- Interações dipolo-dipolo: para que ocorra este tipo de ligações é necessário que existam grupos polares (dipolos permanentes) na superfície do substrato e do adesivo.
- Pontes de Hidrogénio: existe a formação de pontes de hidrogénio entre o adesivo e o substrato. Estas ligações têm uma desvantagem muito grande pois, na presença de água, quebram-se.
- Forças de dispersão: são as forças mais difíceis de explicar, no entanto são extremamente importantes. A dispersão aumenta com o aumento da massa molecular. Nos materiais não polares elas são, virtualmente, as únicas forças presentes.

Por fim, existe a formação de complexos quelatos. Esta formação ocorre nas superfícies metálicas, é extremamente estável, tendo tendência para melhorar na presença da humidade. Um dos melhores exemplos é quando se estuda a adesão de resinas epóxi curadas com aminas em substratos metálicos.^[16]

1.6. Reologia

É um ramo científico que envolve o estudo de processos de fluidez e deformação de fluidos, mais ou menos viscosos, muito importante quando se pretende estudar a forma como

determinados materiais irão responder a determinados tipos de deformação. Assim, para conhecer, caracterizar e melhorar os produtos em análise é necessário que exista um estudo reológico dos mesmos com o objetivo de estudar e, simultaneamente, prever qual o seu comportamento quando sujeitos às demais forças. Para efetuar este estudo, procede-se à realização de testes, como por exemplo testes de stress/relaxamento, deformação, entre outros.

O estudo reológico fornece informações bastante importantes quando se estudam adesivos e selantes pois, quando estes produtos são expostos a determinados tipos de deformação é necessário garantir que os mesmos tenham uma boa elasticidade e que não se rasguem/partam. Esta é uma das propriedades que o estudo determina.^[18]

Outra propriedade importante que a reologia também estuda é, precisamente, a viscosidade do produto e como este irá responder quando sujeito a uma tensão de cisalhamento. De acordo com a sua resposta, é então possível determinar se o fluido que está a ser estudado consiste num fluido Newtoniano ou num fluido não Newtoniano.^[18]

Deste modo, para determinar qual é o tipo de fluido que está presente no estudo é necessário verificar a lei de Newton que se refere à viscosidade. Esta lei relaciona a tensão de corte (τ) e a velocidade de corte (γ) segundo a Equação (2).

$$\tau = \eta \times \gamma \quad (2)$$

Assim, para que o fluido seja considerado Newtoniano, é necessário que a sua viscosidade se mantenha constante quando ocorre um aumento da velocidade de corte. Caso isto não aconteça, o fluido é considerado um fluido não Newtoniano, sendo este o caso dos selantes e adesivos.^[19]

Os fluidos não Newtonianos são, geralmente, líquidos complexos ou preparações semissólidas. Estes são caracterizados por uma viscosidade aparente, dependendo da velocidade de corte aplicada.^[19] Considerando o que foi exposto anteriormente, os fluidos não-Newtonianos podem ser considerados pseudoplásticos, plásticos e dilatantes entre outros, consoante a sua resposta viscosa em relação à tensão de corte aplicada.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

2.1.1. Produtos utilizados

Neste estudo foram utilizados diversos produtos cuja aplicação é idêntica à do PowerCoat™ para que se torne possível avaliar e comparar o produto em estudo com os demais comercializados pela concorrência. É de notar que existe outra opção na empresa que corresponde ao PowerCoat – Rapid™, sendo este um produto de base MS, no entanto tem propriedades diferentes como por exemplo o tempo de formação de película menor.

Deste modo, foram selecionados três produtos da concorrência para comparar com ambos os produtos da Pecol. Estes são o produto A (cor branca), B (cor terracota) e C (cor preta), sendo os dois primeiros compostos por polímero de base MS e o terceiro composto por uma base 100% silicone.

Tabela 2.1 – Características de todos os produtos utilizados.

	A	B	C	Rapid™	PowerCoat™
Base	MS	MS	Silicone	MS	MS
Cor	Branco	Terracota	Preto	Branco/Terracota	Branco/Terracota
Densidade g/ml a 20 °C	1,30	1,50	1,30	1,50	1,50
Temperatura de aplicação °C	+5 a +40	+5 a +50	+10 a +30	+5 a +50	+5 a +50
Elasticidade	250%	400%	400%	400%	400%
Resistência a temperatura extremas °C	-40 a +90	-40 a +90	-20 a +80	-40 a +90	-40 a +90

É de realçar que ambos os produtos da Pecol foram estudados na cor branca e terracota, no entanto e depois de inúmeras tentativas, foi impossível obter do fornecedor qual o pigmento utilizado para garantir ao produto a cor terracota.

2.1.2. Carga

A carga utilizada foi óxido de titânio, pois é uma das cargas mais utilizadas na produção de selantes e adesivos. Este uso deve-se ao facto de ser um pigmento branco de elevada eficiência que confere aos produtos brilho e a sua cor branca. Para além disto, é também utilizado para conferir ao produto estrutura, deixando-o mais rijo e com uma cura mais rápida. Este produto também confere ao produto a resistência aos raios ultravioleta.^[21]

O óxido de titânio utilizado foi adquirido na *Sigma Aldrich*, com grau de pureza superior a 99% e um tamanho de partícula de aproximadamente 44 µm.

2.1.3. Promotor de adesão

Um dos componentes mais importantes, quando o objetivo final do trabalho consiste em melhorar a adesão do PowerCoat™, é o promotor de adesão. Neste trabalho o produto utilizado foi o *SILQUEST A – 1120J Silane* da *Momentive*. Este é um produto com habilidades bastante desejadas como por exemplo a sua capacidade de funcionar como agente de reticulação, como modificador de superfície e como promotor de adesão. Neste caso, o seu principal objetivo irá ser funcionar como agente de reticulação e melhorar a adesão do produto ao substrato melhorando não só a sua resistência a químicos, mas também melhorar a durabilidade do produto e resistência à humidade.^{[22], [23]}

Para além das propriedades apresentadas, este promotor de adesão também funciona como agente de dispersão garantindo assim que o produto possa dispersar um número maior de pigmentos ou cargas presentes na mistura, diminuindo dessa forma a viscosidade e melhorando os critérios de aplicabilidade.^[23] Na Figura 2.1 está presente a estrutura química do produto utilizado.

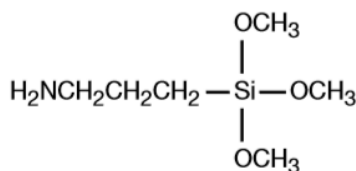


Figura 2.1 – Estrutura química de *SILQUEST A – 1120J Silane* da *Momentive*.^[23]

2.2. Métodos

2.2.1. Extrato Seco

Este estudo consiste em colocar uma determinada quantidade de produto numa caixa de Petri, com a massa previamente pesada, numa estufa sem ventilação a 50 °C, durante uma semana, para que a água e os restantes solventes possam evaporar. A perda de carga é monitorizada ao longo de 7 dias, retirando o copo e pesando. O quociente entre a massa de sólido pesado e a massa da amostra pesada multiplicada por 100, dá-nos a informação percentual do extrato seco (Equação (3)). [24][25]

$$\frac{m(\text{sólido})}{m(\text{líquido})} \times 100 = \% \text{ Massa ativa} \quad (3)$$

Este estudo foi realizado na Pecol, sendo todos os equipamentos pertencentes à mesma. As pesagens foram efetuadas na balança *EU – C 7500PT LCD* da *PORTEPIM*, Sociedade de Representações SA e a estufa utilizada é a *Mammert Incubator Oven*.

Na Figura 2.2 é possível observar como o produto foi preparado e a estufa utilizada.



Figura 2.2 – Estudo do extrato seco.

2.2.2. Avaliação do tempo de formação do filme

A avaliação do tempo de formação do filme segue os procedimentos de controle de qualidade da empresa, e consiste no toque no produto que foi aplicado utilizando uma superfície isenta de gorduras, poeiras e humidade, inicialmente de 5 em 5 min. Decorridos 40 min, a medição passa a ser efetuada a cada minuto. Deste modo, é possível verificar se o filme já se apresenta formado ou se o produto ainda se apresenta fluido.

2.2.3. Avaliação do tempo de cura

Para se avaliar o tempo de cura do produto foi utilizado um medidor de dureza *Sauter HDA 100-1, Shore A*, com um erro associado de $\pm 0,1$ HA. A evolução da cura do produto está diretamente relacionada com a dureza do mesmo visto que esta aumenta com a reticulação que ocorre no produto.

Para se proceder à avaliação do tempo de cura do produto foram então preparados os filmes utilizando uma espátula com uma ranhura com 6 mm de altura. Deste modo todos os filmes apresentavam a mesma espessura garantindo a uniformidade de resultados.

Estes foram então preparados e o tempo de cura foi medido a cada 24h verificando como a cura iria ocorrer ao longo do tempo. Estes testes foram realizados e repetidos três vezes. Mais uma vez este procedimento segue os procedimentos internos da empresa.

2.2.4. Avaliação das propriedades autonivelantes do produto

Para se proceder à avaliação das propriedades autonivelantes dos produtos é necessário aplicá-los todos sobre a mesma superfície e utilizando o mesmo método de aplicação. Deste modo, procedeu-se à aplicação do produto sobre uma superfície de plástico recorrendo ao uso de uma trincha de 19 mm e, de seguida, foi necessário deixar o produto curar durante 24 h.

Posto isto, é analisado o filme, verificando-se se este apresenta alguma irregularidade proveniente da aplicação do mesmo. Quanto mais uniforme for o filme melhores são as suas propriedades autonivelantes.

Mais uma vez, este procedimento segue os procedimentos internos da empresa.

2.2.5. Teste reológico

Os testes reológicos foram realizados com o principal objetivo de estudar a relação entre a viscosidade e a tensão de corte de todos os produtos a estudar. Neste caso, utilizou-se o reómetro *Haake Mars* da *Thermo Scientific*, apresentado na Figura 2.3, pertencente à Universidade de Coimbra. A geometria utilizada foi de cone e prato.

A realização deste estudo foi realizada num intervalo de tempo de 300 segundos e a gama da tensão de corte é de 1 a 50 Pa.

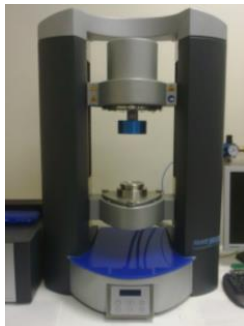


Figura 2.3 – Reómetro Haake Mars da Thermo Scientific utilizado nos estudos reológicos

Para a realização do estudo de penetração foi utilizado o mesmo reómetro apresentando anteriormente.

Numa primeira fase foi necessário preparar todos os filmes a estudar e garantir que todos possuíam aproximadamente a mesma espessura. Esta é definida utilizando uma espátula com 6 mm de altura garantindo assim que todos os filmes fiquem com a mesma espessura. De seguida, estes foram colocados no reómetro e sujeitos a uma força constante até que seja atingida a penetração definida. Este teste foi realizado numa gama de temperaturas bem definida começando numa temperatura de 10 °C negativos e com incremento de 10 °C até à temperatura de 60 °C, com o objetivo de verificar qual o comportamento dos filmes a diversas temperaturas.

2.2.6. Teste de humidade

O teste de humidade foi realizado com o objetivo de verificar como iria ocorrer a cura do produto na presença de uma maior quantidade de água. A humidade escolhida foi de 71% visto, que é uma humidade relativamente alta e que se poderá encontrar quando se aplicam estes produtos em diversos pontos do país.

Assim, foi preparada uma solução salina com o objetivo de atingir e controlar a humidade. Esta solução foi preparada a partir da saturação de água destilada com cloreto de sódio e posteriormente colocada num exsicador para evitar trocas entre o exterior e o interior

do mesmo, garantindo assim que o ambiente está controlado e que a sua humidade relativa se mantém aproximadamente constante.

Desta forma, e depois do sistema ter estabilizado, foi possível garantir que a humidade relativa fosse de aproximadamente 71%. Posto isto, procedeu-se à preparação dos filmes como está previamente explicado na avaliação do tempo de cura, que foram rapidamente colocados no interior do exsiccador. A evolução da cura dos produtos foi acompanhada pela evolução da dureza do filme, durante 7 dias.

2.2.7. Espectroscopia FTIR - ATR

O FTIR – ATR (Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – refletância total atenuada) é uma técnica analítica bastante utilizada que permite identificar as frequências vibracionais de uma determinada amostra e, dessa forma, identificar quais os grupos funcionais que estão presentes na mesma.^[26]

Neste trabalho, o seu objetivo principal é identificar os grupos funcionais relevantes na amostra estudada. Assim, o estudo foi realizado na zona do infravermelho, com comprimentos de onda compreendidos entre os 400 cm^{-1} e os 4000 cm^{-1} .

Para a realização deste estudo foi utilizado um espectrofotómetro FTIR *Nicolet 380* da *Thermo Scientific*, como se pode verificar pela Figura 2.4, pertencente à Universidade de Coimbra.



Figura 2.4 – FT-IR Nicolet 380 da Thermo Scientific.

2.2.8. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) mede a variação da massa em função da temperatura numa atmosfera controlada.

Esta técnica possibilita o conhecimento e a observação das alterações que a amostra ou substância adquire no decorrer do ensaio, permitindo a verificação de aspetos relacionados com a decomposição, oxidação, combustão, etc.

Existem três tipos de análises termogravimétricas sendo estas: “TG isotérmica”, “TG quase isotérmica” e “TG dinâmica ou convencional”.^[27]

Na TG isotérmica, a massa da substância é registada em função do tempo a uma temperatura constante. Na TG quase isotérmica, a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre a variação de massa; a partir do momento em que a balança deteta a variação de massa, a temperatura é mantida constante até se obter uma nova condição e assim sucessivamente durante a programação estabelecida previamente. Na TG dinâmica ou convencional, a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada, de preferência, a uma razão de aquecimento ou resfriamento linear.^[27]

As experiências realizadas com o objetivo de verificar uma alteração de massa num determinado “item”, devem ser realizadas com o auxílio de uma termobalança (associação forno-balança), existindo assim, a possibilidade de permitir um trabalho sob as mais variadas condições experimentais: diferentes atmosferas, razões de aquecimento/resfriamento, entre outros parâmetros.^[27]

Foram utilizados cadinhos de alumina como porta-amostras colocados na termobalança para se realizar a análise num *TG 209 Tarsus thermogravimetric analyzer (Netzsch 160 Instruments)*, pertencente à Universidade de Coimbra.

A amostra foi aquecida desde os 25 °C até aos 800 °C com uma atmosfera de 80/20 de azoto e com um caudal de gás de 50 ml/min de azoto.

2.2.9. Procedimentos de Adesão

Para realizar os estudos relacionados com a adesão é necessário, numa primeira fase, preparar os substratos poroso (cerâmico) e não poroso (lacado liso). Posteriormente aplica-se o produto por duas camadas.

A primeira camada foi aplicada diretamente sobre o substrato previamente limpo, para garantir que não existia a presença de qualquer pó ou gorduras que poderiam influenciar a adesão. A segunda camada foi aplicada seguidamente. Contudo, foi necessário esperar entre 6h a 24h, de modo a garantir que a primeira camada estivesse minimamente curada. Foi necessário esperar 7 dias para garantir que a cura estivesse completa.

2.2.9.1. Teste de *Peeling*

Para verificar se existe a adesão do produto ao substrato foi necessário realizar o teste de *peeling*. Este teste consiste na realização de um corte sob a forma de um cardinal sobre o canto inferior esquerdo ou direito do substrato. Posteriormente aplica-se fita-cola sobre o corte com uma elevada pressão e retira-se de seguida. Se a fita-cola não remover camada nenhuma do substrato significa que este apresenta uma boa adesão ao substrato.^[25]

Este processo pode ser verificado pelo esquema representado na Figura 2.5.

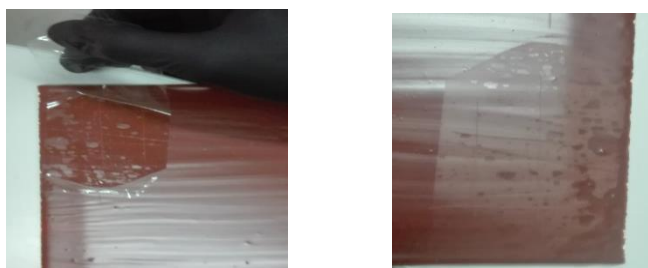


Figura 2.5 – Procedimento de *Peeling*.

2.2.9.2. Remoção utilizando uma força mecânica

Após a realização do teste de *peeling* é necessário garantir que o produto está definitivamente aderido ao substrato e que não se trata apenas de uma adesão aparente.

Assim, foi necessário aplicar uma força externa, utilizando por exemplo uma espátula, como está exemplificado na Figura 2.6. Esta espátula foi colocada entre o substrato e a camada, aplicando-se uma força constante com o objetivo de verificar a qualidade da

adesão. É de realçar que neste teste, a força aplicada depende do utilizador. Para que existisse a garantia de que a força aplicada seria sempre constante, independentemente do utilizador, dever-se-ia equacionar a utilização de um equipamento capaz de exercer essa força constante.

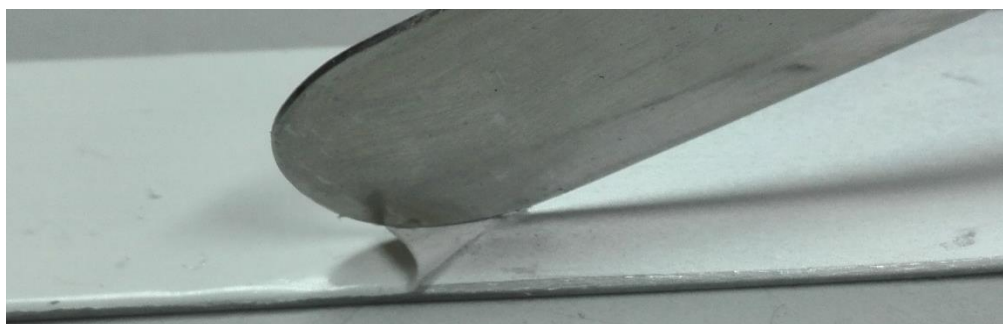


Figura 2.6 – Aplicação de força mecânica na camada.

2.2.10. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

O princípio de funcionamento do SEM baseia-se na incidência de um feixe de eletrões num ponto da superfície da amostra e a subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material. As amostras são percorridas sequencialmente por um feixe de eletrões acelerado, resultando na emissão de diversos tipos de radiação e eletrões, entre os quais os eletrões secundários (ES) utilizados na formulação da imagem da amostra. Os eletrões retrodifundidos (ER) permitem a distinção, na amostra em análise, de regiões de átomos leves e pesados.^[28]

O equipamento SEM é fornecido com um dispositivo de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), para a microanálise de elementos por EDS.^[29]

As observações dos filmes foram realizadas sem previamente ser efetuado qualquer revestimento adicional da superfície com filme de carbono. As imagens foram obtidas em diferentes ampliações e a microanálise por EDS (análise específica e geral) foi realizada para cada ampliação.

2.2.11. Ângulo de contacto

Para a medição de ângulo de contacto foram utilizadas amostras previamente preparadas e curadas durante 7 dias. Para além das amostras foi também medido o ângulo de contacto do revestimento já presente no lacado a usar como substrato.

O estudo foi realizado com recurso ao *OCA 20* (Figura 2.7), pertencente à Universidade de Coimbra, em que o fluido utilizado foi água à temperatura ambiente (20 °C).

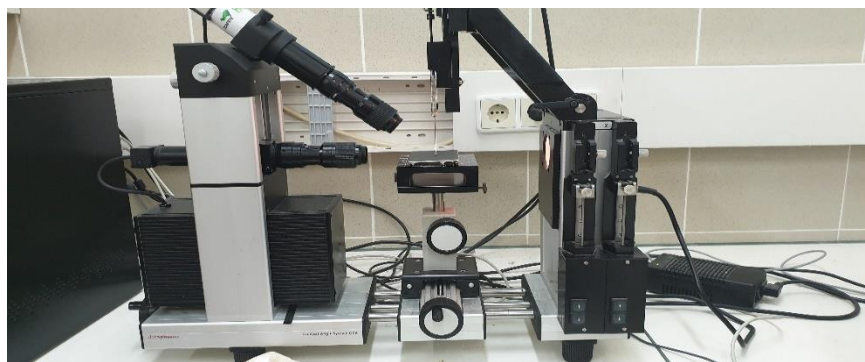


Figura 2.7 - Equipamento OCA Dataphysics

2.2.12. Preparação da amostra

Para a realização da alteração da formulação dos produtos a estudar (PowerCoat™ de cor branco e terracota) foi necessário, numa primeira fase, preparar-se um copo onde se colocou uma massa predefinida de produto (100g) à qual foi adicionada a percentagem de carga ou promotor de adesão desejado. De seguida, a mistura é misturada durante aproximadamente 2 minutos por um misturador RSLAB – 13 a aproximadamente 250 rpm. Com este procedimento é possível garantir que existe uma mistura uniforme, sem a formação de muitas bolhas de ar no interior do produto.

Para cada ensaio, preparam-se 3 amostras de modo a diminuir o erro e a uniformizar resultados.

3. Produto Comercial

Sendo o principal objetivo melhorar os produtos anteriormente referidos foi necessário, numa primeira fase, estudá-los e analisá-los, verificando quais são as principais características e diferenças, comparando-os com os demais produtos presentes no mercado.

Assim, e para dar início à caracterização dos produtos é necessário definir quais os produtos da concorrência que se pretende estudar. Foram então escolhidos três produtos, sendo dois deles (A e B) compostos por polímeros híbridos e o terceiro (C) é um produto composto por uma base 100% de silicone, sendo também conhecido como silicone líquido.

Por fim, o objetivo principal é verificar quais as melhores características de cada produto e assim poder reformular o impermeabilizante líquido tornando-o eficiente para um leque alargado de substratos.

3.1. Extrato seco

Com o objetivo de estudar os produtos foi necessário, numa primeira fase, determinar a percentagem de massa ativa presente nos mesmos, quantificando o extrato seco de cada produto.

As percentagens de massa ativa estão presentes na Tabela 3.1 e é possível verificar a existência de uma diferença bastante significativa nos dois produtos da PECOL, uma vez que esta é superior a 1%.

Tabela 3.1 – Percentagens de massa ativa com um erro associado de ± 0.1 .

	PECOL						Concorrência		
	PowerCoat – Rapid™			PowerCoat™			A	B	C
	Cinza	Branco	Terracota	Cinza	Branco	Terracota	Branco	Terracota	Preto
%	92,7	90,2	93,3	97,7	97,9	97,7	95,0	98,4	89,4

Quando se analisa a Tabela 3.1 é possível verificar que existem diferenças significativas entre os diversos produtos sendo eles de base MS ou de base 100% silicone (Produto C).

Começando por analisar o Rapid™ é possível verificar que existe uma diferença de massa ativa entre o produto com cores diferentes. Sabendo que o produto de referência e a

base de todos os outros é a cor branca, a análise será realizada em relação a esta. Assim, a diferença é de 3,1% e de 2,5% para as cores terracota e cinza, respectivamente. Estas diferenças podem ser explicadas pela adição de pigmento ou cargas de modo a conseguir atingir a cor ideal para o produto.

No entanto, as diferenças de massa ativa são bastante significativas quando se analisa e compara o Rapid™ e os demais produtos de base MS. Este é o que apresenta uma quantidade menor de matéria ativa e, conseqüentemente, o que apresenta uma maior percentagem de solventes. A diferença menos significativa é verificada quando se compara o Rapid™ de cor branca com o produto de base 100% de silicone (Produto C).

A diferença entre os dois produtos da Pecol é também significativa pois existe uma diferença de massa ativa entre as cores branca, cinza e terracota de 7,7%, 5% e 4,4%, respectivamente. A partir desta comparação já é possível retirar a ideia de que existe uma diferença na quantidade de solventes/matéria ativa associada a cada produto.

Quando comparado aos restantes produtos da concorrência, verifica-se exatamente o mesmo, existindo diferenças bastante significativas para o produto A e B. A diferença do produto Rapid™ branco para o produto A é de 4,8% e do Rapid™ terracota para o produto B é de 5,1%.

No entanto, quando se procede à análise do PowerCoat™ a diferença de massa ativa entre o produto de cores diferentes é de apenas 0,2%. Existe ainda outra diferença quando comparado ao Rapid™, sendo neste caso, que a cor que apresenta maior percentagem de massa ativa é a cor branca.

Quando se compara o PowerCoat™ aos produtos da concorrência verificam-se também algumas diferenças. No entanto, estas não são tão drásticas como as registadas relativamente ao Rapid™. A diferença mais significativa verifica-se entre o PowerCoat™ de cor branca e o produto A, sendo esta de aproximadamente 3%. Quando comparado com o produto da concorrência B a diferença não é tão significativa, sendo inferior a 1%.

Em suma, pode-se concluir que o Rapid™ é um produto com uma percentagem de solventes superior versus os restantes analisados, ao contrário do PowerCoat™ que

apresentou uma percentagem de matéria ativa superior e um maior equilíbrio entre os produtos com cores diferentes.

3.2. Aplicabilidade

De modo a avaliar o desempenho dos produtos a estudar, foram preparados os filmes tal como seriam aplicados no mercado. Todos os filmes foram preparados com a mesma espessura, o mesmo tipo de trincha e nas mesmas condições de temperatura (19 °C) e humidade relativa de 55%.

Os resultados obtidos de acordo com os principais critérios de aplicabilidade estão compilados na Tabela 3.2. Esta avaliação é meramente qualitativa e seguiu os procedimentos aplicados na empresa.

Tabela 3.2 – Aplicabilidade para o consumidor dos produtos em estudo.

Critérios	PECOL						Concorrência		
	Rapid™			PowerCoat™			A	B	C
	Cinza	Branco	Terracota	Cinza	Branco	Terracota	Branco	Terracota	Preto
Espalhamento	++	++	++	-	-	-	-	-	+
Propriedades Autonivelantes	+	+	+	++	++	++	+	+	--
Aplicabilidade Superfícies húmidas	+	+	+	++	++	++	+	+	-
Pintável	+	+	+	+	+	+	+	+	--

-- Muito mau; ++ Muito bom

Analisando a Tabela 3.2 é possível verificar que o produto da concorrência C (silicone líquido) é o que apresenta as piores características em todos os pontos exceto no espalhamento, porque é um produto menos espesso. Por sua vez, o Rapid™ é o produto mais completo tendo a melhor capacidade de espalhamento e características bastante boas no que toca ao resto dos critérios de aplicabilidade.

De seguida, o produto melhor é o PowerCoat™ sendo que a sua pior característica o espalhamento.

Deste modo é possível verificar que os melhores produtos presentes no mercado são o PowerCoat™ e o Rapid™.

Quando se faz a análise conjunta dos critérios de aplicabilidade e considerando que apenas a massa de carga vs solvente é alterada, pode concluir-se que quanto maior for a percentagem de solvente presente no produto melhor irá ser o seu espalhamento.

Por fim, e tendo em conta os critérios previamente apresentados, é possível excluir deste estudo o produto da concorrência C devido ao mau desempenho no que diz respeito aos critérios de aplicabilidade.

3.3. Testes Reológicos

De seguida, passou-se à avaliação das propriedades reológicas dos produtos em estudo para melhor interpretar o critério do espalhamento. Assim, foram realizados dois testes reológicos, sendo eles o estudo da variação da viscosidade com a tensão de corte e o estudo da elasticidade através do teste de penetração do filme.

3.3.1. Relação entre a Viscosidade e tensão de corte

Uma vez que o Rapid™ teve uma capacidade de espalhamento superior aos restantes produtos analisados, importa por isso estudar a viscosidade. Pela Figura 3.1 é possível verificar as diferenças presentes entre os produtos PowerCoat™ e Rapid™ nas cores branca e terracota. É possível constatar que, a tensões de corte baixas, a viscosidade dos produtos é similar não existindo diferenças significativas entre os mesmos. Isto explica-se pelas interações intramoleculares no seio do polímero, que o mantêm unido e coeso (apresentando uma forma de gel viscoso). No entanto, quando as tensões de corte começam a aumentar, ou seja, quando começa a ser exercido sobre os fluidos uma força próxima dos 3 Pa, essas interações vão sendo interrompidas especialmente no Rapid™ o qual fica mais fluído do que o PowerCoat™. Ao aplicar esta tensão de corte as cadeias começam a dissociar-se, alongando-se e assim diminuindo a viscosidade. Deste modo, é possível verificar que, quando aplicada a força para realizar a aplicação do produto, o Rapid™ irá ter vantagem no espalhamento.

É ainda possível verificar que ambos os produtos apresentam, como seria de esperar, um comportamento de um fluido não Newtoniano. Isto significa que a relação entre a tensão

de corte e a viscosidade não aumenta de forma constante, mantendo o produto estanque na embalagem e fluido no momento de aplicação facilitando o trabalho do utilizador.

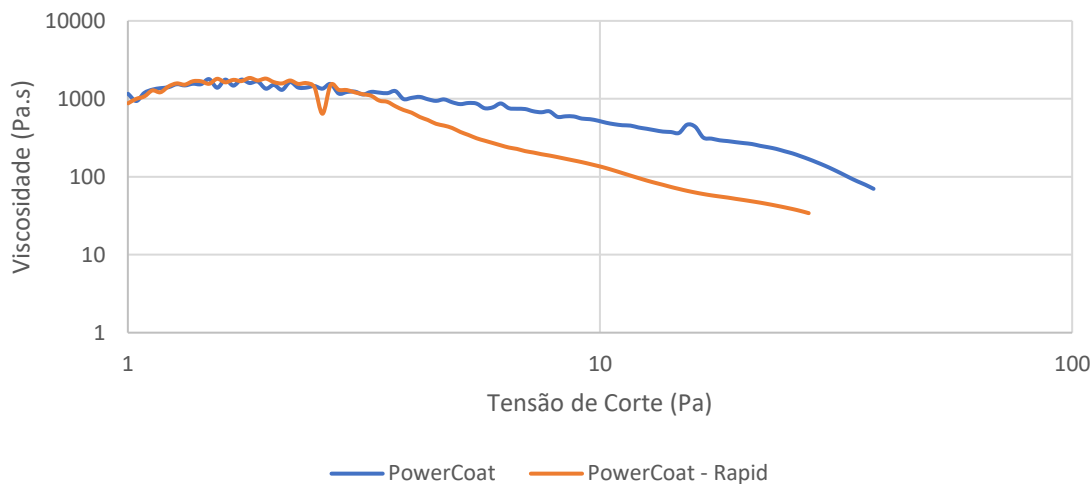


Figura 3.1 – Teste reológico. Comparação entre o PowerCoat™ e o PowerCoat – Rapid™ ambos de cor branca.

O mesmo teste foi realizado para a cor terracota (Figura 3.2). Neste caso, ambos os produtos (PowerCoat™ e Rapid™) apresentam uma viscosidade superior aos mesmos produtos de cor branca. É ainda de realçar que o PowerCoat™ de cor terracota resiste muito bem a tensões de corte baixas e, à medida que a tensão de corte aumenta, não existe uma diferença muito significativa na variação da viscosidade. O mesmo não se verifica quando se analisa o Rapid™ terracota. Este é um produto mais viscoso do que o Rapid™ de cor branca, no entanto, o seu comportamento é similar. Isto é, com o aumentar da tensão de corte, o produto resiste bem e mantém a sua viscosidade constante até a um certo ponto. Porém, a partir da aplicação de 10 Pa de tensão de corte, o Rapid™ terracota começa a ficar cada vez mais fluido que é exatamente o mesmo efeito que ocorre no Rapid™ branco, quando sujeito à aplicação de 3 Pa de tensão de corte.

Estas diferenças de viscosidade poderão estar relacionadas com a presença do pigmento para fornecer a cor terracota ao produto. No entanto, devido à impossibilidade de descobrir qual o pigmento utilizado é impossível ter a certeza qual o efeito que este irá ter.

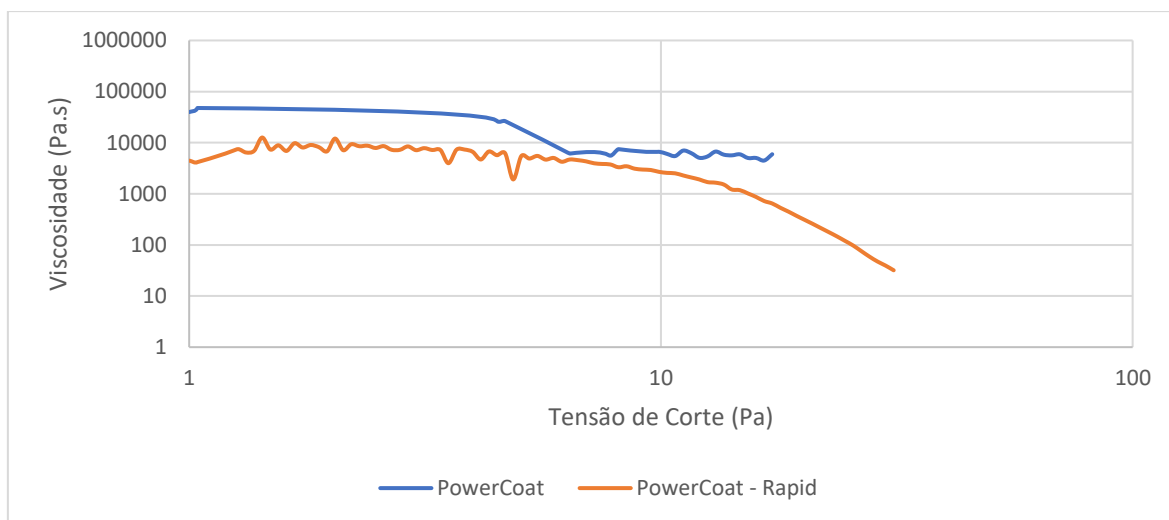


Figura 3.2 – Teste reológico. Comparação entre o PowerCoat™ e o PowerCoat - Rapid™ terracota

3.3.2. Teste de penetração

Para os testes de penetração foi utilizado um filme de PowerCoat™ e de Rapid™ ambos de cor branca e outros dois filmes da concorrência.

Este estudo irá permitir analisar o comportamento elástico dos produtos na gama de temperaturas previamente definidas. Assim, é possível verificar qual será a força média que o produto suporta, a diferentes temperaturas, e que o mesmo consiga voltar ao seu estado inicial.

Após a realização deste teste e analisando a Figura 3.3, é possível verificar que o comportamento do produto B, do Rapid™ e do PowerCoat™ é semelhante e todos resistem sempre aproximadamente à mesma força mesmo quando as temperaturas são diferentes. Por outro lado, o produto A sofre bastante com as temperaturas mais baixas (-10 °C) e mais elevadas (+60 °C) e, para além disso, a resistência deste à deformação é bastante menor quando comparada com os demais produtos analisados.

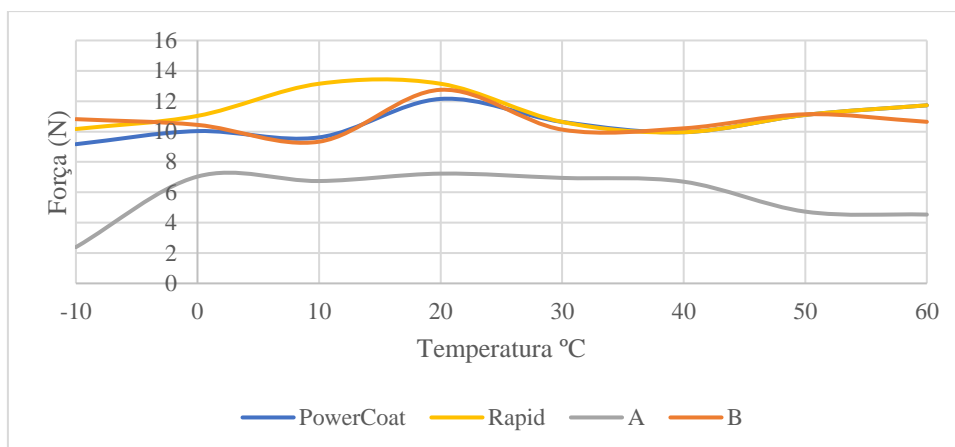


Figura 3.3 – Teste de penetração dos produtos A e B da concorrência, Rapid™ e PowerCoat™

Deste modo é possível concluir que o PowerCoat™, o Rapid™ e o produto B são os melhores dos produtos analisados uma vez que conseguem resistir, de uma forma geral, à mesma força aplicada, garantindo assim que o comportamento do filme é semelhante para qualquer temperatura a que este esteja sujeito.

Estes resultados já seriam de esperar pois, quando se analisa a Tabela 2.1 presente no Capítulo 2.1.1 ambos os produtos apresentam uma elasticidade de aproximadamente 400%, dados provenientes das fichas de segurança dos produtos. Devido ao mau comportamento do produto da concorrência A é possível excluí-lo deste estudo.

3.4. Influência da Humidade

Posteriormente estudou-se a influência da humidade sobre os produtos PowerCoat™ e Rapid™ nas cores branca e terracota. Este teste é bastante importante para garantir que os produtos não perdem características quando são aplicados em superfícies húmidas.

Como explicado anteriormente no Capítulo 2.2.6, ambos os produtos curam com a presença da humidade e, por esse facto, é expectável que o tempo de cura diminua na presença da humidade. Efetivamente, analisando a Figura 3.4, é possível confirmar essa diminuição do tempo de cura.

Verifica-se que a influência da humidade é muito mais significativa no PowerCoat™ do que no Rapid™, podendo-se assumir que, com uma humidade mais elevada o PowerCoat™ tem um processo de cura mais acelerado.

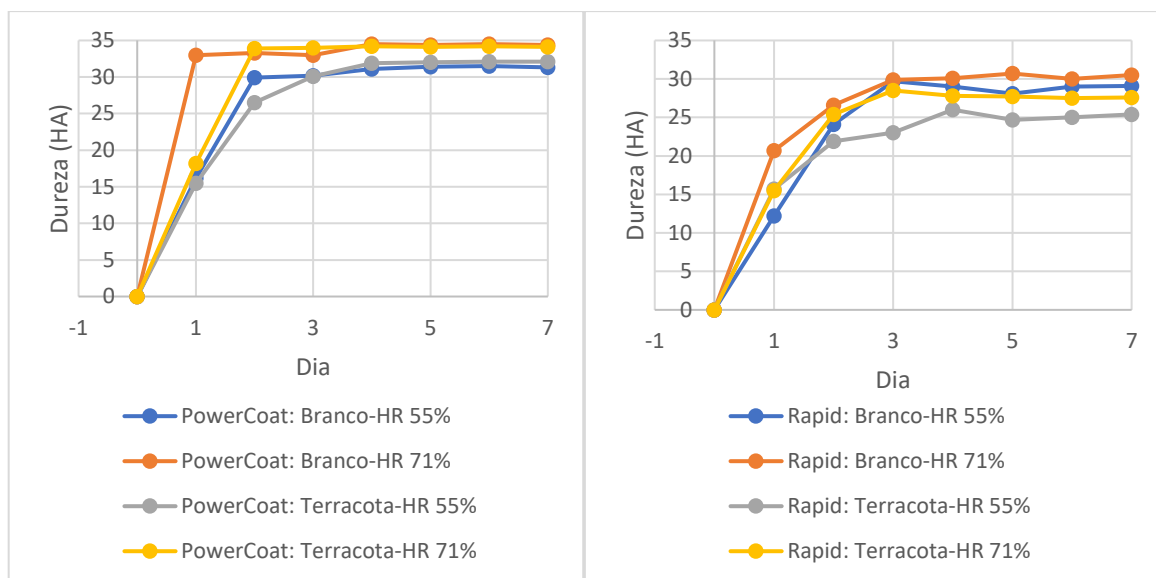


Figura 3.4 – Análise do PowerCoat™ e do Rapid™ a 71% e de 55% de humidade relativa para as cores branca e terracota.

Por fim, quando se verifica que os filmes estão completamente curados, estes são retirados e cortados para se verificar o interior dos mesmos. Em ambos os casos, os filmes não apresentam qualquer tipo de bolhas no seu interior e, por este motivo, é possível assumir que a reticulação do produto ocorre de forma homogénea.

É de notar que a cura completa do PowerCoat™ é bastante mais rápida, ocorrendo maioritariamente ao fim dos primeiros dois dias, enquanto que, por sua vez, o Rapid™ necessita de três dias para curar por completo. Esta diferença explica-se, pois, o tempo de formação de película no Rapid™ é de aproximadamente 20 min enquanto o PowerCoat™ demora aproximadamente 50 min a formar película. Assim, quanto menor for o tempo de formação de película, maior é a dificuldade de difusão das moléculas de água para o interior do produto, o que atrasa a sua cura. Isto é também importante no que toca às propriedades autonivelantes que estão não só relacionadas com a viscosidade do produto, mas também, com o tempo de formação de película. Assim, é possível verificar que as propriedades autonivelantes do PowerCoat™ são melhores bem como a sua cura no total, perdendo apenas no tempo de formação de película para o Rapid™.

É então possível concluir que estes produtos são indicados para aplicar em qualquer tipo de superfícies, sejam elas húmidas ou secas.

3.5. Espectroscopia FTIR – ATR

Foram realizados os espectros a ambos os produtos de ambas as cores (branco e terracota). Como é possível verificar pela Figura 3.5 ambos os produtos têm um espectro bastante parecido, existindo apenas pequenas alterações nas intensidades dos picos, em números de onda mais baixos.

Começando por analisar o comprimento de onda menor, o primeiro grande pico é verificado no número de onda de 720 cm^{-1} e 875 cm^{-1} corresponde a uma ligação de Si–C e Si–O respectivamente^{[30][31]}.

Praticamente todos os picos têm uma intensidade bastante significativa. De seguida, os picos presentes no comprimento de onda de 1075 cm^{-1} e de 1100 cm^{-1} representam ligações de álcoois secundários e de ligações Si–OC^[30]. O pico representativo 1275 cm^{-1} corresponde a ligações de éter. Existem ainda mais dois picos importantes, sendo eles aos 1370 cm^{-1} e aos 1420 cm^{-1} , que correspondem a ligações fenólicas.

O pico que corresponde ao comprimento de onda de 1727 cm^{-1} para além de representar os grupos carbonilo de éster também é conhecido por estar associado a grupos livres de uretano e representam aminas I e II relacionadas com os grupos aminosilanos presentes no produto^[30]. Por fim, existem 3 picos presentes entre os comprimentos de onda de 2867 cm^{-1} a 2960 cm^{-1} que correspondem aos grupos CH_2 e CH_3 .

Apesar de não existir nenhum pico representativo das ligações de poliuretano existem, no entanto, algumas referências ao pré polímero de poliuretano – poliéster podendo estar representadas aos 2970 cm^{-1} pois, este número de onda está associado a moléculas de isocianato.^[30]

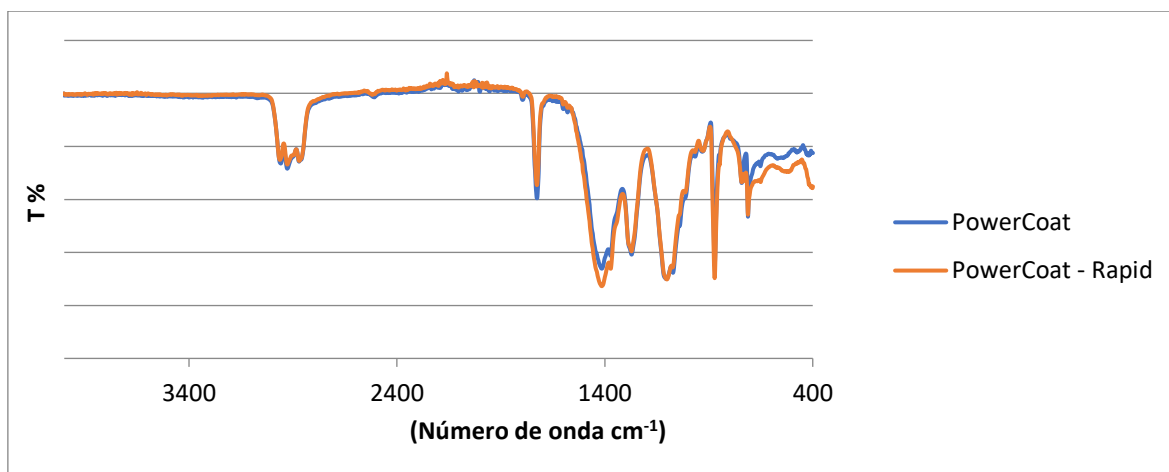


Figura 3.5 – FTIR do produto PowerCoat™ (1) e PowerCoat - Rapid™ (2) branco.

Tendo descrito grande parte dos picos representados, é possível verificar onde existem as maiores diferenças de intensidade. Essas estão presentes nos comprimentos de onda mais baixos e esses comprimentos de onda estão relacionados com as ligações de SiC e Si-O. Isto poderá estar relacionado com a presença de um número maior de grupos relacionados com os siloxanos. O óleo de silicone é bastante utilizado como promotor de adesão (adicionando grupos si) para os produtos de base MS e, para além disso, pode ainda ser utilizado para diminuir a viscosidade dos produtos.

Como é possível verificar pela Figura 3.5 e Figura 3.6, existe uma similaridade enorme entre os dois produtos (PowerCoat™ e Rapid™) independentemente da cor. Isto seria de esperar, pois a formulação de ambos os produtos é similar, uma vez que apenas se modifica o pigmento utilizado. No caso da cor branca existem apenas cargas (como por exemplo o óxido titânio), sendo estas as que dão cor ao produto.

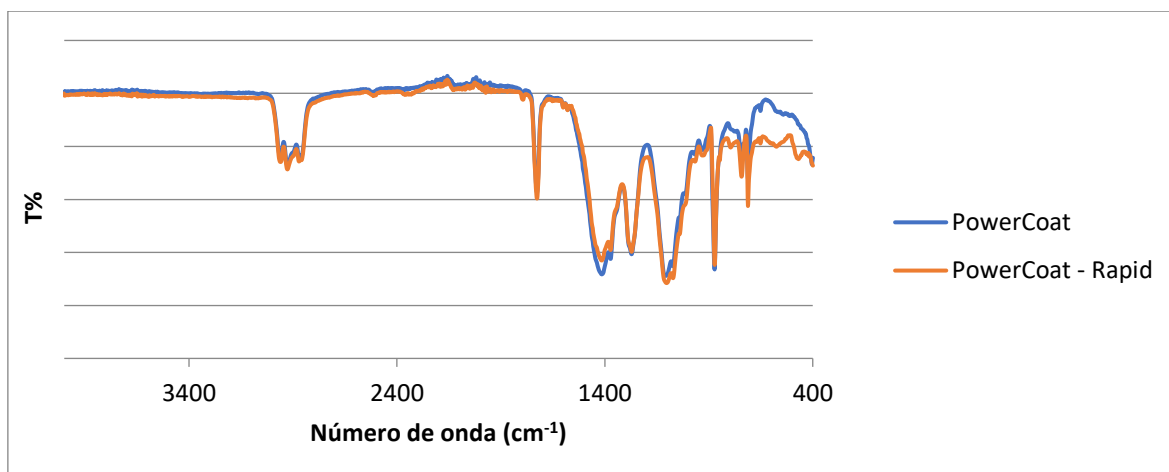


Figura 3.6 – FTIR do produto PowerCoat™ (1) e PowerCoat – Rapid™ (2) terracota

Utilizando esta técnica não é possível identificar qual é o pigmento utilizado. No entanto, quando comparadas as duas cores é possível verificar que as diferenças de intensidade se repetem exatamente nos mesmos locais apesar de não serem significativas.

Assim, mais uma vez é possível concluir que a grande diferença entre os dois produtos está na quantidade de grupos de Si presente nos produtos.

3.6. Termogravimetria

A análise de termogravimetria (TGA), descrita no Capítulo 2.2.8, utilizada pretende monitorizar a variação da massa do produto com o aumento da temperatura.

Este estudo foi realizado para o PowerCoat™ e para o Rapid™ de cor branca e terracota para tentar identificar quais seriam os patamares de perda de massa e o que estes poderiam representar.

Analisando a Figura 3.7 é possível verificar que a degradação de ambos os produtos é similar não existindo diferenças significativas. Isto era de esperar visto que a composição dos produtos também é similar.

Assim, existe uma perda de massa que começa aos 150 °C e vai até aos 350 °C. Neste intervalo os produtos que se degradam serão, entre os 150 °C e os 190 °C os grupos aminosilanos compostos por aminas I e II e grupos de Si-O. Porém, a degradação destes compostos poderá continuar até aos 275 °C.^[30]

O segundo ponto de degradação está compreendido entre os 350 °C e os 600 °C e, neste período, os produtos que se degradam são cadeias de éter, podendo existir também a presença de carbonilos. Por fim, existe o ultimo pedaço, que irá desde os 600 °C e, neste período, verifica-se a degradação do produto verificando-se a carbonização do mesmo.^[30]

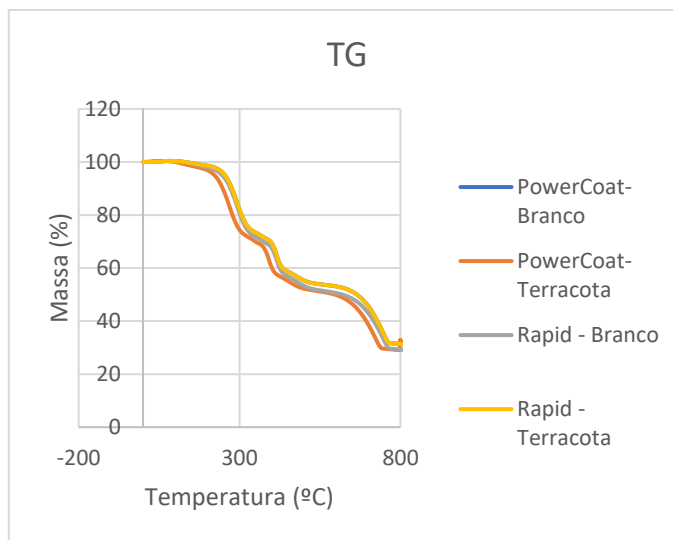


Figura 3.7 – Análise termogravimétrica do PowerCoat™ e Rapid™

3.7. Adesão aos substratos

Numa primeira fase, e mesmo antes de se iniciarem os testes relacionados com a adesão, foi necessário escolher o tipo de substrato sobre o qual se iriam realizar os testes. Assim, optou-se por escolher dois tipos de substratos sendo um deles poroso e outro não poroso. Tendo em conta o mercado e as principais utilizações do produto foi escolhida uma cerâmica como substrato poroso e um lacado como substrato não poroso.

Os lacados correspondem a peças de alumínio que são sujeitas a um tratamento. Este tratamento tem como propósito criar uma camada que proteja os metais contra a corrosão, contra os ataques químicos (produtos de limpeza, por exemplo) e por vezes até lhes confere cor e/ou rugosidade. Esta camada protetora torna bastante difícil a adesão de todos os produtos em geral, particularmente dos produtos que estão em análise e, por essa razão este foi um dos substratos escolhidos.

O teste realizado é bastante simples e consiste na aplicação dos produtos nos substratos como se fosse uma aplicação real. Os filmes aplicados são de PowerCoat™ e de Rapid™ branco e terracota

Na Figura 3.8 apresenta-se uma imagem exemplo da aplicação do produto sobre o substrato poroso após a aplicação de duas camadas de Rapid™.

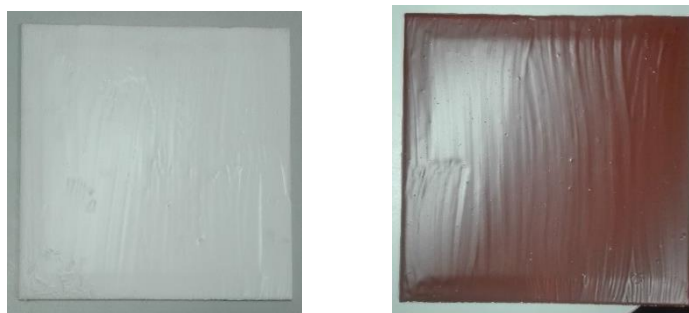


Figura 3.8 – Aplicação do produto PowerCoat – Rapid™ ao substrato poroso

O estudo da adesão aos substratos começou logo a partir do primeiro momento, medindo-se o tempo que o produto iria demorar a formar película. Como seria de esperar, o Rapid™ formou película mais rapidamente (25 min) do que o PowerCoat™ (50min). Para além desta avaliação é também possível verificar o comportamento do produto relativamente às suas propriedades autonivelantes. Logo numa primeira fase é possível verificar que o PowerCoat™ apresenta mais uma vez um comportamento melhor do que o Rapid™.

Ao fim de sete dias é possível verificar como os produtos aderem ao substrato. O primeiro teste a realizar para garantir que o produto aderiu bem ao substrato é um teste de *peeling*, descrito no cap. 2.2.9.1. Este teste foi efetuado a todos os produtos sendo eles aplicados no substrato poroso e no não poroso.

Seguidamente, aplica-se uma força mecânica sobre a camada, com o objetivo de verificar se o produto está aderido a 100% ou se é apenas uma adesão aparente.

3.7.1. Substrato poroso

Numa primeira fase foi estudado o substrato poroso, onde se avaliou a adesão do PowerCoat™ e do Rapid™ de cor branca e terracota.

Como é possível verificar pela Figura 3.9 todos os produtos apresentam uma adesão aparentemente boa. Após a realização do teste de *peeling*, confirma-se que todos os produtos registaram efetivamente uma boa adesão.

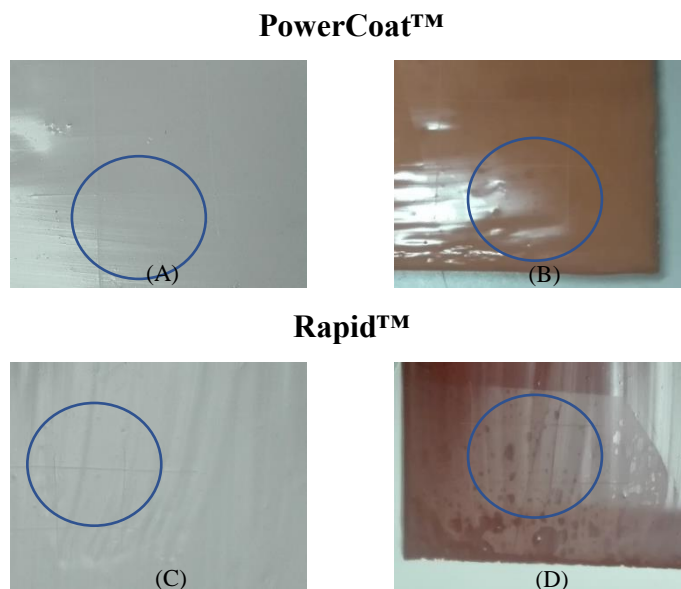


Figura 3.9 – Teste de *peeling* de PowerCoat™ e PowerCoat – Rapid™ sobre o substrato poroso.

No entanto, é possível verificar que, quando se realiza este teste no produto de cor terracota, existe a remoção de uma camada superficial como é possível verificar pela Figura 3.9 B e D. Apesar disso, a adesão do produto ao substrato é superior à força aplicada no teste de *peeling*, continuando ainda assim a verificar-se uma boa adesão.

Após a realização do teste aplicando uma força mecânica, verifica-se que todos os produtos registaram efetivamente uma boa adesão como é possível conferir na Figura 3.10.

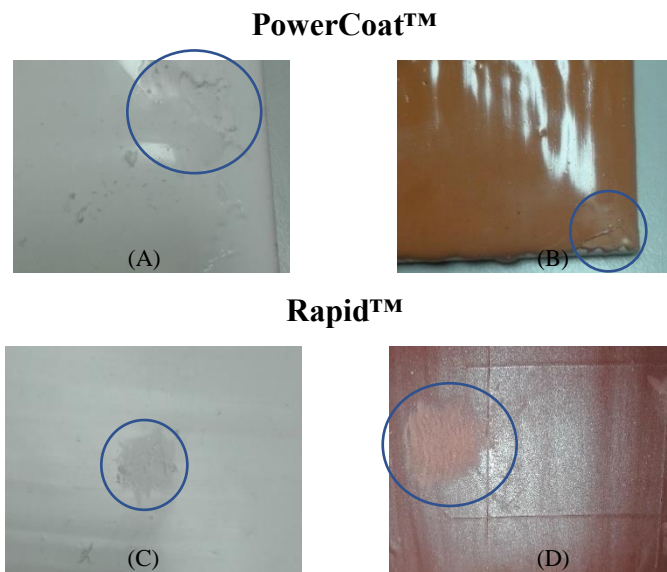
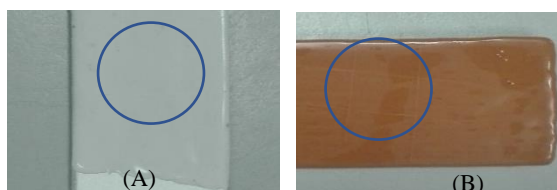


Figura 3.10 – Teste de adesão aplicando uma força mecânica (substrato poroso).

3.7.2. Substrato não poroso

A segunda fase do estudo da adesão aos substratos consiste na aplicação dos produtos ao substrato não poroso. Como é possível confirmar pela Figura 3. 11, constata-se que todos os produtos aplicados apresentam uma boa adesão ao substrato quando realizado o teste de *peeling*. No entanto, quando se analisam os produtos de cor terracota (Figura 3. 11 B e D) verifica-se a ocorrência da mesma situação previamente descrita no substrato poroso, ou seja, existe a remoção da camada superficial. Mais uma vez, esta situação continua a não ter qualquer influência na adesão do produto ao substrato.

PowerCoat™



Rapid™

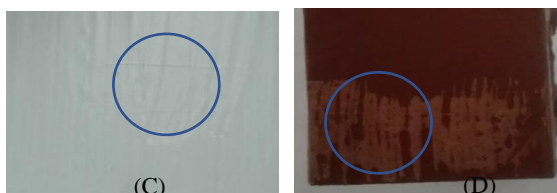
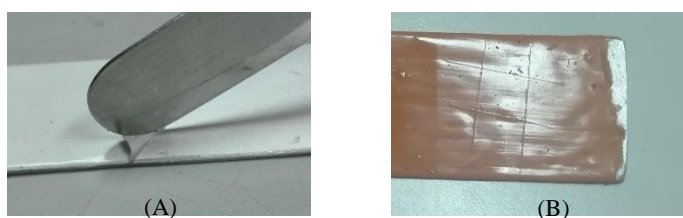


Figura 3. 11 – Teste de peeling de PowerCoat™ e PowerCoat – Rapid™.

Numa fase seguinte, realiza-se o teste com aplicação de uma força mecânica. Após essa aplicação, verifica-se que, tal como representado na Figura 3. 12, o produto Rapid™ regista uma boa adesão, uma vez que a camada não é removível, registando uma boa adesão ao substrato não poroso. Por outro lado, após a aplicação da mesma força mecânica, verifica-se que o produto PowerCoat™ não regista o mesmo comportamento que o Rapid™, uma vez que é possível remover por completo a camada que está ligada ao substrato, como é possível verificar pela Figura 3. 12.

PowerCoat™



Rapid™

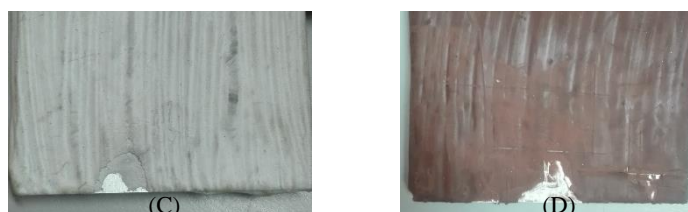


Figura 3. 12 – Utilização de força mecânica para realizar o teste de adesão de PowerCoat™ e PowerCoat – Rapid™.

Perante estes resultados, tornou-se necessário verificar o que aconteceu com o substrato não poroso e estudar a sua composição com o objetivo de prever e verificar o que poderá afetar a adesão do PowerCoat™.

3.7.2.1. Lacados

De modo a perceber porque é que o lacado repele o impermeabilizante, analisou-se a composição do mesmo. Assim, numa primeira fase, e sabendo pela bibliografia que a grande maioria dos lacados são tratados com resinas epóxi, foi necessário realizar uma análise elementar utilizando SEM – EDS, descrito no cap.2.2.10. Para além deste teste foi também realizado o teste de FTIR à superfície do lacado.

Deste modo, e analisando a Figura 3.13, é possível verificar que, quando se realiza a análise de SEM – EDS, existe uma elevada presença de carbono, oxigénio, óxido de titânio entre outros.^[32]

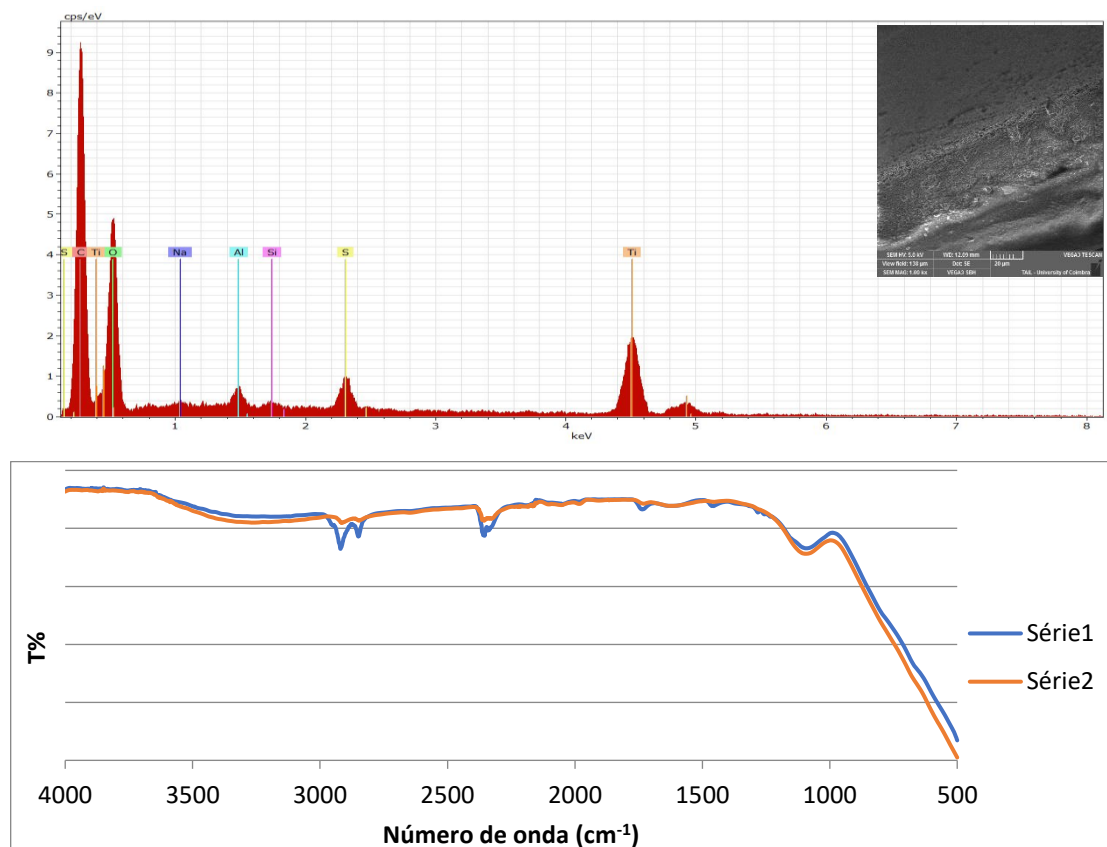


Figura 3.13 – Análise de SEM – EDS e FTIR ao lacado utilizado.

Na Figura 3.13 é possível verificar que existe a presença de ligações de CH_2 e CH_3 no número de onda de 2900 cm^{-1} e de ligações C-O presentes no número de onda de aproximadamente 1000 cm^{-1} que corresponde a ligações de C-O-C de epóxi.^[33] É possível ignorar os picos presentes no número de onda de 2200 cm^{-1} , pois corresponde ao dióxido de carbono.

Logo, é possível concluir que o produto aplicado no alumínio é coeirente com a presença de uma resinas epoxídica. Deste modo, é necessário verificar quais as relações entre esta camada protetora e o produto que se aplica por cima da mesma.

Com este objetivo em mente, é necessário estudar a molhabilidade do substrato e dos produtos. Este estudo é importante, pois se as molhabilidade forem bastante diferentes pode ocorrer a repelência do produto.

Para se verificar qual a molhabilidade do substrato, é necessário realizar um teste que consiste na avaliação do ângulo de contacto quer do produto quer do substrato.

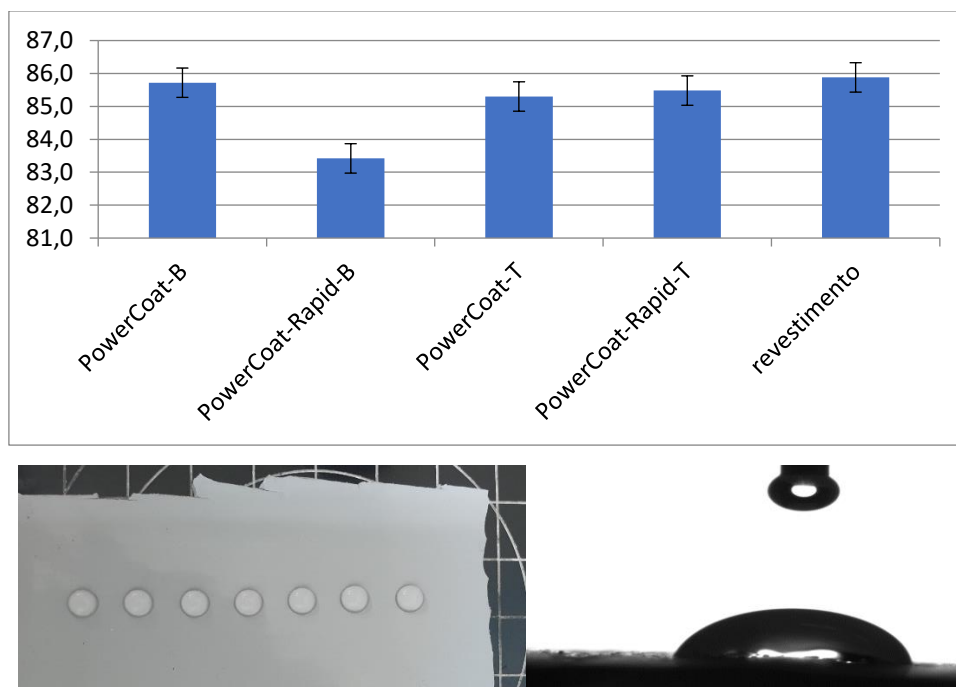


Figura 3.14 - Ângulo médio de contacto de todos os produtos estudados e do revestimento e respetiva imagem de gotas no filme.

Desta forma, e analisando a Figura 3.14, é possível verificar que o ângulo de contacto é idêntico para todos os produtos quando comparado com o ângulo de contacto do

revestimento. Isto significa que a pouca adesão do PowerCoat™ não está relacionada com as diferenças de hidrofobicidade do substrato e do produto.

3.7.2.2. Substrato sem tratamento.

Para garantir que o problema detetado reside nas interações entre o PowerCoat™ e o revestimento do alumínio é ainda necessário estudar o que irá acontecer quando se remove a camada protetora do substrato. Neste sentido, procedeu-se então à retirada de toda esta camada, com recurso a um meio abrasivo e realizou-se um estudo recorrendo ao SEM – EDS para verificar a composição do mesmo.

Como é possível verificar na Figura 3.15, o substrato sem qualquer tipo de tratamento é composto por alumínio e, de acordo com as fichas técnicas e de segurança do PowerCoat™, este deveria ter uma elevada adesão a este tipo de substratos.

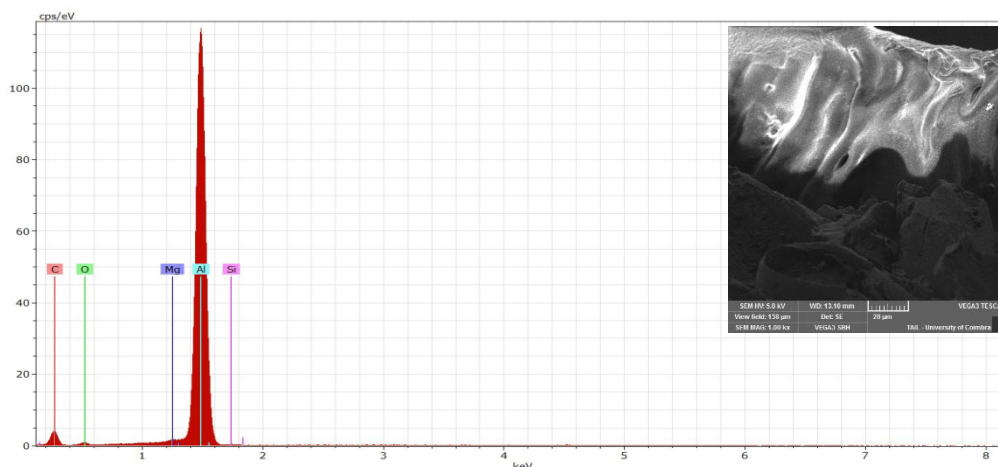


Figura 3.15 – Análise de SEM - EDS ao alumínio sem tratamento.

Desta forma, foi aplicado o PowerCoat™ de cor branca sobre o substrato sem tratamento, em duas camadas, como previamente explicado. Esperaram-se depois os sete dias para garantir que o produto estava curado. Ao fim desse período de tempo, realizou-se o teste de *peeling*, tendo-se verificado que o produto não registou qualquer tipo de problemas.

Posteriormente, voltou a realizar-se o teste aplicando uma força mecânica externa e, como é possível verificar pela Figura 3.16, o produto apresentava agora uma boa adesão. Após estes procedimentos, é possível concluir que o grande problema de adesão registado

com o produto PowerCoat™ é proveniente da camada protetora presente no lacado, uma vez que, se aplicado no substrato puro (alumínio) se verifica uma boa adesão.



Figura 3.16 – Adesão do PowerCoat™ no lacado sem tratamento.

É de salientar que este teste apenas foi realizado para garantir que o PowerCoat™ aderiria ao substrato sem tratamento, não sendo possível garantir que a adição do PowerCoat™ irá substituir o uso da camada protetora.

4. Produto formulado

Depois de feita a análise físico-química dos produtos e de feita a caracterização dos substratos em estudo, iniciou-se o desenvolvimento de algumas alterações à formulação do PowerCoat™ para que se conseguisse promover um maior poder de adesão.

Desta forma, foi definido um plano que compreendia duas fases: a primeira que consiste na adição de carga ao produto e uma segunda que consiste na adição de um promotor de adesão.

4.1. Adição de carga

Nesta fase foi necessário verificar qual seria a carga que iria ajudar e aumentar o poder de adesão do produto. Neste caso, foi escolhido o óxido de titânio como carga a adicionar, pois esta carga tem como objetivo dar corpo ao produto aumentando a reticulação do mesmo e por este motivo poderia ajudar na adesão do produto ao substrato.

Assim, e sabendo que a percentagem de óxido de titânio presente no produto poderá variar entre 2% a 5% de massa, foram selecionados teores de 1% e 2%, também em massa, a adicionar ao produto.

Para estudar a influência do óxido de titânio no produto foram estudadas cinco propriedades bastante importantes sendo elas viscosidade, tempo de cura, critérios de aplicabilidade, formação de película e por fim a adesão ao substrato.

É de realçar que este estudo foi realizado para as duas cores, branco e terracota. O procedimento, descrito no Capítulo 2.2.12, foi igual para todas as amostras.

Quando se realiza a adição de carga ao produto, seja ele de cor branca ou terracota, é possível verificar que, assim que se começa a agitar, o produto fica ainda mais denso e, conseqüentemente, menos fluido.

Analisando a Tabela 4.1, é possível verificar que, com a adição do óxido de titânio o espalhamento é prejudicado, o que seria de esperar visto que, assim que se realizou a adição se verificou um aumento de viscosidade. Para além deste aspeto, importa referir que o tempo de formação de película é relativamente inferior. No entanto, este facto não é significativo.

É de notar também que a propriedade autonivelante do produto também piora com a adição desta carga. Como referido anteriormente, estas propriedades dependem do tempo de formação de película bem como da viscosidade de produto e, se a viscosidade aumenta e o tempo de formação de película diminui era de esperar que esta propriedade fosse piorar.

Tabela 4.1 – Critérios de aplicabilidade importantes para o consumidor.

Propriedades	Cor Branca		
	Sem adição	1%	2%
Espalhamento	-	-	--
Propriedade autonivelante	++	++	+
Tempo de formação de película (min)	50	47	45
Cor Terracota			
Propriedades	Sem Adição	1%	2%
Espalhamento	-	-	-
Propriedade autonivelante	++	++	+
Tempo de formação de película (min)	50	48	46

-- Muito mau; ++ Muito bom

Para perceber qual o efeito que a carga iria ter no produto, foram realizados testes reológicos ao mesmo. Contudo, e apesar do tempo de formação de película não variar de forma significativa, o tempo de cura é extremamente rápido como se irá verificar posteriormente. Por este motivo todos os produtos, à exceção do produto de cor terracota com adição de 1%, estavam já totalmente curados quando se iniciou o teste reológico.

No entanto, o PowerCoat™ tem um comportamento bastante similar ao produto sem qualquer tipo de adição de carga como se pode constatar na Figura 4.1. Verifica-se que quando se aplica uma tensão de corte de aproximadamente 10Pa, o produto começa a diminuir a sua viscosidade o que seria expectável visto que este comportamento já tinha sido verificado no estudo reológico do produto.

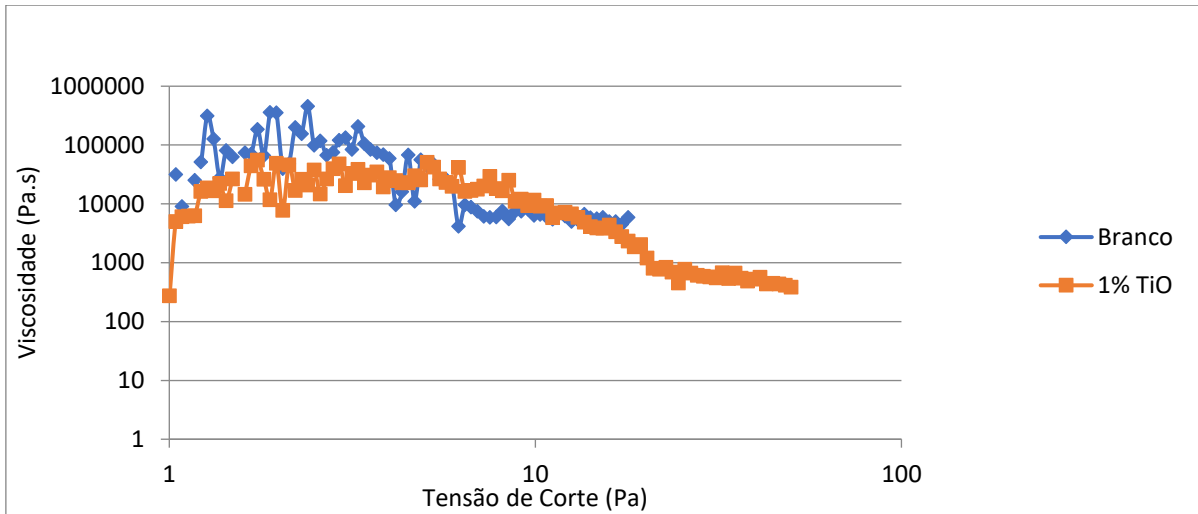


Figura 4.1 – Relação de viscosidade com a tensão de corte para a adição de carga de 1% de óxido de titânio.

Quando se analisa o tempo de cura dos produtos com a adição de carga, é possível verificar que, agora, o produto cura mais rapidamente e possui uma dureza superior ao original existente, independentemente da cor. Isto seria de esperar visto que a carga adicionada irá fornecer corpo ao produto, preenchendo os espaços vazios entre as moléculas e daí conseguir garantir uma dureza relativamente mais elevada, como se pode verificar pela Figura 4.2.

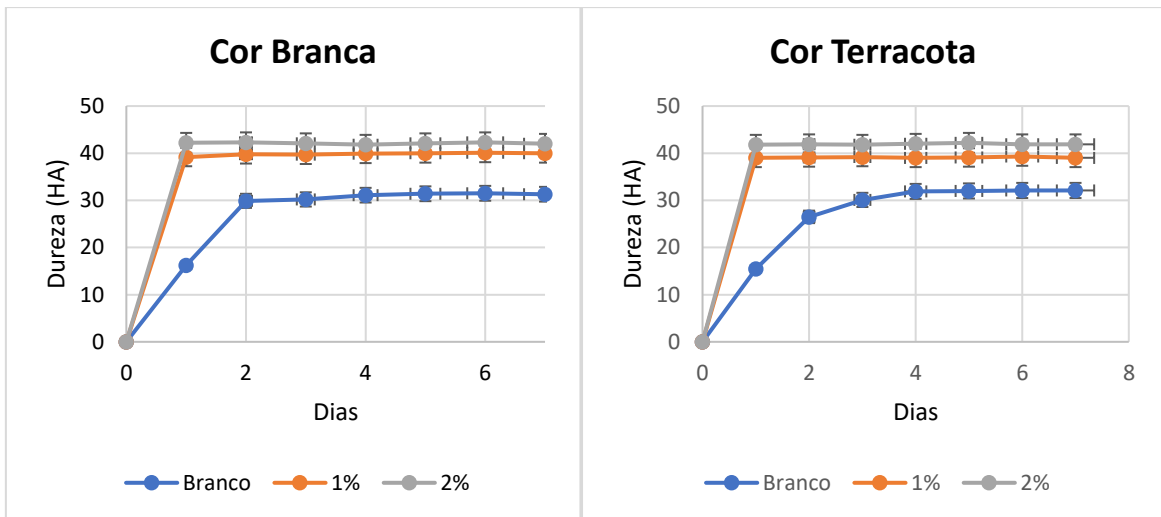


Figura 4.2 – Tempo de cura do PowerCoat™ branco e terracota com as diferentes percentagens de carga adicionadas.

É de salientar que é impossível garantir que as partículas de óxido de titânio estão completamente dispersas na mistura, o que poderá ter algum impacto quando se realiza a medição da dureza do filme. No entanto, apesar da presença de pequenas partículas no filme estas deverão afetar a dureza, mas não irão afetar o tempo de cura.

Quando se analisa a adesão do produto alterado (cor branca e terracota) ao substrato através do teste de *peeling*, é possível verificar, pela Figura 4.3, que este possui uma boa adesão ao substrato.

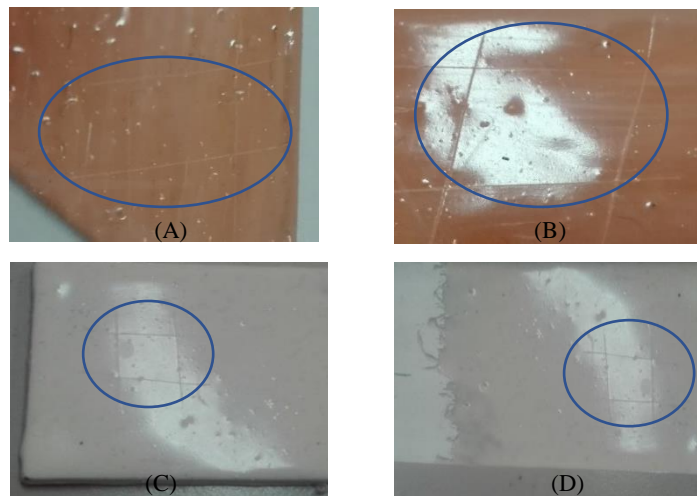


Figura 4.3 – Teste de *peeling* realizado ao produto com a adição de carga de 1% (A e C) e 2% (B e D).

Posteriormente, aplicou-se uma força mecânica externa sendo possível verificar que a adesão não é a melhor, uma vez que se constata que o produto se começa a separar do substrato.

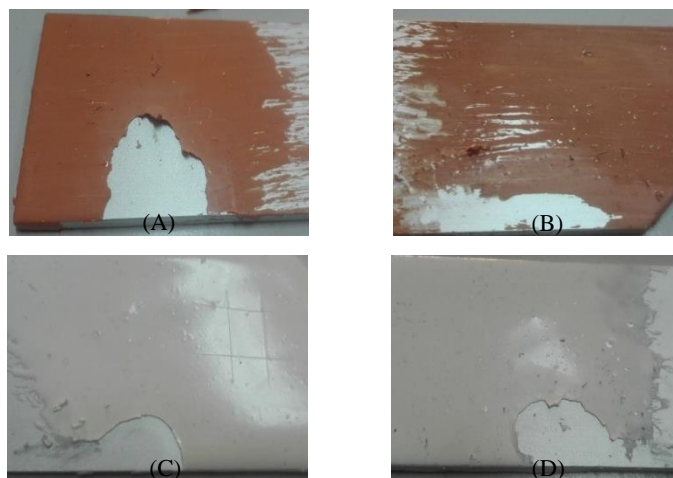


Figura 4.4 – Teste de adesão utilizando uma força mecânica para remover a camada. A carga adicionada de 1% (A e C) e 2% (B e D).

Deste modo, constata-se que a adição de óxido de titânio ao produto não só não melhora a adesão do mesmo, como também piora alguns dos critérios de aplicabilidade. A explicação para este acontecimento reside no facto de com o aumento da concentração de óxido de titânio pelo menos se estar a promover um aumento de viscosidade, prejudicando desta forma a aplicabilidade do produto.

Os processos utilizados para o PowerCoat™ de cor branca e terracota foram igualmente aplicados na cor cinza. Contudo, sendo os resultados idênticos aos registados para as duas cores apresentadas, não se justifica a sua inclusão neste trabalho, por não acrescentarem informação relevante.

4.2. Adição de promotor de adesão

O promotor de adesão mais utilizado na formulação de produtos de base MS é o óleo de silicone. A adição deste produto irá fornecer ao PowerCoat™ um maior número de grupos de siloxano o que, não só irá ajudar na adesão do produto ao substrato, mas também irá influenciar a reticulação do mesmo. Para além destes benefícios associados ao óleo de silicone, este é uma mistura fluída que, quando adicionado ao PowerCoat™, o tornará mais fluído e assim melhorar os seus critérios de aplicabilidade. [34]

Para este teste foram utilizadas três percentagens, sendo elas 1%, 2% e 5% em massa, de promotor de adesão. Os testes realizados são exatamente os mesmos que foram realizados quando se adicionou o óxido de titânio, para deste modo se obter uma linha de comparação.

Quando se realiza a adição do promotor de adesão aos produtos, de cor branca e terracota, e se começam a realizar as misturas, é possível verificar que o PowerCoat™, em ambas as cores, começa instantaneamente a ficar mais fluido. À medida que se aumentam as percentagens de óleo de silicone, a fluidez do produto aumenta.

Analisando a viscosidade da amostra alterada de cor branca comparando-a com o produto “original”, é possível verificar que o índice de viscosidade é bastante similar, mesmo alterando as percentagens de óleo de silicone adicionado. É de notar que o produto com a “adição” de 2% de promotor de adesão irá apresentar um comportamento idêntico ao produto original (Figura 4.5).

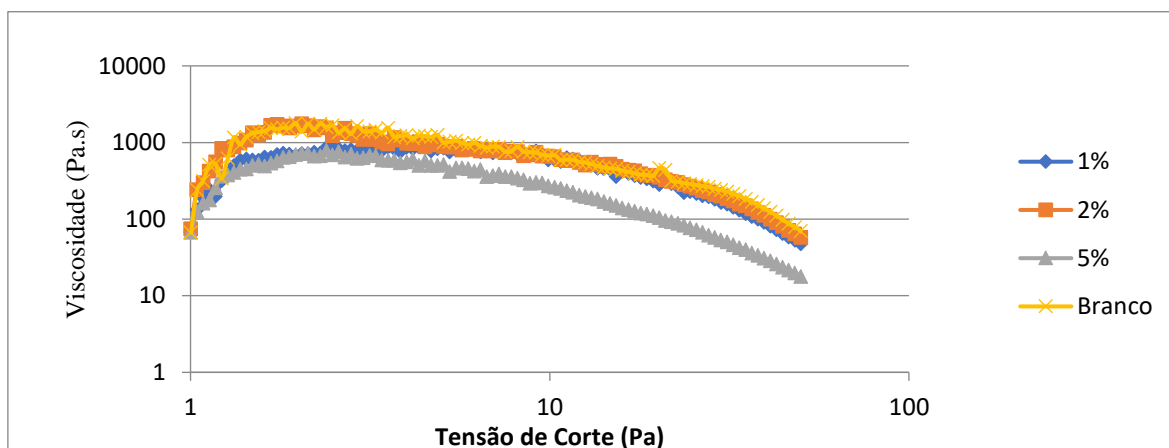


Figura 4.5 – Relação de viscosidade com a tensão de corte para as diferentes percentagens de promotor de adesão adicionado

Do mesmo modo, quando se analisa a viscosidade das amostras na cor terracota, comparando-as com o produto “original”, constata-se que os índices de viscosidade são relativamente inferiores e apresentam um comportamento mais constante. Quando comparados os produtos com as diferentes quantidades aplicadas, é possível verificar que o seu comportamento é idêntico como se pode constatar pela análise da Figura 4.6.

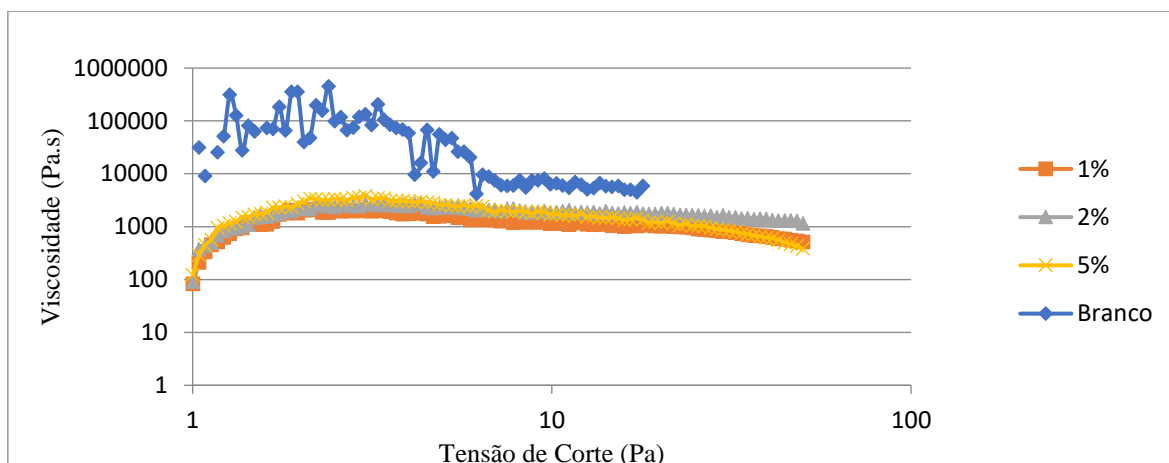


Figura 4.6 – Relação de viscosidade com a tensão de corte para as diferentes percentagens de promotor de adesão adicionado

Quando se procede à formação dos filmes, é possível verificar que as propriedades relacionadas com os principais critérios de aplicabilidade começam a melhorar. Deste modo, pode afirmar-se que se começou já a melhorar o produto antes ainda de se começar a realizar o teste principal.

Essas diferenças são bem visíveis quando se analisa a Tabela 4.2, para a cor branca e terracota. É possível conferir que não só o critério do espalhamento, mas também o tempo de formação de película melhoram significativamente quando se aumentam as percentagens de óleo de silicone, sem que se percam as propriedades autonivelantes do produto. Contudo, na cor terracota nem todos os aspetos são positivos, pois quando se aplica uma percentagem de 5% de óleo de silicone é possível verificar que o produto, devido à sua fluidez, irá escorrer se for aplicado numa superfície vertical.

Tabela 4.2 – Critérios de aplicabilidade importantes para o consumidor.

	Cor Branca			
Propriedades	Original	1%	2%	5
Espalhamento	-	+/-	+	+
Propriedade autonivelante	++	+	+	+
Tempo de formação de película (min)	50	30	28	25

	Cor Terracota			
Propriedades	Original	1%	2%	5
Espalhamento	-	+	++	++
Propriedade autonivelante	++	+	+	+
Tempo de formação de película (min)	50	29	27	25

-- Muito mau; ++ Muito bom

Assim, através de uma análise inicial é possível garantir que uma pequena adição de óleo de silicone irá melhorar significativamente o desempenho do produto tendo em conta o ponto de vista do utilizador.

Quando se analisa o tempo de cura é possível verificar que o produto alterado de cor branca tem uma cura relativamente parecida quando se compara com o produto “original” (sem qualquer adição de promotor de adesão) não existindo alteração significativa na rigidez do mesmo.

Analisando a Figura 4.7 é possível verificar que existe uma similaridade entre os produtos, sendo os dois primeiros dias os mais importantes, pois esse é o período em que o produto cura praticamente por completo. No entanto, existe uma exceção quando se analisa o produto com a adição de 1% de promotor de adesão. Neste caso o produto cura praticamente por completo no primeiro dia o que não seria de esperar.

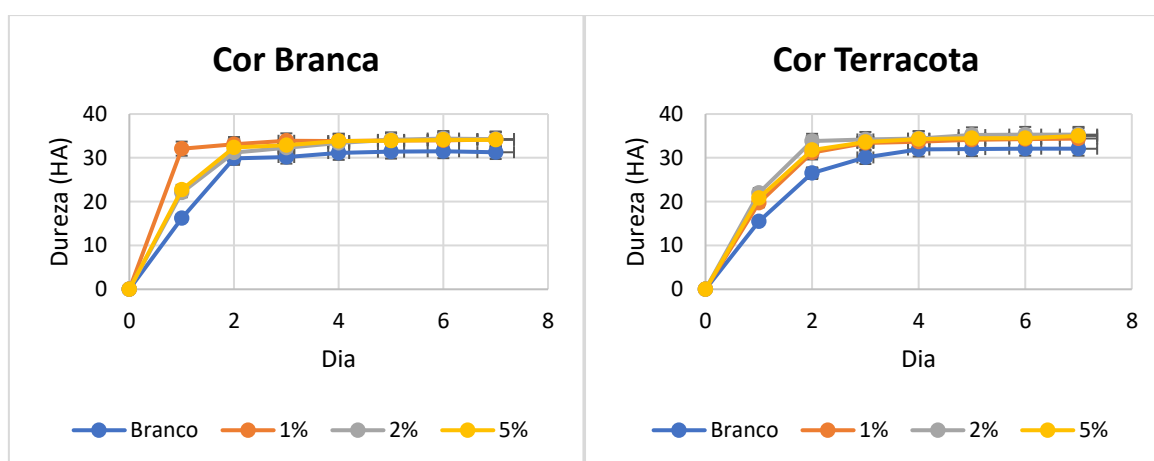


Figura 4.7 – Tempo de cura do PowerCoat™ branco e terracota com as diferentes percentagens de promotor de adesão.

No produto de cor terracota, o tempo de cura é ligeiramente diferente em relação ao produto de cor branca. Assim, é possível verificar que o tempo de cura dos filmes ocorre praticamente por completo nos primeiros três dias.

Posteriormente, realizou-se o teste de *peeling* nas amostras de ambas as cores, verificando-se que o produto apresenta uma boa adesão. Contudo, mais uma vez, é necessário aplicar uma força mecânica para verificar se essa adesão é aparente ou se pelo contrário o produto está bem aderido ao substrato.

Analisando a Figura 4.8, conclui-se que a adesão não ocorre da mesma forma em todas as amostras. No caso da cor branca, apenas quando a quantidade de óleo de silicone adicionado é superior a 2% é que se verifica uma boa adesão do produto ao substrato.

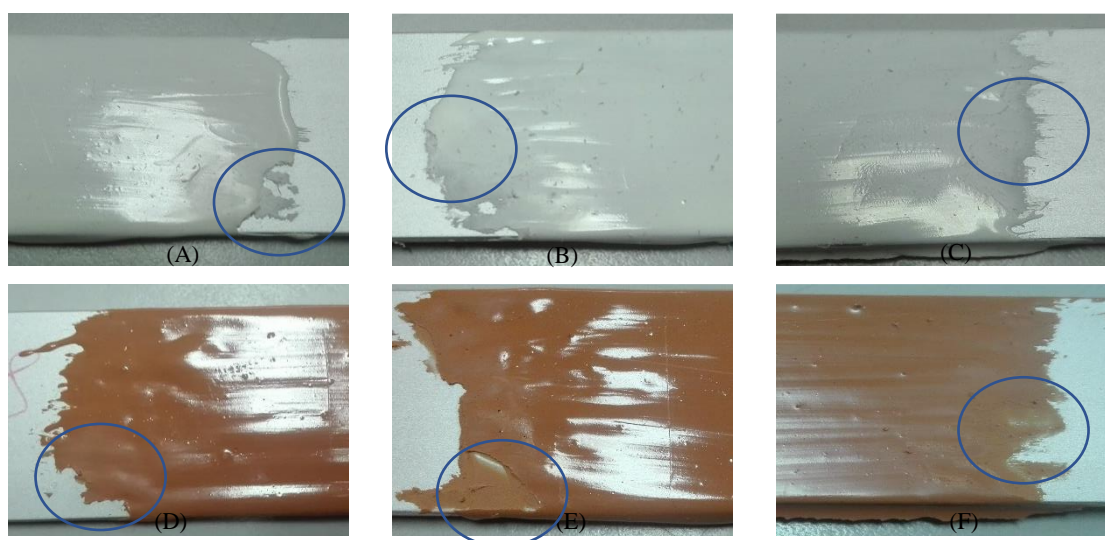


Figura 4.8 – Teste de adesão utilizando uma força mecânica para remover a camada. O promotor de adesão utilizado é de 1% (A e D) 2% (B e E) 5% (C e F)

Por sua vez, no caso da cor terracota, só quando ocorre um acréscimo de 2% de óleo de silicone é que é possível garantir que existe uma adesão melhor entre o produto e o substrato. Esta quantidade é semelhante à utilizada no PowerCoat™ branco, no entanto, isto poderá ser diferente devido à presença do pigmento que irá conferir a cor terracota ao produto. Este pigmento poderá influenciar não só a viscosidade, como se verificou desde o

princípio do estudo do PowerCoat™, mas também poderá ter uma influência no que toca às propriedades de adesão do produto desta cor. Para determinar esta influência de forma rigorosa, teria sido importante e necessário a obtenção de informação sobre o pigmento utilizado, o que infelizmente e apesar de inúmeros esforços junto do fornecedor, não foi possível.

4.3. Comparação entre os dois estudos

Analisando e comparando agora os dois estudos de adição de carga e adição de promotor de adesão é possível concluir que:

- A utilização de cargas não ajuda na adesão entre os produtos e o substrato. Esta utilização tornará o produto mais viscoso, o que comprometerá os critérios de aplicabilidade. Apenas terá como vantagem, ou não, dependendo da utilização pretendida, o aumento da rigidez do produto bem como a diminuição do tempo de cura.
- A adição de pequenas quantidades de promotor de adesão irá, não só promover a adesão, mas também, melhorar os critérios de aplicabilidade do produto, porque este fica mais fluido.
- O tempo de cura diminui com a adição de cargas, enquanto que o tempo de formação de película é significativamente mais baixo quando se adiciona o promotor de adesão.
- Com a adição do promotor de adesão, a viscosidade das amostras em cor branca é similar à viscosidade do produto no seu estado inicial, no entanto, o mesmo não se verifica na cor terracota onde todas as viscosidades se apresentam abaixo da inicial.

5. Conclusões

Após a análise dos produtos, comparando-os com os da concorrência, conclui-se que aqueles que têm um melhor desempenho são o PowerCoat™ e o Rapid™.

Conclui-se também que dos dois produtos, o Rapid™ é um produto muito mais fluido, possui um tempo de formação de película inferior, apresenta bons critérios de aplicabilidade e regista uma boa adesão a ambos os substratos estudados.

A análise por espectroscopia de FTIR dos dois produtos da Pecol, permitiu verificar que a sua composição era bastante similar. Desta análise, sentiu-se a necessidade de melhorar o PowerCoat™ para que este satisfizesse as necessidades do mercado no que à adesão a diferentes substratos diz respeito. Deste modo, o estudo incidiu, essencialmente sobre este produto através da utilização de carga e da adição de um promotor de adesão.

Concluiu-se que o segundo procedimento foi o mais satisfatório. É conhecido que, o promotor de adesão mais utilizado na formulação de produtos de base MS é o óleo de silicone. Este, para além de funcionar como promotor de adesão, também funciona como solvente e, por este motivo, foi selecionado e utilizado neste estudo para diminuir assim a viscosidade do PowerCoat™ e, conseqüentemente, melhorar os seus critérios de aplicabilidade.

Este procedimento abre o caminho para o desenvolvimento de uma nova formulação do produto, tornando-o mais eficaz e flexível às exigências dos consumidores, relativamente à sua utilização em diferentes substratos.

Contudo, seria necessário realizar estudos complementares, incluindo um estudo mais sistemático das propriedades das superfícies envolvida assim como estudos económicos para poder analisar a viabilidade e aceitação do produto no mercado.

Bibliografia

- [1] “A Investir em Portugal e nos Portugueses! - PECOL - Sistemas de Fixação, SA.” [Online]. Available: <https://www.pecol.pt/a-investir-em-portugal-e-nos-portugueses>. [Accessed: 05-Jun-2019].
- [2] “Qualidade - PECOL - Sistemas de Fixação, SA.” [Online]. Available: <https://www.pecol.pt/qualidade/>. [Accessed: 05-Jun-2019].
- [3] F. de Buyl, “Silicone sealants and structural adhesives,” *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 21, no. 5, pp. 411–422, Jan. 2001.
- [4] B. Müller and W. Rath, “Construction sealants,” in *Formulating Adhesives and Sealants*, 1st ed., V. Network, Ed. Hanover, Germany, 2010, pp. 257–274.
- [5] “Construction sealants market - Designing Buildings Wiki.” [Online]. Available: https://www.designingbuildings.co.uk/wiki/Construction_sealants_market. [Accessed: 06-Jun-2019].
- [6] “Silane-Modified Polymers Market Global Research News 2019, Opportunity Analysis, Size Estimation, Industry Share, Price Trends and Growth Forecast 2023 - MarketWatch.” [Online]. Available: <https://www.marketwatch.com/press-release/silane-modified-polymers-market-global-research-news-2019-opportunity-analysis-size-estimation-industry-share-price-trends-and-growth-forecast-2023-2019-01-04>. [Accessed: 07-Jun-2019].
- [7] D. E. Heath and S. L. Cooper, “Polymers: Basic Principles,” *Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition*, no. December 2013, pp. 64–79, 2013.
- [8] J. S. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows and M. H. Gil, *Química de polímeros*. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.
- [9] S.-H. Liu, C.-F. Kuan, H.-C. Kuan, M.-Y. Shen, J.-M. Yang, C.-L. Chiang, S.-H. Liu, C.-F. Kuan, H.-C. Kuan, M.-Y. Shen, J.-M. Yang and C.-L. Chiang, “Preparation and Flame Retardance of Polyurethane Composites Containing Microencapsulated Melamine Polyphosphate,” *Polymers*, vol. 9, no. 12, p. 407, Aug. 2017.
- [10] E. M. Petrie, “MS Polymers in ‘Hybrid’ Sealants,” *The Adhesive and Sealant Council, Inc.*, 2010.
- [11] “Ficha Técnica PowerCoat.,” *PECOL - Sistemas de Fixação, SA*, 2018.
- [12] B. Müller and U. Poth, *Coatings Formulation: An International Textbook*, 1st ed. Hanover, Germany, 2012.
- [13] J. W. Drelich, “Historical perspective Contact angles: From past mistakes to new

- developments through liquid-solid adhesion measurements,” 2019.
- [14] W. A. Zisman, “Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution,” in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, 1st ed., American Chemical Society, Ed. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1964.
- [15] B. K. Neil Adam and G. Jessop, “CCL.-Angles of Contact and Polarity of Solid Surfaces,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 127, 1925.
- [16] B. Müller and W. Rath, “Adhesion,” in *Formulating Adhesives and Sealants*, 1st ed., V. Network, Ed. Hanover, Germany, 2010, p. 23.
- [17] B. Müller and W. Rath, “Adhesion forces and mechanisms,” in *Formulating Adhesives and Sealants*, 1st ed., V. Network, Ed. Hanover, Germany, 2010, pp. 27–31.
- [18] A. B. Howard, *Handbook of Elementary Rheology*, vol. 331, no. 6019. 2000.
- [19] B. Müller and W. Rath, “Stress analysis of adhesive joints,” in *Formulating Adhesives and Sealants*, 1st ed., V. Network, Ed. Hanover, Germany, 2010, pp. 281–291.
- [20] M. Mehrabi and S. Setayeshi, “Computational Fluid Dynamics Analysis of Pulsatile Blood Flow Behavior in Modelled Stenosed Vessels with Different Severities,” *Mathematical Problems in Engineering*, vol. 2012, pp. 1–13, 2012.
- [21] K. W. Vogt, P. A. Kohl, W. B. Carter, R. A. Bell and L. A. Bottomley, “Characterization of thin titanium oxide adhesion layers on gold: resistivity, morphology, and composition,” *Surface Science*, vol. 301, no. 1–3, pp. 203–213, Jan. 1994.
- [22] “Choosing the Right Silane Adhesion Promoters for SMP Sealants.” [Online]. Available: <https://www.adhesivesmag.com/articles/83563-choosing-the-right-silane-adhesion-promoters-for-smp-sealants>. [Accessed: 17-Jun-2019].
- [23] Momentive, “Silquest* and Other Momentive Silanes: A Selection and Handling Guide,” New York, 2015.
- [24] Z. H. Fang, H. Y. Duan, Z. H. Zhang, J. Wang, D. Q. Li, Y. X. Huang, J. J. Shang and Z. Y. Liu, “Novel heat-resistance UV curable waterborne polyurethane coatings modified by melamine,” *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 11, pp. 4765–4768, 2011.
- [25] B. Müller and W. Rath, “Mechanical test,” in *Formulating Adhesives and Sealants*, 1st ed., V. Network, Ed. Hanover, Germany, 2010, pp. 296–303.
- [26] “ATR-FTIR - Chemistry LibreTexts.” [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Spectrometer/ATR-FTIR](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Spectrometer/ATR-FTIR). [Accessed: 18-Jun-

- 2019].
- [27] P. Singh, S. Magalhães, L. Alves, F. Antunes, M. Miguel, B. Lindman and B. Medronho, “Cellulose-based edible films for probiotic entrapment,” *Food Hydrocolloids*, vol. 88, pp. 68–74, Mar. 2019.
- [28] “CEMUP - Centro de Materiais da Universidade do Porto.” [Online]. Available: <http://www.cemup.up.pt/webcemup/IMICROS/imicros2e.htm>. [Accessed: 24-Jun-2019].
- [29] M. Kgaka, A. A. Adeleke, A. P. I. Popoola and P. A. Olubambi, “An Evaluation of the Efficiency of Commodas Optical Sorting of Gold Waste Rock Dumps,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 36, no. 2, pp. 123–128, Mar. 2015.
- [30] R. H. Aguirresarobe, L. Irusta and M. J. Fernandez-Berridi, “Application of TGA/FTIR to the study of the thermal degradation mechanism of silanized poly(ether-urethanes),” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 9, pp. 1671–1679, 2012.
- [31] A. Rekondo, M. J. Fernández-Berridi and L. Irusta, “Synthesis of silanized polyether urethane hybrid systems. Study of the curing process through hydrogen bonding interactions,” *European Polymer Journal*, vol. 42, no. 9, pp. 2069–2080, Sep. 2006.
- [32] J. I. Iribarren-Mateos, I. Buj-Corral, J. Vivancos-Calvet, C. Alemán, J. I. Iribarren and E. Armelin, “Silane and epoxy coatings: A bilayer system to protect AA2024 alloy,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 81, pp. 47–57, 2015.
- [33] H.-D. Liu, H. Zhang, J. Pang, Y.-J. Ning, F. Jia, W.-F. Yuan, B. Gu and Q.-P. Zhang, “Superhydrophobic property of epoxy resin coating modified with octadecylamine and SiO₂ nanoparticles,” *Materials Letters*, vol. 247, pp. 204–207, 2019.
- [34] L. Picard, P. Phalip, E. Fleury and F. Ois Ganachaud, “Chemical adhesion of silicone elastomers on primed metal surfaces: A comprehensive survey of open and patent literatures,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 80, pp. 120–141, 2015.