

Diogo Miguel Mendes Carvalho

DESENVOLVIMENTO DE UM ADESIVO DE BASE AQUOSA

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

fevereiro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Diogo Miguel Mendes Carvalho

Desenvolvimento de um adesivo de base aquosa

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química

Professora Doutora Maria Emília Azenha

Doutor Filipe Antunes

fevereiro de 2016

Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Este espaço é inteiramente dedicado a todos aqueles que de algum modo tornaram a conclusão deste trabalho possível.

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Emília Azenha por todo o apoio dado, não só neste trabalho, mas também ao longo de todo o meu curso. A sua exigência, preocupação, dedicação e todos os ensinamentos dados foram e serão certamente muito importantes no meu futuro.

Ao Professor Filipe Antunes pelo acompanhamento prestado e pela forma como me acolheu no seu grupo de investigação.

A todo o grupo de Colóides, em especial à Margarida e Anabela pela forma sempre simpática e prestável que me receberam, bem como por toda a ajuda prestada.

À Cláudia Duarte todas as palavras de agradecimento são poucas. Desde o primeiro ao último dia o seu acompanhamento neste trabalho é uma realidade que agradeço muito. A sua dedicação e empenho neste trabalho revelam todo o seu profissionalismo.

Aos meus amigos que estiveram sempre presentes nos momentos mais difíceis e me ajudaram a levantar sempre que caía.

À minha namorada pela paciência e por todo o carinho e conforto dado nos momentos de dificuldade.

Por fim, à minha família que sempre me apoiou e ajudou a seguir em frente e a ultrapassar as dificuldades.

A todos, o meu sincero obrigado.

Índice

Índice	iii
Índice de Figuras	v
Índice de tabelas	ix
Resumo	xi
Abstract.....	xiii
Capítulo 1	1
1. Introdução.....	1
1.1 Adesivos	1
1.1.1 Adesivos à Base de Policloropreno	4
1.1.2 Adesivos de cloropreno à base de solventes orgânicos	5
1.1.3 Enquadramento Legal	7
1.1.4 Adesivos de base aquosa.....	7
1.1.5 Processo de formação do adesivo	12
1.2 Interação adesivo – substrato: Teorias de Adesão.....	14
1.3 Polímeros e tensioativos	18
1.3.1 Polímeros	18
1.3.2 Tensioativos	19
1.3.3 Interação Polímero – tensioativo	21
Capítulo 2	23
2. Experimental.....	23
2.1 Materiais	23
2.1.1 Polímeros	23
2.1.2 Tensioativos	24
2.1.3 Sais.....	25
2.1.4 Ácidos	25
2.1.5 Álcoois	25
2.1.6 Aminas	25
2.1.7 Aminoácidos	26
2.1.8 Açúcares.....	26
2.1.9 Nanopartículas de Silica	26
2.1.10 Nanopartículas de prata.....	26
2.2 Métodos	26
2.2.1 Método de preparação das amostras	27
2.2.2 Ensaio reológico	27
2.2.3 Ensaio de Dispersão dinâmica de luz e potencial zeta	28
2.2.4 Ensaio de FTIR-ATR	28
2.2.5 Ensaio de tensão de superfície.....	28
2.2.6 Ensaio de microscopia eletrônica de varrimento.....	29
2.2.7 Ensaio de resistência à tração	29
2.3 Técnicas	30
2.3.1 Reologia	30
2.3.2 Dispersão Dinâmica da Luz (DLS).....	34

2.3.3	Potencial zeta	35
2.3.4	Tensiometria - Determinação da cmc – Método Anel <i>Du Nouy</i>	37
2.3.5	Tensiometria de superfície - Medidas de Angulo de contacto.....	40
2.3.6	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada - FTIR-ATR	41
2.3.7	Microscopia eletrónica de varrimento – SEM	43
2.3.8	Termogravimetria.....	44
2.3.9	Testes de tração	46
Capítulo 3.....		51
3.	Resultados e Discussão.....	51
3.1	Caracterização da formulação: Simalfa 315 OF.....	51
3.2	Estudo da estabilidade da formulação – influência do uso de tensoativos.....	56
3.2.1	Efeito da concentração do tensoativo	56
3.2.2	Efeito do tamanho da cadeia carbonada do tensoativo	60
3.3	Efeito do ácido na formulação	61
3.4	Redução da quantidade de Policloropreno	63
3.4.1	Efeito da Concentração de Dispercoll C84	63
3.5	Efeito da adição de diferentes álcoois à formulação de policloropreno	66
3.6	Efeito da adição de aminas à formulação de policloropreno	69
3.7	Efeito da adição de Aminoácidos à formulação	71
3.8	Efeito da adição de Poliacrilatos à formulação final	74
3.9	Efeito da adição de Açúcares.....	77
3.10	Efeito da adição de Nanopartículas de Sílica.....	79
3.11	Formulação final	86
3.11.1	Efeito da adição de Sais.....	90
3.11.2	Efeito reológico de Agentes Espessantes	94
3.11.3	Nanopartículas de Prata.....	97
Capítulo 4.....		99
4.	Conclusão	99
Bibliografia		105

Índice de Figuras

Figura 1 – Diagrama de classificação dos adesivos quanto à sua natureza e composição química.	2
Figura 2 - Sistema de aplicação a 1K (esquerda) e 2K (direita).....	3
Figura 3- Força de ligação em função do tempo de diferentes polímeros comerciais [2].....	5
Figura 4 – Representação do consumo de adesivos em função do tipo de tecnologia utilizada. (Fonte Bayer[14])	8
Figura 5 – Representação esquemática do processo de reticulação	12
Figura 6 – Efeitos gerais da reticulação nas propriedades finais do adesivo[25].....	13
Figura 7 – Capacidade de alterar a viscosidade de um adesivo versus tempo	14
Figura 8– Representação esquemática das forças de adesão e coesão	14
Figura 9 - Representação esquemática da teoria de difusão	15
Figura 10 – Representação esquemática da teoria eletrostática	16
Figura 11 – Representação esquemática da teoria mecânica.....	16
Figura 12 – Representação esquemática da teoria da adsorção.....	17
Figura 13 - Representação esquemática de um tensioativo.	19
Figura 14 - Representação esquemática de um tensioativo catiónico.	19
Figura 15 - Representação esquemática de um tensioativo aniónico.	20
Figura 16- Representação esquemática de um tensioativo zwitteriónico.	20
Figura 17 - Representação esquemática de um tensioativo não-iónico.	20
Figura 18 – Representação esquemática da interação polímero- tensioativo.....	22
Figura 19 – Representação esquemática do monómero do policloropreno.....	23
Figura 20 – Representação esquemática do monómero do ácido poliacrílico	24
Figura 21 – Representação esquemática de um alquil poliglicosídeo	24
Figura 22 – Método de preparação de amostras	27
Figura 23 – Imagem ilustrativa da alteração aos ensaios de ângulo de contato	29
Figura 24 – Falha adesiva na espuma na zona de colagem	30
Figura 25 – Rutura da espuma.....	30
Figura 26 - Representação esquemática de perfil de velocidades entre dois pratos paralelos.	32
Figura 27 – Fluidos newtoniano versus fluido não newtoniano[42]	32
Figura 28 - Reómetro Thermo Scientific HAAKE MARS III e sistema Peltier.	33
Figura 29 - Sistema de prato e cone. Θ ângulo entre o cone e o prato e r raio do prato e do cone.	33
Figura 30 – Reómetro stress tech da marca Reológica.....	34
Figura 31 - Equipamento Zetasizer Nano ZS.	35
Figura 32 – Teoria DLVO. Representação esquemática da dupla camada elétrica e gráfico de potencial elétrico ao longo da distância entre dois colóides, quando em suspensão (A). Variação da energia potencial ao longo da distância entre dois colóides (B)[46]	37
Figura 33 - Representação esquemáticas das forças intermoleculares presentes num líquido[47].	38
Figura 34 - Representação esquemática do método do anel Du Nuey.	39
Figura 35 - Tensiómetro TD1 LAUDA.....	40
Figura 36 – Representação esquemática de uma superfície hidrofóbica e hidrofílica	40

Figura 37 – Equação de Young e representação esquemática dos ângulos formados pela interação de uma gota com um substrato	41
Figura 38 – Esquema ilustrativo do funcionamento de um FTIR-ATR	42
Figura 39 – Equipamento usado nas análises de SEM.	44
Figura 40 – Curva representativa de uma análise TGA para uma amostra de borracha[56].....	45
Figura 41 – Representação esquemática da curva de tensão-deformação para um material genérico.....	47
Figura 42 – Equipamento utilizado nos testes de tração.....	48
Figura 43 – Comparação entre a tensão de corte e a taxa de deformação da amostra Simalfa 315 OF e o seu principal constituinte o Dispercoll C84.	52
Figura 44 - Comparação da viscosidade em função da tensão de corte da amostra Simalfa 315 OF e o seu principal constituinte o Dispercoll C84.	52
Figura 45 - Comparação da viscosidade em função do tempo da amostra Simalfa 315 OF e o seu principal constituinte o Dispercoll C84.	52
Figura 46 - Comparação da viscosidade em função da temperatura da amostra Simalfa 315 OF e o seu principal constituinte o Dispercoll C84.	52
Figura 47 – Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) da amostra Simalfa 315 OF e do seu principal constituinte, o Dispercoll C84.	53
Figura 48 – Fotografia instantânea do momento do contacto do adesivo com um suporte sólido, a espuma de poliuretano	54
Figura 49 – Imagens obtidas por SEM da espuma de poliuretano (A, B e C) e espuma com aplicação da Simalfa 315 OF(D, E e F). As ampliações utilizadas são 15x (imagens A e D), 50x (imagens B e E) e 100x (imagens C e F).	55
Figura 50 – Cálculo da concentração micelar crítica (cmc) do tensoativo Hydropalat WE 3650 através da tensão superficial.	57
Figura 51 – Efeito da adição de 0,5% e 2,5% Hydropalat a uma solução com 55% de Dispercoll C84. Comparação da viscosidade em estado estacionário após 150s.....	58
Figura 52 – Efeito da adição de 0,5% (imagem A), 2,5% (imagem B) e 5% (imagem C) de Hydropalat WE 3650 a uma solução com 55% de Dispercoll C84. A amostra com 5% de Hydropalat apresenta separação de fase.	58
Figura 53 - Efeito da adição de 0,5% e 2,5% Hydropalat WE 3650 a uma solução com 55% de Dispercoll C84. Viscosidade em função da tensão de corte.	59
Figura 54 - Efeito da adição de 0,5% e 2,5% Hydropalat WE 3650 a uma solução com 55% de Dispercoll C84. Tensão de corte em função da taxa de deformação.	59
Figura 55 - Efeito do tamanho da cadeia do tensoativo na viscosidade em estado estacionário após 150s.	61
Figura 56 - Efeito do tipo de ácido na viscosidade da formulação contendo 55% de Dipsercoll C84 e 2,5% Hydropalat WE 3650 após adições de 50µL a 5 mL da formulação a cada 120s. ...	62
Figura 57 – Alternativas ao uso de Policloropreno em adesivos de contacto (Fonte SpecialChem4Adhesives).	63
Figura 58 - – Efeito da percentagem de Policloropreno na viscosidade em estado estacionário após 150s.	64
Figura 59 – Efeito da percentagem de Policloropreno na viscosidade em função da tensão de corte.	64
Figura 60 – Álcoois testados na formulação de adesivos	66
Figura 61 - Efeito da adição de diferentes álcoois à formulação na viscosidade em função da tensão de corte	67

Figura 62 – Ângulo de contacto observado entre o adesivo e a espuma de poliuretano	68
Figura 63 – Aminas estudadas na formulação de adesivos	69
Figura 64 - Efeito da adição de diferentes ureias à formulação na viscosidade em função da tensão de corte	70
Figura 65- Ângulo de contacto observado entre o adesivo e a espuma de policloropreno	71
Figura 66 – Aminoácidos utilizados no estudo do adesivo	72
Figura 67 – Influencia da adição de glicina e coco amido propil betaína na viscosidade da amostra em função da tensão de corte	72
Figura 68- Efeito da adição de um aminoácido no ângulo de contacto entre o adesivo e o substrato.....	74
Figura 69 – Efeito da adição de poliácridatos na viscosidade do adesivo.....	75
Figura 70- Efeito da adição de PAA à formulação após 24h.	75
Figura 71 - Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) comparativo do efeito da adição de poliactilatos.....	76
Figura 72 – Efeito da adição de poliácridatos no ângulo de contacto entre o adesivo e a espuma	77
Figura 73- Açúcares estudados nesta seção.....	78
Figura 74- Efeito da adição de açúcares na formulação do adesivo.....	78
Figura 75- Representação esquemática das nanopartículas de sílica.	80
Figura 76 –Esquema representativo das interações existentes entre as sílicas e o Dispercoll C84.	81
Figura 77- Mecanismo de interação silanol-substrato.....	81
Figura 78 –Efeito da variação da concentração de nanopartículas de sílica na viscosidade em estado estacionário após 150s.....	82
Figura 79 –Efeito da variação da concentração de nanopartículas de sílica na viscosidade em função da tensão de corte.....	83
Figura 80 - Comparação dos diferentes aditivos relativamente à viscosidade em função da tensão de corte.	86
Figura 81 - Comparação da estabilidade térmica da amostra final com a amostra Simalfa 315 OF e o Dispercoll C84.	87
Figura 82 – Termogramas relativos à formulação final e aos seus constituintes isoladamente. ...	88
Figura 83 – Imagens obtidas por SEM da espuma de poliuretano (A, B e C), espuma com aplicação da Simalfa 315 OF(D, E e F) e espuma com aplicação da nossa formulação final -20% Dispercoll C84 + 5% Glicose + 5% Ludox SM30 (G, H, I e J) . As ampliações utilizadas são 15x (imagens A, D e G), 50x (imagens B, E e H) e 100x (imagens C , F e I e 200x (J).	90
Figura 84 – Representação esquemática da viscosidade em função da concentração de eletrólito.	91
Figura 85 - Efeito da adição de sal na viscosidade da formulação final.	92
Figura 86 – Viscosidade em função da tensão de corte da formulação final com a adição de sal.	92
Figura 87- Viscosidade em função da temperatura da formulação final com a adição de sal.....	93
Figura 88 - Efeito da adição de sal divalente na viscosidade da formulação final.....	93
Figura 89 - Agentes espessantes utilizados.	94
Figura 90 – Adição de alginato à formulação final. Observa-se uma separação de fase após centrifugação.	95
Figura 91 –Efeito da adição de goma xantana na viscosidade da formulação.	95

Figura 92 - Imagens obtidas por SEM da espuma de poliuretano com aplicação da formulação final com goma xantana (A, B e C). As ampliações utilizadas são 15x (imagens A), 50x (imagens B) e 100x (imagens C)..... 96

Índice de tabelas

Tabela 1 - Composição de adesivos à base de solventes.	6
Tabela 2 - Composição de adesivos à base de polímeros em emulsão [2].	9
Tabela 3 – Apresentação das principais diferenças entre adesivos de base aquosa e de base solvente[18].	10
Tabela 4 – Estabilidade coloidal de uma formulação em função do seu valor de potencial zeta.	36
Tabela 5 – Formulação Simalfa presente na patente relativa a adesivos à base de Policloropreno[65].	51
Tabela 6 – Tabela comparativa do diâmetro médio e potencial zeta das amostras.	54
Tabela 7 – Testes de tração relativos à adesão e coesão do adesivo Simalfa e do seu principal componente o Dispercoll C84, comparados com a tensão de rutura da espuma.	56
Tabela 8 – Efeito no potencial zeta da adição de 0,5% e 2,5% de Hydropalat WE 3650 a 55% de Dispercoll C84.	59
Tabela 9 – Efeito do tamanho de partícula da dispersão de Dispercoll C84 com adição de diferentes percentagens de Hydropalat WE 3650.	60
Tabela 10 – Efeito da percentagem de Policloropreno nos testes de tração após 24 horas.	64
Tabela 11 – Estabilidade coloidal da formulação para diferentes percentagens de Dispercoll C84.	65
Tabela 12 – Influência da percentagem de Dispercoll C84 no ângulo de contacto entre a espuma e a formulação.	65
Tabela 13- Influência da adição de álcool na estabilidade coloidal da formulação.	67
Tabela 14 – Influência da adição de álcool no tamanho médio de partícula.	67
Tabela 15 - Influência da adição aminoácidos no tamanho médio de partícula.	73
Tabela 16- Influência da adição de álcool na estabilidade das formulações de adesivo.	73
Tabela 17 - Ângulo de contacto entre o adesivo e o substrato.	79
Tabela 18 – Características das nanopartículas utilizadas.	80
Tabela 19- Ângulo de contacto medido entre o adesivo e o substrato.	83
Tabela 20- Efeito da adição de nanopartículas de sílica no tamanho médio de partícula.	84
Tabela 21 - Efeito da adição de nanopartículas de sílica na estabilidade coloidal das formulações.	84
Tabela 22 – Tabela resumo das propriedades adesivas de todos os aditivos estudados.	85
Tabela 23 – Efeito da adição dos diferentes aditivos no ângulo de contacto, tamanho médio de partícula e potencial zeta das formulações.	87
Tabela 24- Massa residual em percentagem resultante da análise por termogravimetria.	88
Tabela 25 – Testes de tração relativos à adesão e coesão dos adesivos mais promissores.	89
Tabela 26 – Testes de tração relativos à adesão e coesão dos adesivos mais promissores.	96

Resumo

Os adesivos à base de solventes orgânicos são cada vez mais produtos de tempo de vida limitado, alguns até já restritos, pelas imposições legais que os abrangem. Assim, o interesse no estudo e comercialização de adesivos de base aquosa tem vindo a crescer ao longo das últimas décadas.

Os principais objetivos deste estudo académico centraram-se no desenvolvimento e otimização de adesivos cujo polímero principal foi o policloropreno.

A principal aplicação deste adesivo incide na união de espumas de poliuretano utilizadas na construção de colchões, sofás, mobiliários, automóveis, etc.

A finalidade deste trabalho foi a obtenção de um adesivo estável e com elevada adesão de modo a possibilitar um trabalho de montagem rápido e de elevada qualidade, permitindo deste modo o transporte quase imediato dos materiais unidos.

Uma das principais características deste adesivo é que este deveria apresentar uma viscosidade baixa uma vez que o seu método de aplicação vai ocorrer por pulverização através de uma pistola a um componente.

Inicialmente, começou-se por estudar as propriedades de um adesivo já existente no mercado, Simalfa 315 OF, e tentou-se perceber a importância de alguns dos seus aditivos na formulação.

Seguidamente, procedeu-se ao estudo da redução da percentagem de policloropreno em formulações adesivas para espumas de poliuretano.

Por fim, tentou-se aperfeiçoar as propriedades de adesão das formulações através da adição de vários aditivos.

As amostras foram caracterizadas com base em diferentes técnicas e métodos analíticos.

De todas as amostras estudadas, a mais promissora apresentava uma diminuição da quantidade policloropreno inicial para 20% juntamente com dois aditivos que favoreceram a adesão inicial ao substrato, designadamente a glicose e as nanopartículas de sílica. Foram também introduzidas nanopartículas de prata devido ao seu efeito antibacteriano e ajustada a viscosidade com a inclusão de um espessante, a goma xantana.

Concluindo, um aumento da percentagem de agentes espessantes poderá levar à formação de géis. Este aumento de viscosidade poderá alargar a aplicação do adesivo a outras áreas de mercado,

desde a indústria do calçado até à construção civil onde poderá ser utilizado como um adesivo de revestimento na colagem de pavimentos.

Abstract

The solvent-based adhesives are increasingly lifetime limited products, some of them even restricted, by the legal requirements that they are submitted. Thus, the interest in the study and in water-based adhesives market has been growing over the past decades.

The main objectives of this academic study focused on the development and optimization of adhesive whose main polymer was polychloroprene.

The main application of this adhesive focuses in the union of polyurethane foams used in the construction of mattresses, sofas, furniture, vehicles, etc.

The purpose of this study was to obtain a stable adhesive and with high initial force in order to allow a work of quick assembly and with high quality, thereby enabling the almost immediate transport of the materials joined.

A key feature of this adhesive is that it should have a low viscosity since its method of application will occur through a one component spray gun.

Initially, we started by studying the properties of a market existing adhesive, Simalfa OF 315, and tried to realize the importance of some of the additives in the formulation.

Then, we preceded the study of the reduction of percentage of polychloroprene in the adhesive formulations for polyurethane foams.

Finally, it was tried to improve the adhesion properties of the formulations through the addition of various additives.

The samples were characterized using different techniques and analytical methods.

Of all the samples studied, the most promising showed a decrease of polychloroprene initial amount to 20% with two additives that favoured the initial adhesion to the substrate, in particular glucose and silica nanoparticles. Silver nanoparticles have also been introduced due to its antibacterial effect and the viscosity was adjusted through the inclusion of a thickener, xanthan gum.

In conclusion, an increase in the percentage of thickening agents may lead to gels formation. This increase in viscosity may extend the application of the adhesive to other market areas, from the footwear industry to the building construction where it can be used as a coating adhesive in gluing floor.

Capítulo 1

1. Introdução

1.1 Adesivos

Um adesivo pode ser definido como um material polimérico com a capacidade de promover a união entre dois substratos, combinando duas forças: forças adesivas (adesão) e forças coesivas (coesão). O uso de adesivos tem sofrido uma grande evolução ao longo dos tempos e está inteiramente ligada com a história da humanidade. O uso desta técnica para unir duas peças diferentes remota ao tempo dos Egípcios onde já eram utilizados adesivos à base de gelatina, caseína, albumina, ovo, bem como resinas extraídas de diferentes árvores, tais como a resina extraída da Acácia que dava origem à Goma Arábica. Embora tenham ocorrido alterações ao longo do tempo, alguns destes adesivos ainda se mantem atualmente.[1]

A nível industrial os adesivos são essenciais em várias operações, embora representem um pequeno volume quando comparados com materiais que foram unidos pela sua ação, como é o caso de metais, madeira, vidro, borrachas e plástico, o impacto destas substâncias na economia industrial é muito elevado. A existência de um grande campo de aplicações dos adesivos, as constantes inovações tecnológicas e a globalização da economia conduzem a uma escolha cuidada do tipo de adesivo a utilizar para manter unidos, por adesão superficial, os vários tipos de materiais referidos anteriormente.

Até ao início do século XX praticamente todos os adesivos eram derivados de recursos naturais (plantas ou animais). No entanto atualmente, os adesivos formulados a partir da borracha natural ou da celulose continuam a ser muito utilizados. Com o progresso científico na área da química e com um aumento exponencial na procura de materiais adesivos surge então a necessidade do desenvolvimento de adesivos sintéticos. Ao longo de décadas são vários os adesivos sintéticos desenvolvidos, na sua maioria constituídos por polímeros, solventes, resinas e aditivos. Atualmente existe um largo número de adesivos no mercado. Para facilitar a sua compreensão e aplicação podemos agrupá-los de acordo com as suas características.[2]

Os adesivos podem ser classificados com base na sua natureza, composição química, estado físico e aplicação. Quanto à sua natureza, podem ser classificados como naturais ou sintéticos, de acordo com a origem dos polímeros que fazem parte da sua formulação. Os naturais são aqueles que contêm na sua formulação, exclusivamente, materiais provenientes diretamente da natureza, como por exemplo, o latex e a celulose. Por outro lado, se os adesivos forem constituídos por polímeros que resultam de processos de manufatura, resultantes de reações químicas a partir dos respectivos monómeros, são designados de sintéticos. Nestes enquadram-se a maioria dos adesivos com aplicações industriais, como por exemplo, policloropreno e o poliuretano[3, 4].

Relativamente à sua composição química os adesivos podem ser classificados como termoendurecíveis, termoplásticos e elastómeros (Figura 1).

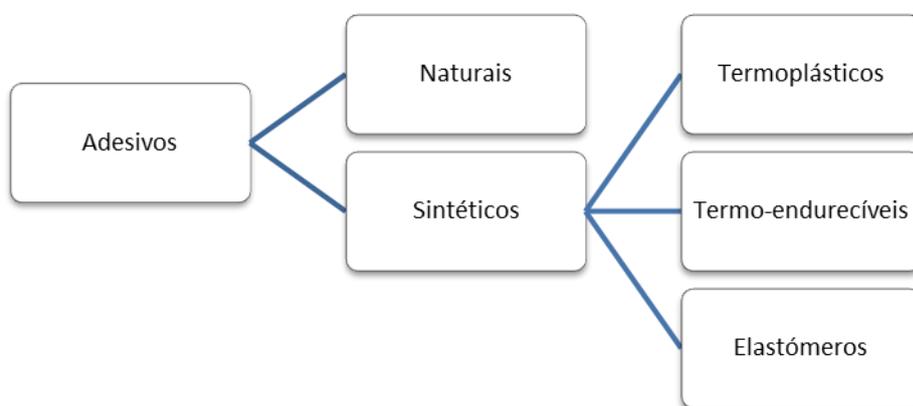


Figura 1 – Diagrama de classificação dos adesivos quanto à sua natureza e composição química.

Os adesivos termoendurecíveis são constituídos por polímeros termoendurecíveis que após a sua cura se tornam sólidos, não sendo possível moldá-los. O processo de cura dá-se por reações químicas à temperatura ambiente ou a uma temperatura mais elevada. Estes são altamente reticulados daí a sua fraca mobilidade. As resinas epóxi e as resinas fenol-formaldeído são exemplos deste tipo de adesivos [3, 4]. Por outro lado, os adesivos termoplásticos são constituídos por polímeros que podem ser várias vezes amolecidos pelo aumento de temperatura e pressão sem que se ultrapasse a temperatura e pressão de degradação dos mesmos. Estes adesivos não se interligam durante a cura, não ocorrendo assim o processo de reticulação e são geralmente utilizados em substratos não metálicos. Colas de madeira à base de policloreto de vinilo (PVC) e dispersões acrílicas são exemplos deste tipo de adesivos. Por fim, os adesivos elastómeros são baseados geralmente em polímeros amorfos com baixa temperatura de transição vítrea, de alta flexibilidade e

com elevado alongamento reversível sob baixa tensão aplicada. A estabilidade dimensional nestes polímeros pode ser obtida através de reticulação química ou através da adição de polímeros termoplásticos, consoante as propriedades finais desejadas. Exemplos comuns destes adesivos são o policloropreno e o poliuretano.

Estes adesivos podem-se encontrar em estado líquido, gel, fitas adesivas ou granulados termofusíveis (*hot melt*). O seu método de aplicação vai ser influenciado por esta propriedade. Os materiais adesivos podem ter diversos tipos de aplicação, tais como: pulverização/spray, pincel, rolo de revestimentos, espátula, entre outros.

Neste trabalho pretende-se obter um adesivo de base aquosa que seja aplicado por spray através de uma pistola de pulverização. De modo a atingir este objetivo, este deve ser líquido, possuir uma viscosidade abaixo de 0,6 Pa.s (600 cP) e ter ainda uma elevada estabilidade coloidal de modo a não coagular durante o seu armazenamento ou no interior da pistola. Os adesivos líquidos de base aquosa aplicados por pulverização podem ter sistemas de aplicação a um componente, (1K), ou a dois componentes, (2K) – Figura 2 [2].

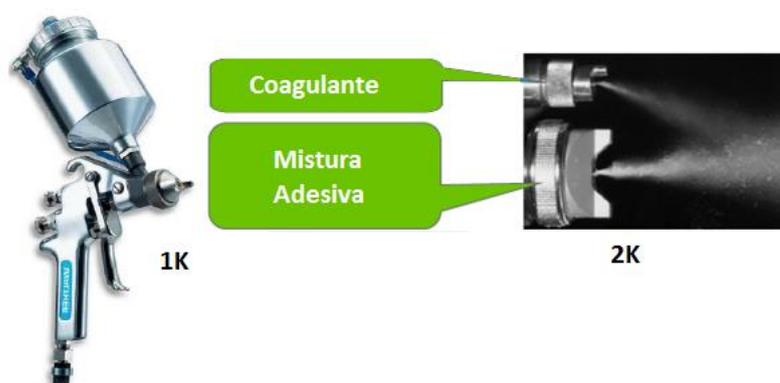


Figura 2 - Sistema de aplicação a 1K (esquerda) e 2K (direita)

Nos sistemas de aplicação a 1K, a formulação adesiva encontra-se numa única fase homogénea no interior de um único reservatório. Neste sistema, o adesivo já está ativado e estável dentro do reservatório e é aplicado diretamente no substrato por apenas um orifício existente no bico da pistola de pulverização. Por sua vez, nos sistemas de aplicação a 2K, a formulação adesiva que se encontra no reservatório do sistema, está estável mas ainda não está ativada de modo a colar diretamente os substratos de forma eficiente. Neste caso, a pistola de pulverização é constituída por dois reservatórios e dois orifícios no bico da pistola. Assim, a ativação do adesivo é feita por um

coagulante externo apenas no momento da sua aplicação no substrato. Este sistema de aplicação proporciona vantagens no que diz respeito à estabilidade do adesivo, comparativamente aos sistemas de aplicação a 1K. Contudo, o elevado custo inicial na aquisição deste sistema faz com que os clientes continuem a optar por sistemas de aplicação a 1K. Estes sistemas são principalmente usados na aplicação de adesivos em substratos que possuem grandes áreas e que têm superfícies planas. Esta técnica de aplicação permite a obtenção de uma camada adesiva uniforme ao longo dos substratos, para além de proporcionar uma elevada rapidez no processo de produção. Geralmente, adesivos líquidos pulverizáveis são aplicados a pressões relativamente baixas (1 a 3 bar) e devem possuir um tamanho das partículas inferior a 1mm de diâmetro.

A composição destas formulações pode variar consoante a aplicação desejada no entanto, o componente principal de uma formulação adesiva é geralmente designado de base adesiva ou ligante. Este tem como função formar ligações entre o adesivo e o substrato de modo a mante-los unidos [3]. Vários são os aditivos que podem ser adicionados à base adesiva de modo a fornecer-lhe características específicas consoante as necessidades exigidas para cada aplicação, sendo geralmente adicionados promotores de adesividade (resinas, acrilatos, etc), aceleradores de reticulação, espessantes, antioxidantes, tensioativos, biocidas, fungicidas, plastificantes, retardadores de chama, entre outros. Embora um adesivo possa ter vários aditivos é o seu componente principal que lhe confere o nome e as principais características. Como tal, um adesivo à base de policloropreno, além de poder ter muitas outras matérias-primas na sua formulação, o componente maioritário é sempre o policloropreno. Este trabalho incide em adesivos à base de policloropreno, como descrito seguidamente.

1.1.1 Adesivos à Base de Policloropreno

Os adesivos à base de policloropreno pertencem à classe dos adesivos elastómeros sendo amplamente utilizados em diversas aplicações industriais, representando cerca de um terço dos adesivos usados em todo o mundo.

Estes adesivos são muito comuns em adesivos de contacto, que se ligam por um processo de difusão entre o adesivo e os substratos. Para se obter uma ótima difusão das cadeias dos polímeros é necessária uma elevada capacidade molhante do adesivo nas superfícies dos substratos e uma viscosidade adequada para penetrar nas cavidades ou rugosidades dos mesmos. Geralmente ambos

os requisitos são facilmente obtidos em adesivos líquidos. Para se obter um filme adesivo seco e uma boa colagem é necessária a evaporação espontânea ou forçada do solvente.

Os adesivos de policloropreno apresentam inúmeras vantagens, tais como: colagem de uma ampla gama de substratos, alta flexibilidade, elevada força adesiva e coesiva, elevada polaridade e alta versatilidade de formulação de modo a obter propriedades específicas na colagem, como por exemplo, alteração da reticulação do polímero utilizado. A Figura 3 representa a força de ligação em função do tempo. Através da análise desta figura podemos concluir que o policloropreno é o polímero que possui maior força adesiva e coesiva [2].

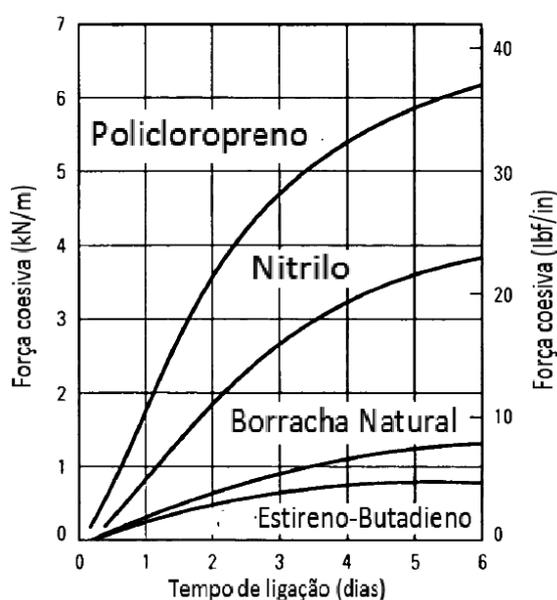


Figura 3- Força de ligação em função do tempo de diferentes polímeros comerciais [2].

1.1.2 Adesivos de cloropreno à base de solventes orgânicos

Os adesivos à base de solventes orgânicos são os mais conhecidos. As suas formulações são preparadas a partir de um polímero elastômero, geralmente policloropreno, poliuretano, estireno, borracha de butadieno e polímeros acrílicos[5].

Neste tipo de adesivos, as propriedades de cada solvente são muito importantes para as características da formulação final. Desta forma, a escolha do solvente deve ter em conta as propriedades finais do adesivo. A taxa de evaporação, viscosidade do solvente, pontes de hidrogênio

e parâmetro de solubilidade são características que devem ser tidas em consideração na escolha do solvente a utilizar.

A adição de resinas é fundamental uma vez que estas fornecem importantes características ao adesivo final tais como: *tack* (força adesiva prolongada), molhabilidade, resistência à temperatura e resistência à oxidação. As resinas mais utilizadas na indústria dos adesivos são resinas de colofónia, de hidrocarbonetos, fenólicas, terpeno-fenólicas, alquil fenólicas e cumarona-indeno [6].

Vários aditivos podem ainda ser adicionados de acordo com as propriedades finais desejadas pelo formulador. Os mais utilizados são: óxido de zinco, óxido de magnésio, antioxidantes, sílicas, ácidos carboxílicos, cargas inorgânicas e plastificantes. As suas formulações podem ser expressas através de percentagem em massa, geralmente em phr (partes de um componente em relação a 100 partes de elastómero). A tabela seguinte apresenta a composição de uma formulação-tipo para adesivos de cloropreno à base de solvente orgânico – Tabela 1 [2].

Tabela 1 - Composição de adesivos à base de solventes.

Matérias – Primas	Phr
Elastómero	100
Resina	30
Óxido de magnésio	4
Óxido de Zinco	5
Água	1
Antioxidante	2
Mistura de Solventes	500

Atualmente a utilização de solventes orgânicos tem originado diversos problemas associados à saúde dos trabalhadores e ao ambiente. As imposições legais apontam para uma extinção deste tipo de adesivos num futuro próximo. Os fatores que conduziram ao uso de alternativas aos solventes foram não só a nível ambiental e segurança no local do trabalho mas também devido à crise do petróleo na década de 1970, que ameaçou causar um aumento significativo no preço dos solventes usados. As alternativas passam pela utilização de adesivos de base aquosa, adesivos estes que pretendemos estudar ao longo deste trabalho, adesivos que curam por radiação ultra-violeta e por feixe de eletrões (UV/EB), como por exemplo, poliuretanos, epóxidos, acrílicos[7].

1.1.3 Enquadramento Legal

A diversa legislação em vigor nos últimos anos a nível nacional e comunitário aponta para a substituição de substâncias ou misturas que devido ao seu teor de COV's possam ser classificadas como cancerígenas, mutagénicas ou tóxicas para a reprodução, com advertências de perigo do tipo H340, H350, H350i, H360D ou H360F ou ainda com fases de risco R45, R46, R49, R60 ou R61. Estas substâncias deverão ser substituídas por misturas menos nocivas num futuro próximo, sendo que algumas destas substâncias utilizadas até então na indústria dos adesivos já são alvo de restrições.

Outra problemática com que se depara este tipo de indústria é com a limitação de emissões de COV's resultantes da utilização de solventes orgânicos nas suas atividades e instalações. A eliminação dos resíduos resultantes do processo de produção e ainda o embalamento e transporte do produto final de acordo com a legislação em vigor são um problema acrescido ao uso destes solventes nas suas formulações.

Contudo, apesar das novas tecnologias já apresentarem alternativas para a substituição dos adesivos de base solventes orgânicos, a mudança para adesivos de base aquosa abrandou ao longo das últimas décadas. Este abrandamento pode dever-se ao fato dos industriais conseguirem desenvolver os seus produtos dentro dos limites impostos pela legislação atual. No entanto, pelas inúmeras razões referidas anteriormente, as empresas da área dos adesivos deveriam procurar outras alternativas viáveis, mais saudáveis e ecológicas, de modo que possam prosseguir a sua atividade com sucesso[8-13].

1.1.4 Adesivos de base aquosa

Nos dias de hoje o consumo de matérias-primas de adesivos de base aquosa tem vindo a aumentar comparativamente com o consumo dos mesmos de base solventes orgânicos como se apresenta na figura seguinte.

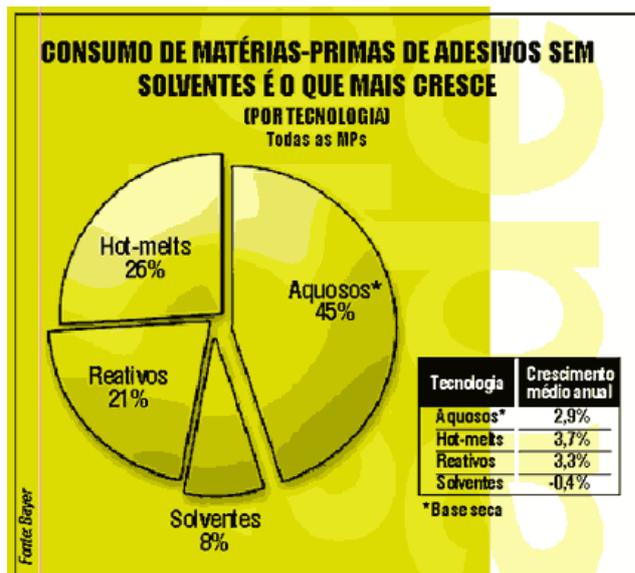


Figura 4 – Representação do consumo de adesivos em função do tipo de tecnologia utilizada. (Fonte Bayer[14])

Como alternativa aos adesivos de solventes orgânicos surgem então os adesivos de base aquosa. Estes adesivos apresentam um tempo de secagem superior e necessitam de condições ambientais controladas, nomeadamente temperatura e humidade, que no caso dos adesivos de base solvente são dispensáveis[15]. Em relação a outras características, como por exemplo, a emissão de COV's, os adesivos de base aquosa nem sempre são 100% livres de COV's. As resinas adicionadas neste tipo de adesivos, para conferir viscosidade às formulações, contêm COV's na sua constituição. O modo de aplicação deste tipo de adesivos requer uma complexidade superior aos dos adesivos de base solvente, contudo no caso da formulação que pretendemos desenvolver, a aplicação que já foi referida anteriormente mantém-se para ambos os adesivos. Os adesivos de base aquosa, não só reduzem a emissão de COV's, como também eliminam o risco de explosão e a formação de resíduos perigosos, contribuindo para a redução dos custos associados à gestão e monitorização dos resíduos. Estudos recentes demonstram que os custos de produção de adesivos de base aquosa são 8% inferiores ao convencional sistema de adesivos de base solvente orgânico[16, 17]. Os adesivos de base aquosa apresentam ainda outras vantagens tais como: são um produto mais ecológico, não causando danos à saúde e ao ambiente; não são considerados produtos perigosos, uma vez que não são inflamáveis, corrosivos ou agressivos, sendo um adesivo cuja formulação é à base de água, não emite gases tóxicos e não tem um cheiro forte, podendo ser aplicada em áreas fechadas e sem

ventilação. Uma outra vantagem é o alto rendimento, devido ao seu elevado teor de sólidos possibilitando uma maior área de colagem.

Os adesivos de base aquosa contêm essencialmente o mesmo tipo de matérias-primas que os adesivos de policloropreno à base de solventes orgânicos, com algumas exceções importantes. As emulsões poliméricas disponíveis no mercado podem ser aniônicas ou não-iônicas, sendo obtidas por polimerização em emulsão e constituem a matéria-prima base da formulação deste tipo de adesivos. A escolha destes polímeros é fundamental para as características finais do produto adesivo, nomeadamente: a força adesiva, a força coesiva, o *tack*, o tempo de secagem e a viscosidade. Também a forma de aplicação pode ser condicionada pela escolha do polímero em emulsão. Além deste, estas formulações são constituídas por outros polímeros ou aditivos consoante as propriedades desejadas pelo formulador. De um modo geral os adesivos aquosos à base de policloropreno são formulados com tensioativos, óxidos metálicos, resinas, antioxidantes, espessantes, coagulantes, cargas inorgânicas, agentes de reticulação, bactericidas e fungicidas. Na tabela seguinte é apresentada uma formulação-tipo para adesivos de policloropreno de base aquosa – Tabela 2.

Tabela 2 - Composição de adesivos à base de polímeros em emulsão [2].

Matérias – Primas	Phr
Polímero em emulsão	100
Resina	30 – 60
Tensioativo	Conforme necessário
Anti-Espuma	Conforme necessário
Espessante	Conforme necessário
Antioxidante	2
Óxido de zinco	5

As principais diferenças entre adesivos de base de solvente orgânico e base aquosa encontram-se apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Apresentação das principais diferenças entre adesivos de base aquosa e de base solvente[18].

Adesivos			Comparação
	Base aquosa	Base solvente	
Composição	Policloropreno, resinas sintéticas, aditivos e água	Borracha de policloropreno, resinas sintéticas, solventes aromáticos e alifáticos. (toluol, n-hexano)	Base de água – isenta de COV, não inflamável. Base solvente – tóxica, com COV. Inflamável.
Teor de sólidos	45 – 55 %	19 – 21 %	Os adesivos de base aquosa como possuem maior teor de sólidos, utiliza-se em menor quantidade.
Viscosidade dinâmica	415 – 640 mPa.s	2900 – 3400 mPa.s	A baixa viscosidade dos adesivos de base aquosa facilita a aplicação do adesivo, aumentando o rendimento e diminuindo o tempo de trabalho.
Densidade	1.05 a 1.10 g/cm ³	270 a 400 g/cm ³	Os adesivos à base de água possuem menor densidade.
Rendimento	120 a 180 g/m ²	270 a 400 g/m ²	O rendimento dos adesivos de base aquosa é superior.
Tempo de Cura	20 a 60 min. Dependendo das condições de temperatura e humidade, pode diminuir para 10 a 20 min. A altas temperaturas e baixa humidade.	15 a 30 min. variando de acordo com a temperatura e humidade.	A velocidade de evaporação é superior nos adesivos à base de solvente mas, como o teor de solvente é superior, pode ter tempos de evaporação semelhantes.
Tempo de colagem	+/- 4h, dependendo do adesivo	+/- 1h	Base aquosa – O processo de colagem apresenta tempo em aberto superior ao processo base de solvente.

Por todas as vantagens apresentadas anteriormente, neste trabalho pretendemos desenvolver uma formulação adesiva à base de uma dispersão aquosa de policloropreno. Este tipo de adesivos é utilizado em espumas de poliuretano. Com base nisto, efetuou-se uma pesquisa bibliográfica dos adesivos de emulsões de policloropreno já existentes no mercado para este tipo de aplicação.

Como referido anteriormente, nos últimos anos, tem sido imposta a substituição dos solventes orgânicos nos adesivos de base de solvente, de modo a reduzir os impactos provocados por estes na saúde humana e ambiental e por razões de segurança no trabalho[2].

O primeiro passo dado neste sentido para adesivos de policloropreno foi dado por *Gerlach* em 1994 ao evidenciar emulsões de policloropreno como um produto verde com grande potencial para a formulação de adesivos de contacto de base aquosa. O autor acrescenta ainda que este pode

conter uma dispersão de acrilatos de modo a promover algum *tack* inicial e também algum efeito destabilizante, que provocará uma maior rapidez de coagulação [19].

Em 1995 *Emil Simmler* e *Thomas Simmler* patentearam, ao serviço da empresa Alfa Klebstoffe Ag, a introdução de ácido bórico entre 0,1% e 10% dos sólidos numa dispersão baseada em policloropreno (Dispercoll C74 ou C84) e num copolímero do éster do ácido acrílico (AKRONAL 310 S, S600, DS3382), com aplicação em apenas um substrato ou em ambos e sujeita a uma pressão mínima, sobre estes, de $0,1 \text{ N/cm}^2$ pelo menos durante 0,5 segundos. A invenção relata um processo de adesão elástica em que pelo menos um substrato possui uma estrutura porosa. Quando dois substratos são revestidos com um adesivo e pressionados após a secagem do adesivo, este é designado de adesivo de contacto. O efeito da colagem apenas é conseguido após a evaporação do solvente, neste caso a água. De acordo com a invenção, se apenas se aplicar o adesivo a uma das duas superfícies a colar e a outra for sujeita a uma pressão é possível uma ligação adesiva forte após a evaporação do solvente (água). Este adesivo é estável durante o seu armazenamento e após a aplicação deste por spray coagula rapidamente, permitindo a colagem dos substratos. As principais aplicações são na colagem de espumas, pois após um curto período de compressão a adesão inicial é muito elevada, podendo continuar o processo de fabrico ou transporte quase de imediato [20].

Mais tarde, uma invenção de *Vijay Patel et al*, ao serviço da empresa multinacional 3M, descreve um adesivo de contacto “*fast-setting*” de base aquosa, de aplicação a um componente que contem ácido bórico como coagulante interno, aumentando o tempo de armazenamento. Este adesivo pode ainda incluir, preferencialmente, um aminoácido, como por exemplo a glicina, que funciona também como coagulante interno. A principal aplicação deste adesivo é na união de substratos de espumas, embora possa ter diversas aplicações na indústria do mobiliário [21].

Em 2008, *Dirk Achten et al* ao serviço da Bayer apresentam uma patente, referindo-se a dispersões aquosas de polímeros baseados em monómeros de cloropreno de baixa viscosidade. Apresentam ainda um processo de produção desta dispersão, bem como do seu uso, em adesivos de contacto [22].

Posteriormente, em 2013, é apresentado um pedido de patente para um adesivo baseado numa dispersão de policloropreno que contém uma solução tampão que funciona como ativadora e estabilizadora da dispersão. Esta solução tampão é composta por apenas um composto ácido (preferencialmente um ácido orgânico) e glicerina. O pedido de patente em causa refere que todos estes adesivos, até à data, têm em comum a baixa estabilidade, principalmente a temperaturas abaixo de 0°C . Refere ainda que adesivos com aplicação a dois componentes apresentam custos elevados.

De acordo com esta invenção, um ácido é adicionado entre 0,1% e 10% em massa, sendo a proporção de ácido adicionado influenciado pela força do ácido (pK_a), sendo preferível que este esteja entre 2-10. Alguns exemplos de ácidos que poderão ser utilizados são: ácido cítrico, ácido tartárico, ácido ascórbico, ácido maleico, ácido málico, aminoácidos (principalmente glicina), dihidrogeno fosfato de sódio ou ácido carbónico. Neste estudo de *Simmler et all* foi demonstrado ainda, que a adição de altas proporções de glicerol faz aumentar a estabilidade do adesivo a baixas temperaturas mantendo uma boa adesão inicial. A adição de poliacrilatos à dispersão de policloropreno funciona como um ligante adicional e faz aumentar a adesão da formulação adesiva. O pH deve situar-se, preferencialmente entre 7 e 9, para que o adesivo apresente uma força inicial alta e ao mesmo tempo seja estável. Opcionalmente podem ainda ser adicionados emulsionantes para aumentar a estabilidade do mesmo, tais como: éter poliglicol, Lauril sulfato de sódio (SLS) e/ou éter metil-vinílico / copolímero de anidrido maleico[23].

Em 2013, *Juergen Lorenz et all* ao serviço da Henkel Ag & Co. KgaA patenteiam o método de introdução de dióxido de carbono num adesivo. De acordo com os autores, uma dispersão aquosa adesiva que contém poliolefinas cloradas e outros aditivos, cujo pH da dispersão está compreendido entre 10 e 13, pode ser ajustado para um pH inferior a 9 através da adição de CO_2 . A quantidade a ser introduzida é determinada e regulada através da medição do pH da dispersão [24].

1.1.5 Processo de formação do adesivo

A reticulação polimérica é um dos processos mais interessantes e atrativos no desenvolvimento de adesivos. Este processo consiste na interligação das cadeias poliméricas dando origem a macromoléculas como massa molecular elevada e com uma estrutura tridimensional como se esquematiza na figura 5.

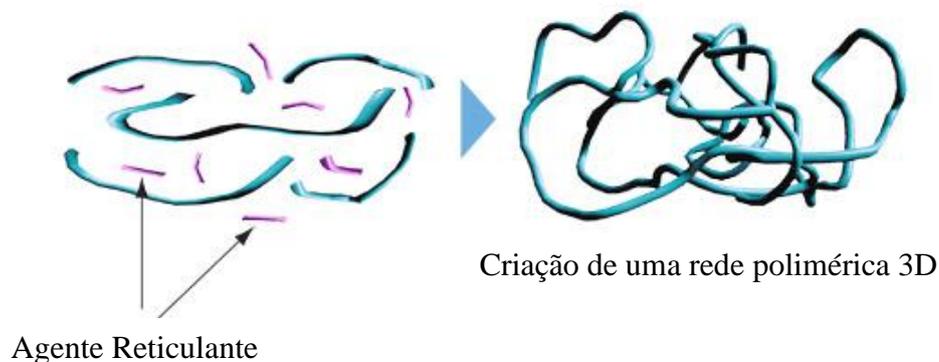


Figura 5 – Representação esquemática do processo de reticulação[25].

Essa reticulação pode ser promovida pela adição de agentes reticulantes. Geralmente, uma pequena adição destes aditivos é suficiente para promover a reticulação completa do polímero.

Quanto maior for a massa molar da cadeia polimérica maior será a probabilidade de ocorrer a sua reticulação com pequenas quantidades de agentes reticulantes. Por outro, polímeros de baixo peso molecular tendem a não reticular com tanta facilidade com a adição de pequenas quantidades de agentes reticulantes.

No caso dos adesivos, as propriedades físico-químicas e mecânicas de *tack*, adesão e coesão são afetadas pelo grau de reticulação do polímero em emulsão, como se apresenta na Figura 6.

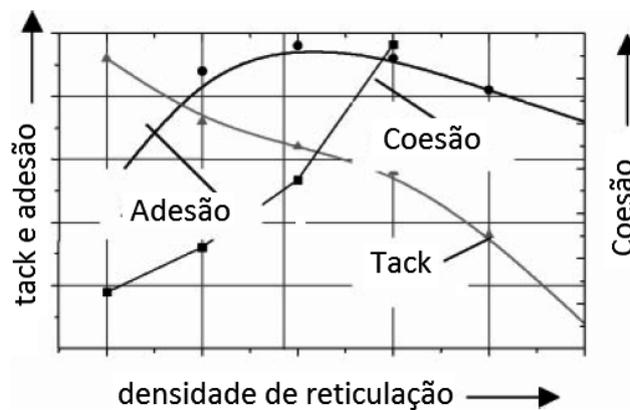


Figura 6 – Efeitos gerais da reticulação nas propriedades finais do adesivo[26]

No caso de adesivos acrílicos, o aumento de ligações químicas provoca um aumento da força coesiva, mas por outro lado, uma diminuição da força adesiva e *tack* é também verificada.

Assim é importante que ocorra uma reticulação polimérica adequada às necessidades exigidas para cada aplicação. Um dos problemas de reticulação polimérica em adesivos passa pela diminuição do seu tempo de prateleira, caso a adição de agente reticulante seja feita em excesso, como se representa na Figura 7.

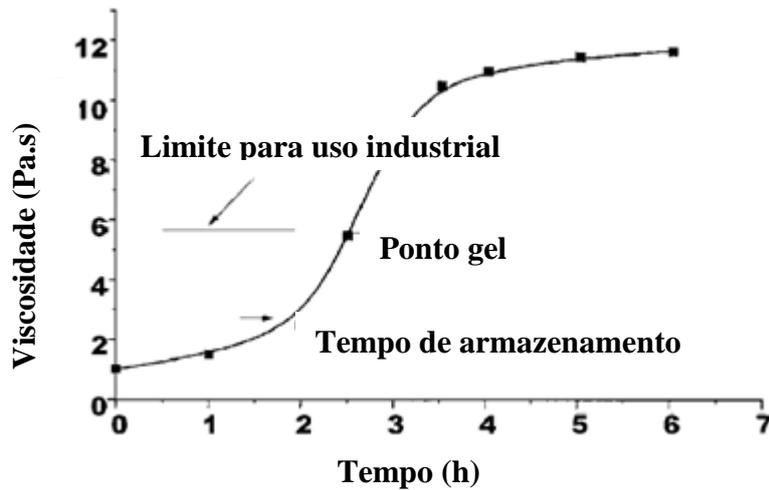


Figura 7 – Capacidade de alterar a viscosidade de um adesivo versus tempo[26].

1.2 Interação adesivo – substrato: Teorias de Adesão

Ao adicionarmos uma substância com propriedades adesivas a um substrato estamos a promover dois tipos de interações: a adesão e a coesão. A adesão é atração física da superfície de um material pela superfície do outro que irá garantir a união entre as duas superfícies e pode ser avaliada nos instantes iniciais da colagem. Por outro lado, a coesão relaciona-se com a força que é necessária para contrariar a separação das duas superfícies coladas avaliada após o tempo de cura do adesivo. Na figura 8 encontram-se esquematizadas as forças de adesão e coesão na interface de dois substratos.

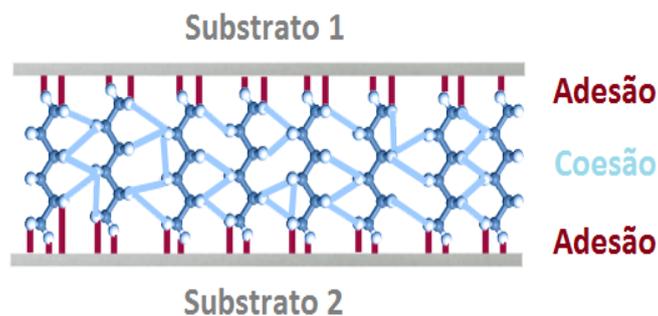


Figura 8– Representação esquemática das forças de adesão e coesão[27].

Na tentativa de explicação dos fenômenos de adesão de superfícies foram surgindo ao longo do tempo, variadas teorias, no entanto nenhuma delas em separado consegue explicar a relação entre a adesão efetiva e as interações intermoleculares e interatômicas que aí correm.

De seguida serão abordadas algumas das teorias, tais como: teoria de difusão, teoria mecânica, electrostática e teoria de adsorção.

Teoria de difusão

Esta teoria tem por base a interligação do substrato com o adesivo. Assim, quanto mais semelhante for a polaridade de ambos, maior é a força adesiva na interface. A melhor adesão efetiva é obtida quando existe uma variação muito pequena da compatibilidade entre o adesivo e o substrato. A teoria de difusão na adesão é a que mais se aplica a materiais poliméricos, no entanto, esta não pode ser aplicada a materiais substancialmente diferentes, como por exemplo, polímeros e metais.

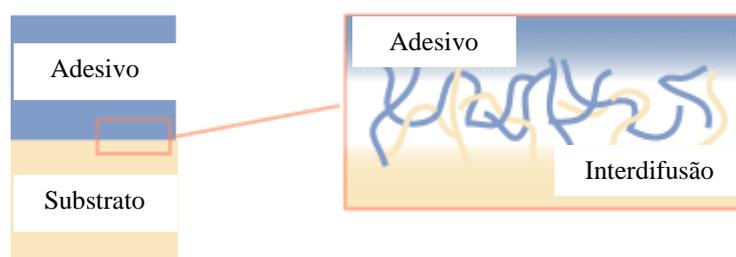


Figura 9 - Representação esquemática da teoria de difusão[28]

Teoria Electroestática

A teoria electrostática assenta nas diferenças de eletronegatividade entre adesivo e substrato. Caso exista contacto entre dois componentes com diferentes eletronegatividades pode ocorrer uma transferência de elétrons do material com menor eletronegatividade para o de maior. Na adesão entre as duas superfícies existe a formação de uma dupla camada onde pode ocorrer atração entre substrato e adesivo – Figura 10.

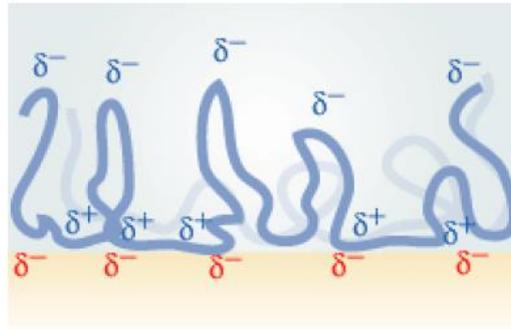


Figura 10 – Representação esquemática da teoria eletrostática[28]

Teoria mecânica

Nos substratos que apresentem uma rugosidade/ porosidade macroscópica a teoria mecânica revela-se fundamental. De acordo com esta teoria o adesivo preenche as microcavidades da superfície do substrato ou infiltra-se nos poros, verificando-se uma ancoragem mecânica do adesivo na superfície do substrato. Esta ocupação de espaços vazios do substrato vai possibilitar uma melhor ação das restantes teorias de adesão.



Figura 11 – Representação esquemática da teoria mecânica[28]

Teoria de adsorção

Esta teoria baseia-se nas interações de van der Waals entre as moléculas de adesivo e substrato. A adesão nesta teoria divide-se em duas fases: uma fase inicial onde ocorre migração das macromoléculas da fase líquida para o substrato através de movimentos macro brownianos, que promovem aproximação dos grupos polares de ambos os materiais. A segunda fase desta adesão assenta no estabelecimento de um equilíbrio entre as moléculas do adesivo e do substrato a uma distância inferior a 5 Å onde as forças atrativas de van der Waals começam a atuar [29, 30].

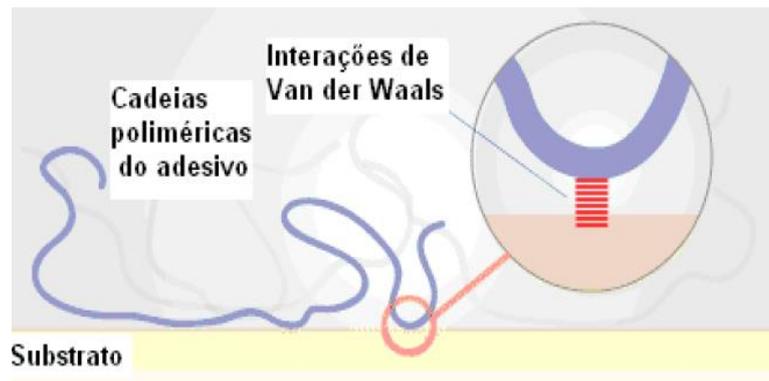


Figura 12 – Representação esquemática da teoria da adsorção[28]

1.3 Polímeros e tensioativos

1.3.1 Polímeros

Os polímeros são moléculas de grandes dimensões constituídas pela repetição de unidades químicas designadas por monómeros, ligando-se através de ligações covalentes. O tamanho da cadeia do polímero é estabelecido durante a síntese do mesmo, sendo que o número de monómeros em cada molécula é conhecido por grau de polimerização[31]. Os polímeros podem ser classificados de diversas formas: em relação à sua ocorrência, à sua estrutura, à natureza da sua cadeia, ao seu comportamento mecânico, à disposição espacial dos seus monómeros, à sua morfologia e ao tipo de reação que lhe deu origem. Em relação à sua ocorrência, podem ser sintéticos ou naturais. Os naturais são aqueles que já existem na natureza. São exemplos destes polímeros, entre outros, a celulose, a borracha natural, o amido, as proteínas e os ácidos nucleicos. A maioria dos polímeros sintéticos são compostos orgânicos, produzidos pelo homem através da reação de polimerização de moléculas simples, dos quais são exemplos nylon, policloreto de vinilo (PVC), ácido poliacrílico (PAA) e o Policloropreno, usado nesta tese[32].

No que diz respeito à natureza da cadeia, os polímeros podem ter cadeia homogénea ou cadeia heterogénea. Quando os polímeros são obtidos por reacção entre monómeros da mesma natureza designam-se por homopolímeros. O polietileno, o polipropileno e o poli(cloreto de vinilo) são alguns exemplos de homopolímeros. Contudo, se as cadeias forem constituídas por mais do que um tipo de unidades repetitivas, a macromolécula resultante é designada por copolímero[33]. Podem existir quatro tipos fundamentais de copolímeros: copolímeros aleatórios, copolímeros alternados, copolímeros em bloco e copolímeros de inserção. Nos copolímeros aleatórios, os monómeros inserem-se na cadeia sem qualquer ordem aparente; nos copolímeros alternados os monómeros inserem-se regular e alternadamente na cadeia; nos copolímeros de bloco os monómeros dispõem-se na cadeia em blocos sequenciais e nos copolímeros de inserção os blocos de um monómero inserem-se, como ramificações, na cadeia constituída pelo outro monómero. No que concerne à estrutura final do polímero, podem ser lineares, ramificados ou reticulados. A arquitetura molecular do polímero e sua conformação molecular irão influenciar as propriedades do polímero [34]. Devido

a essa arquitetura molecular, existem polímeros solúveis em água e polímeros em que é necessário utilizar-se processos de emulsificação, entre outros processos para se tornarem solúveis em água.

1.3.2 Tensioativos

Os tensioativos são compostos com uma grande importância e utilidade nos diversos sectores industriais [35]. Estes têm variadas aplicações nas mais diversas indústrias químicas, tais como: tintas, detergentes, adesivos, farmacêuticas, alimentar, higiene pessoal e cosmética, etc [36]. São moléculas anfifílicas que contêm na sua estrutura uma parte apolar (hidrofóbica), geralmente uma cadeia hidrocarbonada linear ou ramificada que pode conter 8 a 18 átomos de carbono, que está ligada a uma parte polar ou iónica (hidrofílica) – Figura 13.

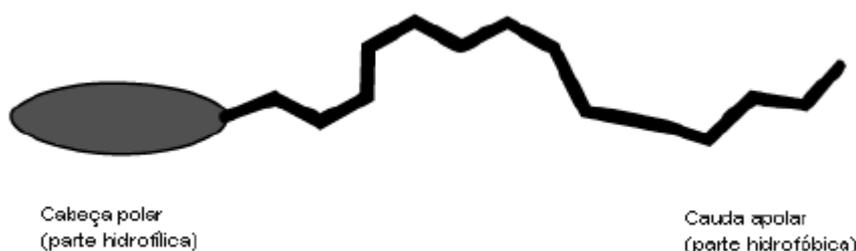


Figura 13 - Representação esquemática de um tensioativo.

Classificação dos Tensioativos

A natureza da parte hidrofílica dos tensioativos permite classificá-los em diferentes famílias. Estes podem ser classificados como: Iónicos (catiónicos ou aniónicos); Zwitteriónicos e Não iónicos.

Tensioativos Catiónicos

Os tensioativos catiónicos possuem um grupo carregado positivamente na parte hidrofílica. Geralmente, os catiões mais utilizados neste tipo de tensioativo são grupos quaternários de amónio ou grupos amónio – Figura 14.

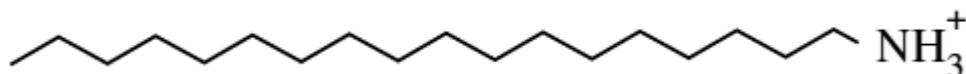


Figura 14 - Representação esquemática de um tensioativo catiónico.

Tensioativos Aniônicos

Os tensioativos aniônicos possuem um grupo carregado negativamente no grupo hidrofílico. Os aniões mais comuns são fosfatos, carboxilatos, sulfatos e sulfonatos. Na Figura 15 pode ser observado o esquema da sua estrutura.

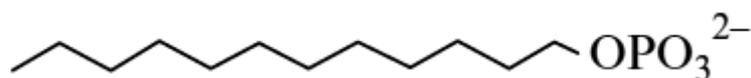


Figura 15 - Representação esquemática de um tensioativo aniônico.

Tensioativos Zwitteriônicos

Os tensioativos Zwitteriônicos possuem dois grupos na sua parte hidrofílica da molécula, um de carga negativa e outro de carga positiva. Consoante o meio em que se encontram, estes podem comportar-se como tensioativo aniônicos ou catiónicos, dependendo do pH em que se encontra a solução. Em meio ácido adquirem carga positiva, enquanto que em meio básico adquirem carga negativa. Na Figura 16 está esquematizada a estrutura de um tensioativo zwitteriônico.

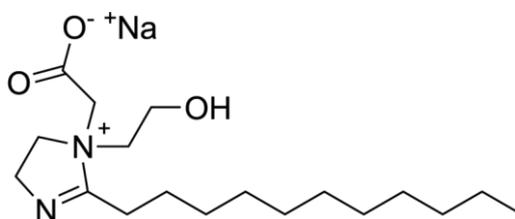


Figura 16- Representação esquemática de um tensioativo zwitteriônico.

Tensioativos Não-Iônicos

Os tensioativos não-iônicos distinguem-se pelo facto da cabeça polar não possuir carga. Geralmente o grupo polar é constituído por éteres ou hidroxilos como representado na Figura 17.

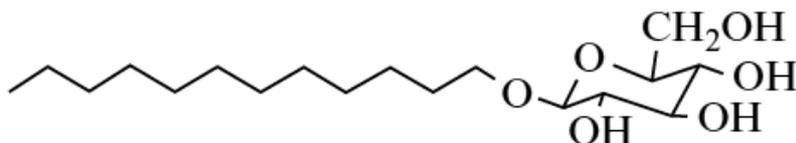


Figura 17 - Representação esquemática de um tensioativo não-iônico.

Em qualquer dos tipos de tensioativo apresentados anteriormente, a cadeia hidrocarbonada interatua fracamente com as moléculas de água em meio aquoso. Por outro lado, a cabeça polar interage fortemente com moléculas de água através de interações dipolo-dipolo ou ião-dipolo. São estas interações fortes com a água, ou de pontes de hidrogénio que tornam o tensioativo solúvel em água.

No entanto, as forças de dispersão de London e de ligação de hidrogénio entre as moléculas de água tendem a repelir a cadeia hidrocarbonada para o exterior, daí serem designadas hidrofóbicas.

O balanço entre a parte hidrofílica e hidrofóbica destas moléculas fornece propriedades especiais a estes sistemas, como por exemplo a agregação em várias interfaces e a associação em solução formando micelas [37].

1.3.3 Interação Polímero – tensioativo

A incorporação de tensioativos em soluções poliméricas é muitas vezes usada nos dias de hoje em indústrias de cosméticos, farmacêuticas, entre outras. Os polímeros são utilizados com a finalidade de controlar as propriedades reológicas das soluções e de alterar algumas propriedades das soluções[38], enquanto os tensioativos são usados para alterar a solubilidade e promover a emulsificação[39]. As transições de fase em polímeros ligeiramente reticulados podem ser induzidas através da presença de tensioativos no meio. Existem dois mecanismos responsáveis pela associação de polímeros e tensioativo em solução: o primeiro tem em consideração a formação de uma superfície de adsorção de tensioativo na superfície do polímero[40]; e um segundo mecanismo onde ocorre a formação de micelas na vizinhança da cadeia polimérica como se representa na Figura 18. Ambos os mecanismos surgem por diferentes interações tais como interações hidrofóbicas entre o polímero e tensioativo, no caso de polímeros que possuam segmentos hidrofóbicos ocorre a formação de sistemas micelares pela associação da parte hidrofóbica do polímero e tensioativo e também devido a interações electrostáticas, quando o polímero e o tensioativo tem cargas similares ou opostas onde podem ocorrer fenómenos de atracção ou repulsão das cargas. Um outro aspeto importante é a redução da formação de agregados micelares de tensioativo a concentrações inferiores às esperadas na ausência de tensioativo[41].

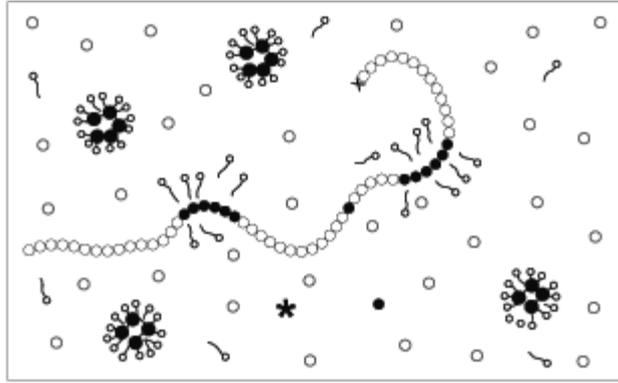


Figura 18 – Representação esquemática da interação polímero- tensioativo[42]

Da interação entre o polímero e o tensioativo surgem os polímeros em emulsão. Os polímeros em emulsão são colóides e são constituídos por pequenas partículas dispersas (fase descontínua) num meio líquido (fase contínua). Apresentam propriedades exclusivas e muito interessantes nomeadamente no que diz respeito ao seu pequeno tamanho ($< 1 \mu\text{m}$) e à sua grande área interfacial. Em química dos colóides dominam os efeitos interfaciais e como tal é fundamental a compreensão e o estudo das superfícies de modo a perceber como podem ser estabilizados os polímeros em emulsão.

Quando se formam emulsões monoméricas (micelas) a partir da emulsificação das partículas monoméricas, dispersas em água, ou quando emulsões poliméricas são formadas por reações de polimerização em emulsão ocorre um aumento da energia livre entre as partículas dispersas e o meio líquido. A energia livre na interface aumenta consideravelmente em colóides de partículas de tamanhos menores e de áreas interfaciais maiores. Quando a energia livre da interface é reduzida, ocorre um processo termodinamicamente favorável e que em a determinada altura pode conduzir à coagulação, dando assim origem a resultados indesejados.

Para promover uma maior estabilidade coloidal, evitando assim o processo espontâneo de coagulação, torna-se necessário e fundamental a utilização de um tensioativo que emulsifica o polímero tornando-o estável em água possibilitando o seu uso em adesivos de base aquosa [43].

Capítulo 2

2. Experimental

2.1 Materiais

2.1.1 Polímeros

Nos estudos realizados durante este projeto foram dois tipos de polímeros. O principal componente de todas as formulações foi uma emulsão de policloropreno - figura 19. Este polímero tem como nome comercial Dispercoll C84 e foi adquirido à empresa Quimidroga. A emulsão adquirida possui 55% de sólidos, um pH aproximadamente de 13 e o polímero emulsificado é de rápida cristalização.

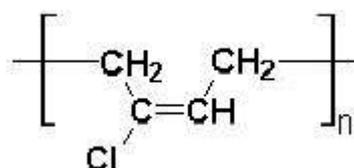


Figura 19 – Representação esquemática do monómero do policloropreno

Foi também usada uma dispersão aquosa de acrilatos, Acronal A310S. Esta dispersão permite que haja reticulação a temperatura ambiente. É comercializada pela BASF, possui 55% de teor de sólidos e o pH situa-se entre os 4,5 e os 6,5.

Nos estudos de comparação com o Acronal A310S, foi também usado o ácido poliacrílico (PAA), figura 20, com um peso molecular de 210Da. Este polímero foi comprado à Sigma-Aldrich.

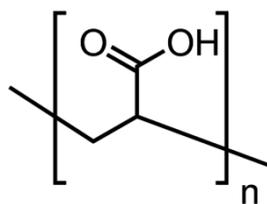


Figura 20 – Representação esquemática do monómero do ácido poliacrílico

Como agentes espessantes foram adicionados dois polímeros a Goma xantana TG comercializada pela RMN e um Alginato de sódio, de nome comercial Grindsted alginate FD155 comercializado pela F. Duarte

2.1.2 Tensioativos

Foram testados dois tensioativos não iônicos derivados alquil poliglicosídeos com cadeias alifáticas diferentes, como se representa na Figura 21. O Hydropalat WE 3650 e o Plantacare 1200 UP foram ambos adquiridos à BASF. O Hydropalat We 3650 possui uma cadeia alifática média de 8 carbonos, comercializado em solução aquosa de 70%. O Plantacare 1200 UP tem uma cadeia alifática média de 12 carbonos, sendo comercializado em solução aquosa de 50-53%.

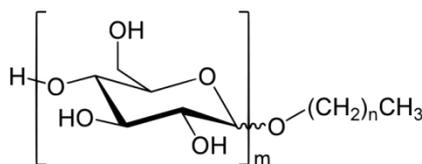


Figura 21 – Representação esquemática de um alquil poliglicosídeo

Foi ainda testado um tensioativo anfotérico a coco amido propil betaína, disponível em solução aquosa de 30-40%.

2.1.3 Sais

Para os testes de Salting-out foram usados dois sais: o cloreto de sódio (NaCl) da Sigma Aldrich, grau Sigma Ultra (>99,5% pureza) e o cloreto de magnésio anidro (MgCl₂) também comercializado pela Sigma Aldrich.

2.1.4 Ácidos

Na seção onde foi avaliada a influência do ácido/pH da formulação foram usados dos seguintes ácidos: Ácido cítrico com pureza superior a 99,5% comercializado pela empresa Riedel-del Haën, ácido acético da Chem-Lab NV, Ácido Lático com grau de pureza entre os 88-92% da Riedel-del Haën, Ácido Clorídrico a 37% comercializado por Carlos Erba reagents.

2.1.5 Álcoois

Na seção onde foi avaliada a influência do álcool na formulação foram utilizados os seguintes álcoois: Álcool etílico com pureza igual 96% comercializado pela Fabrica de álcool - Manuel vieira & C^a (Irmão), Sucr., Lda. O Metanol comercializado a 99,5% da Panreac, o álcool éter mono metílico do etilenoglicol também da Panreac e o Glicerol comprado à M& B – May & Baker LTD Dagenham England.

2.1.6 Aminas

Foram também usadas três aminas com alterações nos grupos substituintes da amina. A Ureia com grau de pureza de 99,5% da Acros Organics, a tetra metil ureia a 99% e a N- Metil Ureia a 97% ambas comercializadas pela Aldrich.

2.1.7 Aminoácidos

Nas adições de aminoácidos foram usados dois: a Glicina Cromatograficamente homogénea comercializada pela Biochemical e a Coco amido propil betaína, já descrita na seção dos tensioativos.

2.1.8 Açúcares

Foram estudados seis açúcares com alterações na arquitetura. A D-(+)-Glicose anidra comercializada pela Fluka Biochemicals. O sorbitol como nome comercial Neosorb P60W da F. Duarte. A D(-)-Lixose e a L(+)- Arabinose ambas comercializadas pela Fluka AG, Buchs. A D(-)-frutose 99% da Acros organics e a Sacarose, que neste caso foi utilizado açúcar refinado de uso doméstico.

2.1.9 Nanopartículas de Silica

A inclusão de nanopartículas de sílica foi feita pela adição de uma suspensão coloidal de Sílica como o nome comercial Ludox SM que são comercializadas a 30% em água pela Aldrich.

2.1.10 Nanopartículas de prata

Pelo seu efeito antibacteriano foram adicionadas nanopartículas de prata comercializadas pela empresa Prebona, como o nome comercial de Prebona protect Ag 1000-5-5.

2.2 Métodos

Nesta secção ir-se-á abordar os métodos de preparação de amostras em cada estudo, bem como uma breve descrição das técnicas usadas. As técnicas que serviram de base para este estudo vão deste a reologia para perceber o comportamento reológico dos polímeros, a Tensiometria para o cálculo da concentração micelar crítica e a Tensiometria de superfície para avaliar a molhabilidade dos adesivos no substrato, entre outras técnicas descritas neste capítulo.

2.2.1 Método de preparação das amostras

As amostras foram preparadas de acordo com o esquema da figura 22.



Figura 22 – Método de preparação de amostras

Em todo este projeto as percentagens utilizadas correspondem ao valor de massa por massa sólida do polímero.

2.2.2 Ensaio reológicos

Os testes reológicos foram realizados nos dois reômetros descritos na seção das técnicas. A utilização de dois reômetros prende-se com a necessidade da utilização do sistema de copo e cone no estudo da adição de ácidos carboxílicos à formulação.

Foram realizados três tipos de testes para avaliar o comportamento reológico das amostras. Um teste rotacional em que variamos a tensão de corte de 0,2 Pa até 20 Pa e um teste rotacional com uma tensão de corte constante de 0,2 Pa em que avaliamos a viscosidade da amostra ao longo de 350 segundos em estado estacionário. Nos testes rotacionais de viscosidade em função temperatura, a rampa de temperaturas escolhida foi de 15 - 70°C com uma velocidade de aquecimento de 1°C/2min. Estes testes foram todos realizados no reómetro Thermo Scientific HAAKE MARS III, à exceção da adição de ácidos à amostra.

No caso do estudo da adição dos ácidos à amostra, este estudo foi realizado no reómetro Stress Tech da marca Reológica, uma vez que neste caso foram realizadas adições de 5 µL de ácido à

amostra (5 mL) a cada 120 segundos. Para este estudo utilizamos um teste rotacional, onde foi avaliada a viscosidade ao longo do tempo, após ser aplicado uma tensão de corte constante de 0,2 Pa. Para este estudo o controlo da temperatura foi efetuado pelo sistema de banho de água.

2.2.3 Ensaios de Dispersão dinâmica de luz e potencial zeta

Para estes ensaios foi necessário fazer-se uma diluição das amostras, uma vez que em todos os casos as amostras são totalmente opacas. Assim diluiu-se 2 μL em 2 mL de água destilada e efetuaram-se os respetivos testes de acordo com o descrito nas técnicas.

2.2.4 Ensaios de FTIR-ATR

Neste estudo foram adicionados 10 μL de amostra ao cristal de diamante e efetuada uma leitura de 64 varrimentos e com uma resolução de 2 cm^{-1} .

2.2.5 Ensaios de tensão de superfície

Para avaliarmos a molhabilidade das amostras no substrato foi necessário alterar o sistema utilizado no aparelho de ângulo de contacto. A alteração prendeu-se com a utilização de uma micropipeta em substituição da seringa Hamilton utilizada em outros ensaios, como se observa na figura 23. O volume de amostra adicionado em cada teste foi de 10 μL e foi utilizado o programa OCA para medir os ângulos formados entre a gota e a espuma de poliuretano.

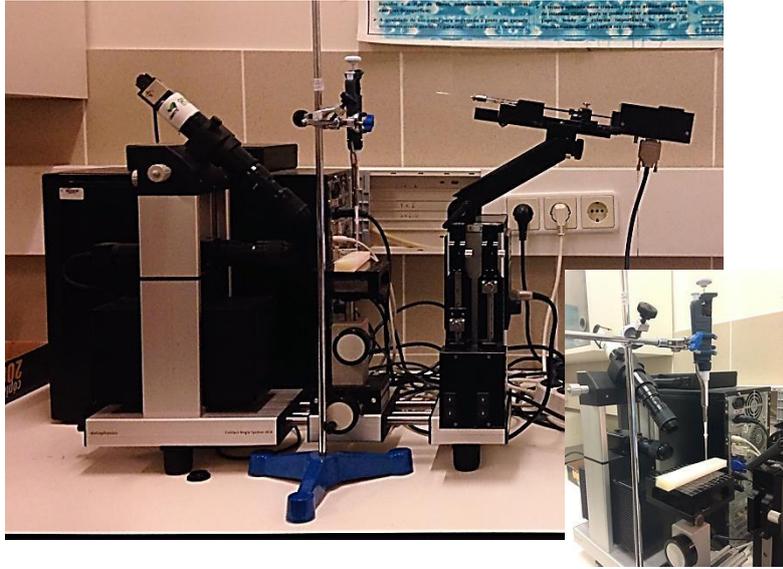


Figura 23 – Imagem ilustrativa da alteração aos ensaios de ângulo de contato

2.2.6 Ensaios de microscopia eletrônica de varrimento

Foram adicionados 40 μL de amostra a uma espuma com 1,5cm x 2 cm x 1,5 cm, posteriormente a amostra com o adesivo foi colocada na estufa a 30 °C durante 24 horas. Da amostra inicial foi retirada uma seção central com aproximadamente 0,5 cm x 0,5 cm x 1 cm. Seguidamente esta foi revestida com uma mistura de ouro paládio de forma a garantir que não ocorreriam alterações na estrutura da espuma quando realizada a análise.

2.2.7 Ensaios de resistência à tração

Estes testes tiveram por base uma adaptação à Norma EN ISO 1798. Os provetes utilizados têm as seguintes dimensões: 1,5 cm x 2 cm x 6 cm. A colagem foi realizada aplicando um corte a 3 cm do limite do provete, onde foi colocado de um dos lados 40 μL de adesivo, foi posteriormente aplicada uma pressão durante 10s. No ensaio de tração as garras foram colocadas a uma distância de 1 cm da área de colagem e a velocidade de deformação foi de 20 mm/min para os testes realizados após 5 minutos e 50 mm/min para os testes realizados após 24 horas. Este

procedimento foi o mesmo para todos os resultados apresentados nesta tese. Quando nos resultados é referida falha adesiva, observamos uma quebra na zona de colagem da espuma, figura 24, no caso se rutura da espuma, a falha ocorre em qualquer zona da espuma à exceção da zona de colagem da espuma, figura 25.

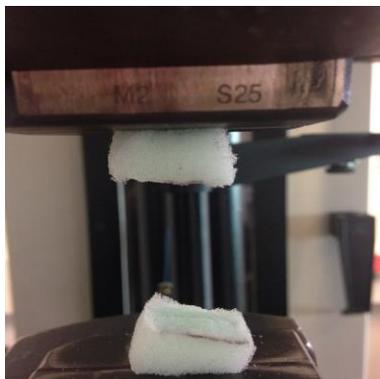


Figura 24 – Falha adesiva na espuma na zona de colagem

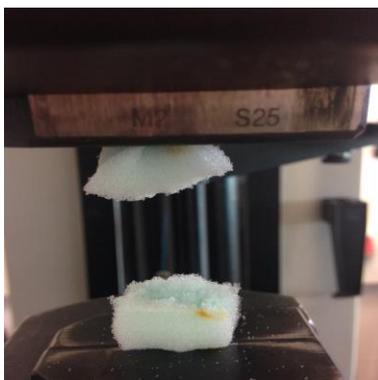


Figura 25 – Rutura da espuma

2.3 Técnicas

2.3.1 Reologia

A Reologia é o ramo da Física que estuda as propriedades de escoamento e deformação da matéria. A designação "reologia" deriva da palavra grega "Rheo" (que significa escoamento) e foi

sugerida por M. Reiner e E.C. Bingham, considerados os fundadores desta área de estudo. A reologia é a ciência que estuda as propriedades físicas e químicas do escoamento e deformação da matéria, quando submetida a tensões. A resposta do material a uma força vai depender do seu estado físico, podendo este se encontrar no estado sólido, líquido ou gasoso. A deformação dos materiais sólidos, reversível, está relacionada com as leis da elasticidade propostas por Hooke e os fluidos (líquidos ou gases), irreversível, pelas leis da viscosidade proposta por Newton[44]. Quando esta deformação ocorre num estado sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a alteração do volume, tamanho ou forma, enquanto que o escoamento de um fluido no estado gasoso ou líquido, é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função da tensão aplicada. A viscosidade é uma das medidas da resistência interna ou fricção interna de uma substância ao fluxo quando submetida a uma tensão. Quanto mais viscosa é a massa, mais difícil de escoar e maior o seu coeficiente de viscosidade. Um fluido é uma substância que se deforma continuamente quando sujeito à ação de uma força. Os fluidos reais apresentam uma resistência à deformação ou ao escoamento quando submetidos a uma determinada tensão. Para os gases, a viscosidade está relacionada com a transferência de impulso devido à agitação molecular. A viscosidade dos líquidos relaciona-se mais com as forças de coesão entre as moléculas.

Nos dias de hoje, a reologia apresenta um papel preponderante na sociedade, está presente em variadíssimos produtos, tais como tintas, detergentes, cosméticos, óleos, plásticos, sendo essencial no estudo de adesivos. O controlo da viscosidade é fulcral nas mais variadas aplicações, uma vez que propriedades como elasticidade, viscosidade e plasticidade podem ser caracterizadas através de ensaios reológicos. Este controlo permite que alguns sistemas possam apresentar comportamentos intermédios, possuindo tanto propriedades elásticas como viscosas. Este comportamento irá variar consoante as condições a que são submetidos bem como com as propriedades do polímero, tais como a concentração e massa molecular.

Para avaliar as propriedades viscoelásticas de um material pode utilizar-se dois métodos distintos: testes rotacionais e testes oscilatórios. Quando pretendemos estudar a componente viscosa de um sistema utilizam-se testes rotacionais. Neste tipo de testes podemos considerar um fluido entre duas placas planas e paralelas, de área A , separadas por uma altura y . Quando a força F é aplicada, paralela ao prato superior (prato móvel) a porção de fluido em contacto com esse prato vai adquirir uma velocidade u , enquanto a porção de fluido em contacto com o prato inferior (prato fixo) não se move, existindo portanto um gradiente de velocidades na amostra como representado na Figura 26.

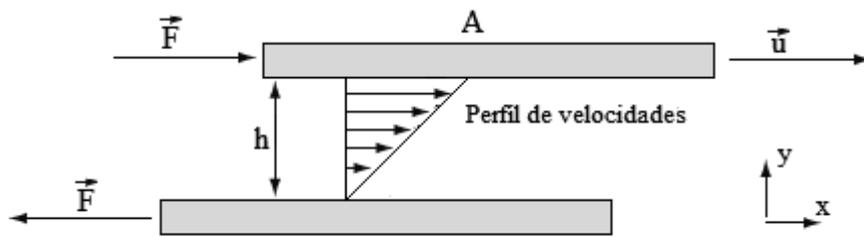


Figura 26 - Representação esquemática de perfil de velocidades entre dois pratos paralelos.

A viscosidade é a propriedade que reflete o comportamento do sistema, através da medição da resistência contra a deformação aplicada. O modelo de Newton, para fluidos Newtonianos, permite obter uma relação entre a tensão aplicada e a taxa de deformação. Nos fluidos Newtonianos, a velocidade de deformação é proporcional à tensão aplicada, e a constante de proporcionalidade é a viscosidade (Equação 1)

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

No caso de fluidos Newtonianos, a viscosidade mantém-se constante com o aumento da velocidade de corte. Nesta definição estão incluídos todos os gases e líquidos não poliméricos e homogêneos, como por exemplo a água, leite, soluções de sacarose, óleos vegetais. Para fluidos com um comportamento não-Newtoniano, a velocidade de deformação e a tensão de corte não são proporcionais, como se representa na Figura 27.[45].

Neste caso, a viscosidade diminui ou aumenta com o aumento da velocidade de corte. Geralmente observa-se uma diminuição da viscosidade com a velocidade de corte, devido à quebra na estrutura.

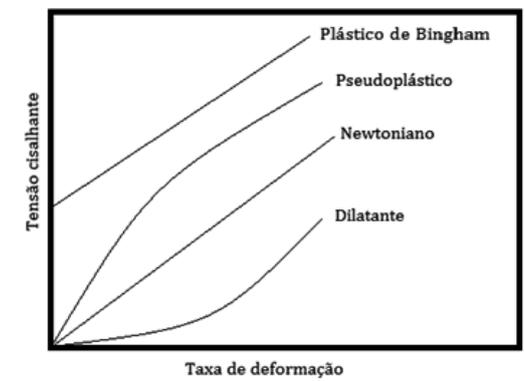


Figura 27 – Fluidos newtoniano versus fluido não newtoniano[46]

Quando estamos na presença de soluções poliméricas são necessárias elevadas tensões de corte para quebrar as ligações existentes na estrutura. O comportamento geral destes fluídos passa pela diminuição da viscosidade com a tensão aplicada[45, 47]

O estudo reológico foi realizado no reómetro Thermo Scientific HAAKE MARS III (figura 93), com um sistema de medida de cone e prato (diâmetro: 35 mm; ângulo: 1°), como mostra a figura 28[44] e, um sistema de Peltier para controlo da temperatura. No caso do estudo da adição de ácidos à amostra o reómetro utilizado foi o Stress Tech da marca Reologica, como representado na Figura 30, usando a geometria cone e copo com o controlo de temperatura efetuado pelo sistema de banho de água.



Figura 28 - Reómetro Thermo Scientific HAAKE MARS III e sistema Peltier.

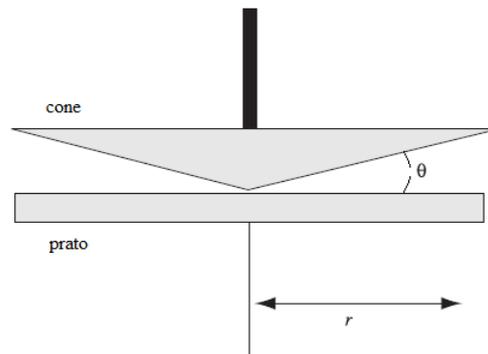


Figura 29 - Sistema de prato e cone. θ ângulo entre o cone e o prato e r raio do prato e do cone.



Figura 30 – Reometro stress tech da marca Reológica.

2.3.2 Dispersão Dinâmica da Luz (DLS)

A técnica de Dispersão Dinâmica da Luz (DLS) é uma técnica de caracterização que permite a medição de partículas na região sub-micrométrica em meios líquidos[48]. O princípio do seu funcionamento baseia-se na medição do movimento browniano das partículas em suspensão. Este movimento ocorre quando as moléculas do meio líquido colidem aleatoriamente com as partículas em suspensão, por esta razão as partículas de dimensões maiores possuem um movimento mais lento que as menores. Esta técnica determina a velocidade deste movimento aleatório, causado pelo choque das moléculas de solvente, conhecido como o Coeficiente de Difusão Translacional, D . O tamanho da partícula é determinado através da relação deste princípio com o pressuposto de que o diâmetro obtido é de uma esfera que tem o mesmo coeficiente translacional, designado por diâmetro hidrodinâmico. Essa relação é expressa segundo a relação de Stokes-Einstein (Equação 2.). Através desta equação é possível determinar que quanto maior for a partícula menor será a sua velocidade de movimentação. Este diâmetro corresponde ao de uma esfera que possui o mesmo coeficiente de difusão translacional que a partícula/agregado em si. Este coeficiente é influenciado pela partícula em si, a sua superfície, pela concentração e o tipo de iões do meio.

$$d = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (2)$$

Sendo d o diâmetro hidrodinâmico, D o coeficiente de difusão translacional, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta em graus kelvin e, η a viscosidade.[49]

Quando uma partícula em movimento Browniano é iluminada por um feixe de luz, causa variações do comprimento de onda do feixe disperso, dependendo do tamanho e das interações moleculares das partículas. A variação da frequência, da distribuição angular e da intensidade do feixe são detetadas através de um fotodetector, a um ângulo conhecido.

Esta técnica foi realizada num equipamento Zetasizer Nano ZS (Figura 31) da Malvern Instruments, de alta sensibilidade e medição na gama de tamanhos de 0,3 nm a 10 000 nm. Este equipamento permite a detecção e medição de agregados e do tamanho e peso das moléculas através de *Dynamic* e *Static Light Scattering*, respectivamente.



Figura 31 - Equipamento Zetasizer Nano ZS.

2.3.3 Potencial zeta

O potencial zeta pode ser definido como uma propriedade física característica de uma partícula coloidal em suspensão. As partículas dispersas em meio aquoso, tendem adquirir uma carga elétrica superficial, principalmente devido a mudanças na interface com o meio dispersante, quer pela dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou pela adsorção de espécies iónicas presentes no meio aquoso de dispersão[48]. O valor do potencial zeta é uma medição da estabilidade cinética deste tipo de sistemas coloidais. Se todas as partículas em suspensão apresentarem um valor

muito negativo (ou positivo) para o potencial zeta, então as partículas terão tendência para se repelirem umas às outras. Se, pelo contrário, as partículas apresentarem um valor baixo para o potencial zeta, então não haverá nenhuma força que previna a sua floculação e, posteriormente, a agregação. Geralmente, as partículas com potencial zeta superior a 30 mV ou inferior a -30 mV são consideradas cineticamente estáveis. Esta estabilidade é aplicada a amostras coloidais como se apresenta na tabela 4.

Tabela 4 – Estabilidade coloidal de uma formulação em função do seu valor de potencial zeta

Potencial Zeta [mV]	Comportamento de estabilidade dos colóides
0 até ±5	Rápida coagulação ou floculação
±10 até ±30	Instabilidade incipiente
±30 até ±40	Estabilidade moderada
±40 até ±60	Boa estabilidade
Mais de ±61	Excelente estabilidade

A estabilidade coloidal pode ser explicada através da Teoria DVLO desenvolvida por Derjaguin, Verwey, Landau e Overbeek, na década de 1940.

A teoria DLVO apresenta uma descrição quantitativa da estabilidade de uma suspensão coloidal, determinada pelas interações de longo e curto alcance entre os colóides. Esta estabilidade coloidal é a capacidade de uma determinada suspensão resistir à agregação (floculação/coagulação). A estabilidade do sistema vai depender da contribuição de diversas interações às quais as partículas coloidais estão sujeitas. Estas interações podem ser: interações atrativas de van der Waals, e interações repulsivas de Coulomb. Assim a estabilidade do sistema vai depender da contribuição de cada um destes tipos de forças para a energia total, tal como o descrito pela equação seguinte.

$$\Delta G_{\text{interações}}(h) = \Delta G_{\text{London}}(h) + \Delta G_{\text{DCE}}(h) \quad (3)$$

Nas forças intermoleculares estão incluídas as interações de van der Waals resultantes do somatório das forças atrativas entre colóides que incluem: forças de Keesom, forças de Debye e forças de London. No entanto, é usual utilizar esta designação para referir apenas as forças atrativas de London (ΔG_{London}). As forças de London (ou forças dispersivas) são forças intermoleculares fracas (de 2ª ordem). Estas aumentam com a massa molar, o que se traduz num aumento do ponto de ebulição.

A dupla camada elétrica (DCE) é uma zona de grande densidade iónica formada em torno de cada colóide quando este emerge num líquido, e encontra-se esquematizada na Figura. A dupla camada elétrica é formada por duas zonas de densidades iónicas distintas, em torno do colóide; a primeira, ou a camada de Nernst, está carregada positivamente (quando a superfície do colóide tem carga negativa) ou negativamente (quando a superfície do colóide tem carga positiva), compreende iões adsorvidos à superfície do colóide; a segunda, camada difusa, é formada por iões em menor concentração e moléculas do meio suspensor; e o plano de deslizamento, é o plano que separa a dupla camada elétrica do meio suspensor. O potencial neste plano é designado por potencial zeta (ζ) e é de grande importância para a não agregação das moléculas. Todos os iões e moléculas contidas na região da dupla camada elétrica acompanham o movimento Browniano do colóide.

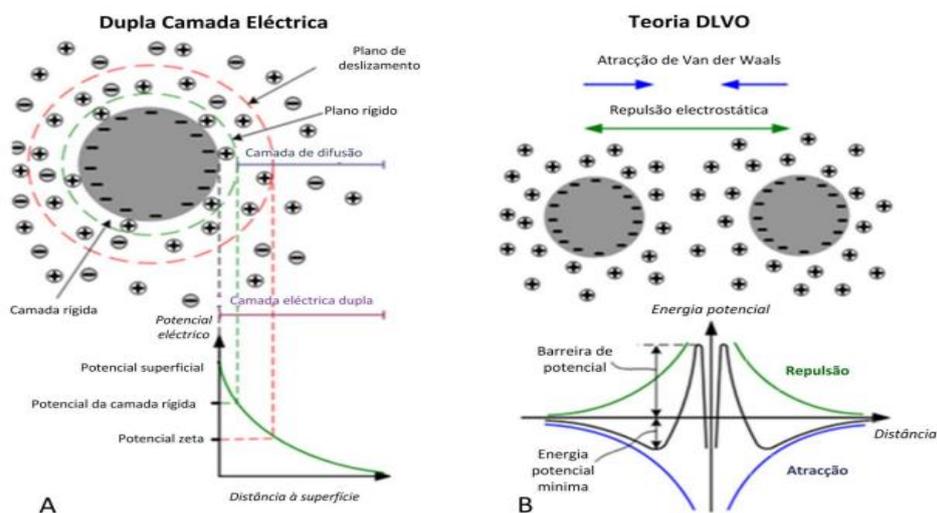


Figura 32 – Teoria DLVO. Representação esquemática da dupla camada elétrica e gráfico de potencial elétrico ao longo da distancia entre dois coloides, quando em suspensão (A). Variação da energia potencial ao longo da distância entre dois coloides (B)[50]

2.3.4 Tensiometria - Determinação da cmc – Método Anel *Du Nouy*

As moléculas que se encontram no interior de um líquido homogéneo possuem uma interação isotrópica com as moléculas vizinhas, devido a fenómenos de atração e repulsão. No entanto, uma molécula que se encontre à superfície do líquido constitui a interface entre dois estados físicos (líquido e gasoso), mas não deixa de possuir uma maior interação com as moléculas no estado

líquido. Na superfície, o número de moléculas é mais reduzido, o que leva a um desequilíbrio nas forças intermoleculares resultantes. Isto resulta numa orientação molecular de modo a conseguir uma menor superfície possível (Figura 33).

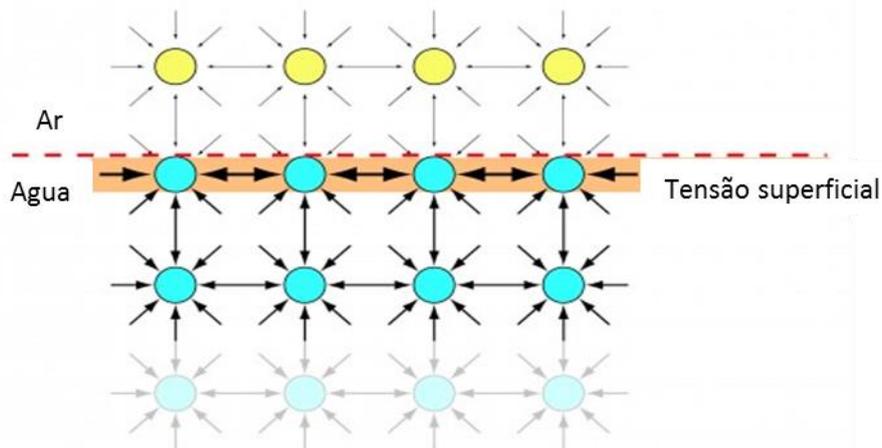


Figura 33 - Representação esquemática das forças intermoleculares presentes num líquido [51].

Quando se aplica uma força normal à superfície do líquido, este tende a aumentar de área. No entanto verifica-se que este aumento não é possível devido a uma “membrana” existente na superfície do líquido. O efeito desta "membrana" é consequência direta das forças de atração para o interior do líquido, as chamadas forças de Van der Waals. Esta força que se opõe ao aumento da área do líquido foi designada de tensão superficial γ . Assim, quanto maiores as forças de coesão entre as moléculas de um líquido, maior será a sua tensão superficial.

A tensão superficial γ , é uma medida da energia de coesão presente numa interface, explicada pelo trabalho necessário para aumentar a superfície do líquido numa unidade de área (Equação 4).

$$dW = \gamma dA \quad (4)$$

Quando uma substância anfifílica é dissolvida em água, a interação entre as moléculas da água e da substância, produz uma variação na tensão superficial, dependente da concentração da substância. Quando esta aumenta, a tensão superficial diminui. Vimos anteriormente, que estas substâncias, normalmente tensoativos, acumulam-se na superfície da água formando um filme monomolecular e quando atinge uma determinada concentração (cmc), não aceita mais moléculas na superfície[52]. Ao ultrapassar a cmc, a tensão superficial mantém-se constante. Assim, é possível determinar a cmc através do estudo da variação da tensão superficial do líquido.

No método Anel Du Nouy, mede-se a força necessária para remover um anel de platina iridiada, de raio e espessura conhecidos, da superfície de uma solução, permitindo assim determinar a tensão superficial de um líquido. Este método consiste na interação de um anel de platina com a superfície do líquido, onde é medida a força necessária, F , para separar o anel da interface. Assim, é possível calcular a tensão de superfície através da equação 5[53].

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r} \quad (5)$$

Na figura seguinte (Figura 344) encontra-se representado o funcionamento do método. O anel é submerso abaixo da interface e, de seguida, é levantado suavemente. À medida que sobe, o anel arrasta consigo o menisco do líquido até este se soltar, voltando à posição original. A força máxima é obtida quando o anel já se encontra fora da superfície do líquido e arrasta consigo o menisco até um determinado ponto.

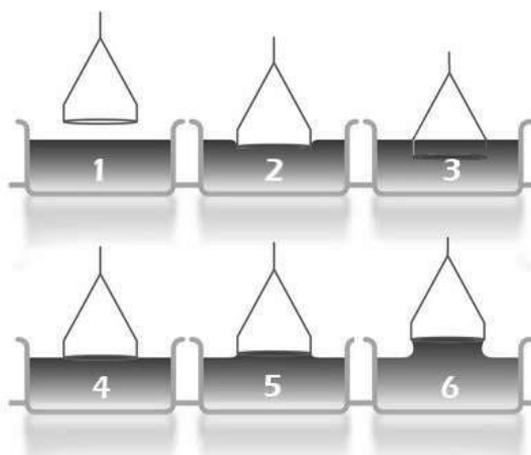


Figura 34 - Representação esquemática do método do anel Du Nuey.

A determinação da cmc, neste trabalho, foi avaliada recorrendo ao tensiómetro TD1 da LAUDA (Figura 355). Este tensiómetro permite uma gama de medição de tensão superficial e de superfície estática dos 2 a 100 mN/m através dos métodos do anel Du Nuey e do método de prato Wilhelmy. Tanto o anel como o prato são feitos de platina-irídio.



Figura 35 - Tensiómetro TD1 LAUDA.

2.3.5 Tensiometria de superfície - Medidas de Ângulo de Contacto

O ângulo de contacto está relacionado com as interações entre moléculas na gota de líquido (forças coesivas) e entre estas e a superfície sólida (forças adesivas). Existem diversos métodos para a medição de ângulos de contacto estáticos.

O método escolhido no presente trabalho experimental foi o da gota séssil, face à sua simplicidade. O procedimento para a medição dos ângulos consiste na deposição de uma gota de líquido sobre a superfície do substrato, colocado na horizontal, determinando-se o ângulo de contacto entre as duas fases.



Figura 36 – Representação esquemática de uma superfície hidrofóbica e hidrofílica

A molhabilidade da superfície de todas as amostras foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contacto usando o sistema *Contact Angle System OCA* da *Dataphysics*, sendo as medidas feitas ao ar e à temperatura ambiente.

Sobre a superfície de cada amostra foi depositada uma gota (volume da gota = 10 µl). Posteriormente, foi captada uma imagem da gota através de uma câmara digital e os ângulos de contacto foram medidos com recurso a um programa existente no mesmo equipamento. Esse programa faz o ajuste do perfil da gota tendo em consideração a equação de Young e traça uma tangente ao perfil da mesma, a partir da qual se determina o ângulo de contacto entre o líquido e o substrato[54].

A equação de Young pode ser usada para determinar os ângulos de contacto e é baseada nas energias de superfície das 3 interfaces. No equilíbrio, 3 tensões interfaciais correspondentes às interfaces sólido/gás (γ^{SG}), sólido/líquido (γ^{SL}), e líquido/gás (γ^{LG}) estão contrabalançadas. Por isso o ângulo de contacto (θ) pode ser avaliado pela equação de Young (figura 37).

$$\gamma^L = \gamma^S + \gamma^{LV} \cos \theta$$

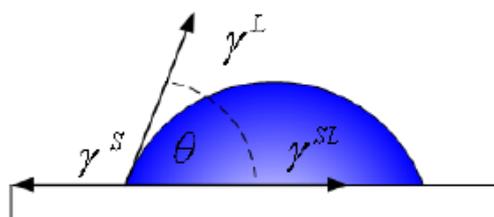


Figura 37 – Equação de Young e representação esquemática dos ângulos formados pela interação de uma gota com um substrato

2.3.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflexão Total Atenuada - FTIR-ATR

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e a das micro-ondas, cobrindo a faixa espectral compreendida entre 12500 cm⁻¹ a 200 cm⁻¹. Esta seção é dividida em três regiões: o infravermelho próximo (NIR), 1250-4000 cm⁻¹,

infravermelho médio (MIR), $4000-400\text{ cm}^{-1}$ e infravermelho distante (FIR), $400-200\text{ cm}^{-1}$ [55]. A região do infravermelho médio é a mais utilizada para caracterizar moléculas orgânicas e poliméricas. No decorrer deste trabalho foi esta a região utilizada para todos os estudos.

A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica de identificação e caracterização que pode ser útil para identificar a estrutura de compostos poliméricos, orgânicos e inorgânicos [56]. Os grupos funcionais apresentam frequências de vibração específicas, portanto apresentam espectros característicos, o que permite caracterizar moléculas a partir desta técnica. As moléculas expostas à radiação IV apenas absorvem a energia nas suas frequências características[57]. A espectroscopia de Infravermelho (IV) consiste no estudo da interação da radiação infravermelha com a matéria. Esta interação é representada num gráfico que relaciona a intensidade da radiação absorvida pela matéria com o comprimento de onda dessa radiação – o espectro de IV. O espectrómetro FTIR é constituído por uma fonte de radiação, um interferómetro, um compartimento de amostra e um detetor de IV como se apresenta na figura seguinte.

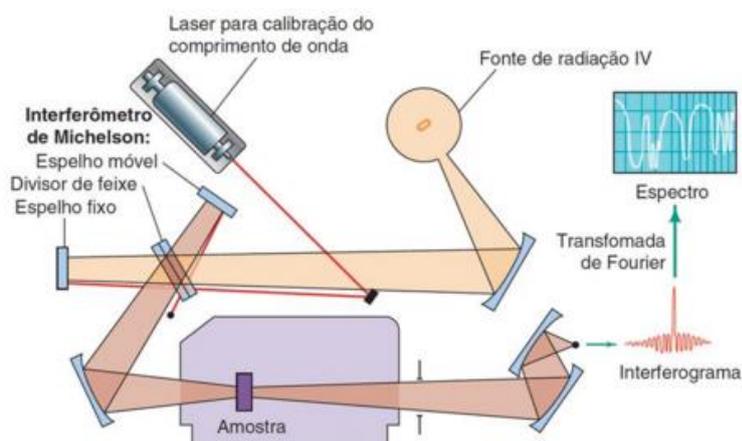


Figura 38 – Esquema ilustrativo do funcionamento de um FTIR-ATR

O espectro de infravermelho (interferograma) é obtido depois de um feixe passar num interferómetro incorporado, e depois pela amostra até chegar ao detetor. O sinal obtido é depois tratado pela Transformada de Fourier, que é uma operação matemática, de forma a obter um espectro no domínio da frequência. Este espectro é uma representação da intensidade em função do comprimento de onda (cm^{-1}).

A técnica de FTIR pode ser complementada com o ATR (Attenuated Total Reflectance), utilizada para obter espectros IV de boa qualidade de polímeros em forma de filme, folha plana, líquido ou em solução. Este acessório permite determinar as mudanças que ocorrem no total da

energia interna que é refletida, quando o feixe IV entra em contacto com a amostra. A técnica ATR é muitas vezes utilizada para análise de rotina porque a preparação da amostra é mínima e a limpeza do cristal é fácil e rápida. Quando se utiliza um acessório ATR, a grande maioria das amostras podem ser utilizadas puras, no seu estado natural, ou seja, sem ser necessária preparação da amostra, o que torna todo o processo mais rápido e fácil. A caracterização por FTIR-ATR deste trabalho foi realizada com recurso a um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 380 com Acessório de ATR Smart Orbit de cristal de diamante com uma leitura de 32 varrimentos e com uma resolução de 2 cm^{-1} .

2.3.7 Microscopia eletrónica de varrimento – SEM

O microscópio eletrónico de varrimento (SEM – Scanning electron microscope é um poderoso instrumento utilizado no apoio à investigação científica, bem como no desenvolvimento e controlo da qualidade de materiais através da análise da morfologia de microestruturas[58]. Os domínios de aplicação desta técnica são os mais variados e vão desde da caracterização microestrutural de amostras (metais, cerâmicos, compósitos, biomateriais, revestimentos) até às aplicações em geologia, medicina e biologia, caracterização de pós, etc. No caso concreto da aplicação desta técnica a filmes permite-nos determinar a espessura, analisar a microestrutura, identificar os defeitos e as impurezas, realizar estudos de adesão, corrosão e de fratura.

A microscopia eletrónica de varrimento permite o mesmo tipo de imagens que a microscopia ótica de reflexão, mas numa gama de ampliação extraordinariamente superior (desde 10x até 18000x), com uma profundidade de campo de $30\mu\text{m}$.

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se na passagem de um feixe de eletrões focado através de um sistema de lentes eletromagnéticas que é acelerado por uma tensão que varia entre 0 a 40 kV. Este feixe vai produzir uma variedade de sinais resultantes da interação entre os eletrões e a matéria (amostra).

Estes sinais incluem eletrões secundários (ES que produzem imagens SEM), eletrões retro-difundidos (ER que permitem a distinção, na amostra em análise, da presença de regiões de átomos

leves e pesados), fótons (raios-X característicos , que são utilizados na análise elementar e contínua dos raios-X), a luz visível (catoluminescência), e calor.

A utilização de elétrons para obtenção de imagens faz com que esta técnica apresente algumas vantagens em relação à microscopia ótica, nomeadamente, na possibilidade de obtenção de imagens tridimensionais (maior profundidade de campo), elevada gama de ampliações (10-10.000x) e a possibilidade de obter informação topográfica.

A utilização da técnica de Microscopia Eletrónica de Varrimento foi requerida ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e o equipamento utilizado corresponde a um Tescan Vega3 SB, como se observa na figura 39.



Figura 39 –Equipamento usado nas análises de SEM.

2.3.8 Termogravimetria

A análise térmica permite o estudo das propriedades dos materiais em função da temperatura. Quando um material é submetido a um grande intervalo de temperatura pode sofrer alterações físicas e/ou químicas, as quais são acompanhadas pela perda ou absorção de energia sob a forma de calor e, na maioria dos casos, por variações de massa[59].

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica térmica onde a massa da amostra é registada em função da temperatura ou do tempo. Este registo dá origem a um gráfico de massa, ou de

percentagem de massa, em função da temperatura designado por termograma ou curva de decomposição térmica como se apresenta na figura 40.

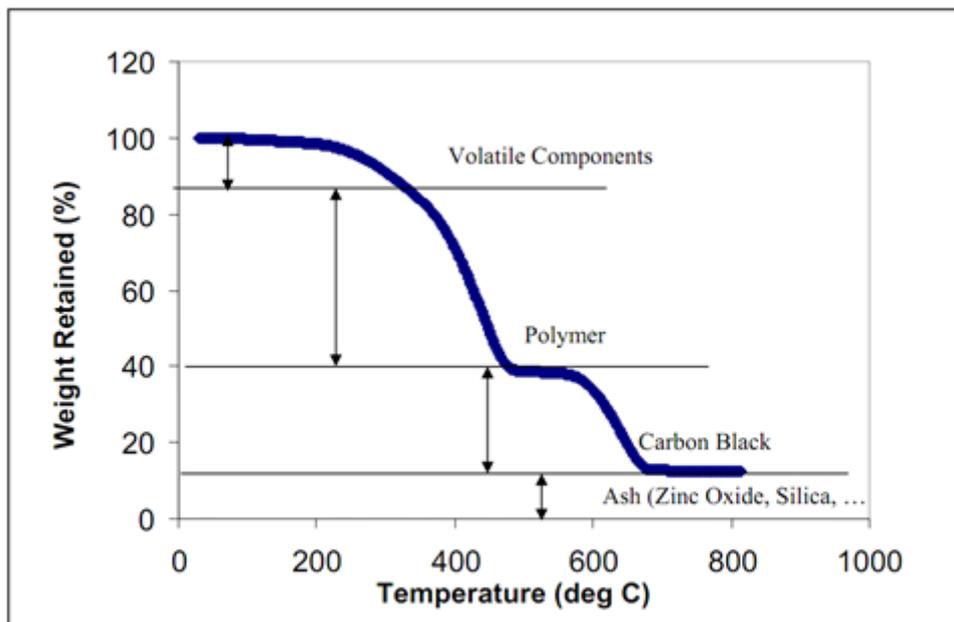


Figura 40 – Curva representativa de uma análise TGA para uma amostra de borracha[60].

É um método dinâmico e consiste na análise quantitativa da variação de massa de uma amostra sob um regime de aquecimento específico. É uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (ensaios dinâmicos) ou medida em função do tempo a uma temperatura constante (ensaios isotérmicos). A variação de massa, medida em função do tempo ou da temperatura, está associada a uma alteração sofrida pela amostra. Se a libertação de produtos voláteis durante o aquecimento conduz a uma diminuição de massa, a formação de produtos de reação (p.e. por reação com a atmosfera envolvente) resulta no aumento da massa da amostra[61].

O equipamento de medição consiste numa balança de elevada precisão (0,1 µg) que incorpora um cadinho onde é suportada a amostra. A amostra é fechada num pequeno forno eletricamente aquecido com um termopar para medir com exatidão a temperatura. A atmosfera dentro da câmara do forno é purgada com um gás inerte, como o hélio ou argon, de modo a prevenir reações de oxidação ou de outro tipo de reações indesejáveis. Com o intuito de controlar o equipamento, utiliza-se um computador.

A TGA permite o estudo da estabilidade térmica e decomposição de um material, através da ação da temperatura, a medição da absorção de água, cristalização de água e solvente residual, as variações de fase sólido (líquido) para gás e gás para sólido (líquido) nas reações de decomposição e oxidação.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada num TGA/SDTA 851e Mettler Toledo thermal analyzer (Schwarzenbach, Switzerland). As amostras dos adesivos e matérias primas foram aquecidas a uma velocidade de aquecimento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, numa atmosfera de nitrogénio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

2.3.9 Testes de tração

O estudo das propriedades mecânicas de um material é feito, usualmente, recorrendo a ensaios de tração. Estes ensaios permitem compreender o comportamento dos materiais quando lhes são aplicados esforços. Na indústria, este tipo de ensaios permite controlar a qualidade de produção e comparar e selecionar o tipo de materiais. Por uma questão de normalização, este tipo de ensaios possuem um procedimento específico com o objetivo de garantir que os resultados obtidos para o mesmo material sejam reprodutíveis onde quer que se faça o ensaio. Atualmente, existem várias normas ASTM e ISO, que têm sido elaboradas para normalizar geometrias, dimensões e procedimentos experimentais, de forma a determinar as propriedades dos adesivos. Para a realização destes ensaios foi feita uma adaptação da norma Norma EN ISO 1798. Esta norma é relativa a testes de tração em espumas. No entanto como o objetivo deste estudo é a otimização de um adesivo, foi também usada uma adaptação da norma ASTM D2095. Esta norma prevê testes de tração em junta topo a topo com substratos cilíndricos e é utilizada, neste caso, para determinar as propriedades à tração do adesivo[62].

Em termos práticos, os adesivos são utilizados em vários tipos de juntas coladas. Como tal, os ensaios de caracterização dos mesmos devem considerar condições idênticas, o que corresponde à realização de ensaios em junta adesiva. Os adesivos são normalmente aplicados em finas camadas, com o objetivo de unir diferentes substratos e resistir à separação dos mesmos. A espessura dos adesivos varia, geralmente, entre 0,1 a 2 mm. A junta adesiva é constituída pelos dois substratos, pelo adesivo e ainda pela região entre o adesivo e o substrato, denominada por interface [63]. É necessária a preparação da superfície neste tipo de ensaios, de modo a evitar roturas adesivas

(interfaciais). As tensões de tração desenvolvem-se a partir de forças que atuam perpendicularmente ao plano da junta e são distribuídas uniformemente por toda a área colada. Uma junta colada deve ser projetada de modo a que as superfícies dos aderentes fiquem paralelas e que atuem apenas forças axiais e os substratos devem ser suficientemente rígidos para que a tensão fique uniformemente distribuída[64].

Neste ensaio a amostra é submetida a uma força axial até à rutura, registando-se a tensão nominal, σ , em função da extensão nominal, ε . A tensão é a força F a dividir pela área inicial, A_0 , da amostra[65]:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (6)$$

A extensão nominal ε , é a variação do comprimento sofrido pela amostra ΔL , a dividir pelo comprimento inicial l_0 da mesma:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (7)$$

São utilizados os valores iniciais da área da secção recta A e do comprimento de referência l , sendo então a tensão e a extensão nominais, ou valores correntes de A e l relativos a um instante particular do ensaio a que se referem os valores F e Δl , resultando neste caso a tensão e extensão reais[66].

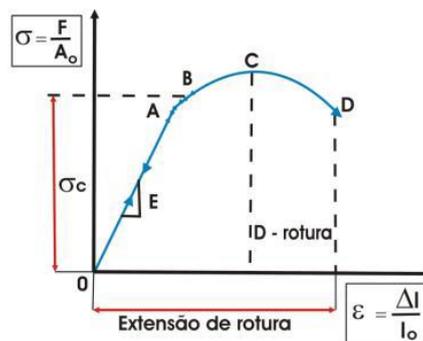


Figura 41 – Representação esquemática da curva de tensão-deformação para um material genérico.

A figura 41 representa a curva de tensão-deformação ($\sigma-\varepsilon$) para um determinado material. Esta curva pode ser dividida em duas regiões principais. Na primeira região a curva tensão-deformação aproxima-se de um sistema massa/mola. Ou seja, é possível aplicar a lei de Hooke

segundo a qual a tensão é proporcional à deformação. Nesta região, considerando que a força aplicada é constante, então o declive da curva tensão-deformação é também constante.

A partir do ponto A, o material adquire um comportamento plástico (região não linear) o que significa que o material já não é capaz de voltar ao seu comprimento inicial depois de retirada a força aplicada. Ocorre uma deformação permanente no material e a Lei de Hooke já não é aplicável. A tensão que é necessária aplicar para que o material passe da região elástica para a região plástica é designada por tensão de cedência, σ_c [66]. A forma apresentada pelas curvas tensão-deformação depende de vários fatores, entre os quais, a estrutura do material a ensaiar, o tipo de ligações químicas do material, o grau de cristalinidade, o processamento, etc. Os ensaios de tração foram realizados no Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado do Produto – CDRsp, na Marinha Grande. O equipamento utilizado foi um Instron 4505, como se apresenta na figura 42.



Figura 42 – Equipamento utilizado nos testes de tração

Confidencial

Capítulo 3

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização da formulação: Simalfa 315 OF

No mercado nacional, uma das formulações mais vendidas é a Simalfa 315 OF. Este adesivo está presente no pedido de patente “*Adhesive with buffer system*” - US 20130123400 A1 onde são apresentadas 7 formulações. Vamos considerar a formulação apresentada na tabela 7 da referida patente como uma possível formulação do adesivo de nome comercial Simalfa 315 OF[23] uma vez que, de acordo com a ficha de segurança do produto, a formulação deste adesivo apresenta uma pressão de vapor aproximada de 130 hPa a 50°C[67], o que é indicativo da presença de COV’s na formulação e estes podem advir da dispersão de acrilatos[68].

Este adesivo é composto por Policloropreno, uma dispersão de acrilatos, glicerol, ácido cítrico, Mowilith EMS6 e acetil tributil citrato, como se descreve na tabela 5.

Tabela 5 – Formulação Simalfa presente na patente relativa a adesivos à base de Policloropreno[69]

Matérias-primas	% em massa formulação	Função
Dispercoll C84 (55% em H ₂ O)	58,4	Ligante principal
Disp. Acrilatos (Acronal S600 50% em H ₂ O)	20,9	Ligante adicional
Glicerol (86.5% em H ₂ O)	16,7	1º tampão
Ácido Cítrico	2,30	2º tampão
Mowilith EMS6	2,10	Espessante
Tributil Acetil Citrato	1,70	Plastificante

O principal constituinte desta formulação é o Dispercoll C84, uma dispersão de policloropreno, onde foram utilizados tensioativos aniônicos e não iônicos como emulsificantes. De acordo com a patente “*Adhesive with buffer system*” - US 20130123400 A1, estes tensioativos podem ser: éteres de poliglicol, lauril sulfato de sódio e/ou metil-vinil-éter e/ou copolímero de anidrido maleico. Esta dispersão apresenta um pH aproximado de 13, um tamanho de partícula médio na ordem dos 160 nm e uma viscosidade de 0,12 Pa.s [69].

De modo a podermos racionalizar algumas propriedades neste trabalho, esta formulação foi caracterizada em termos reológicos e comparada com o seu constituinte principal. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 43 a 46.

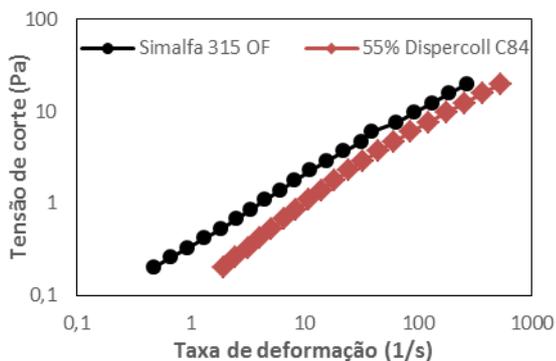


Figura 43 – Comparação entre a tensão de corte e a taxa de deformação da amostra Simalfa 315 OF e o seu principal constituinte o Dispercoll C84.

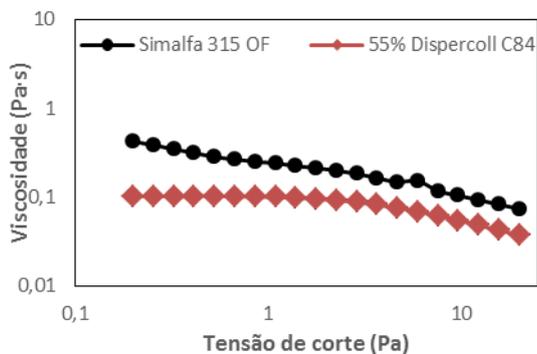


Figura 44 - Comparação da viscosidade em função da tensão de corte da amostra Simalfa 315 OF e o seu principal constituinte o Dispercoll

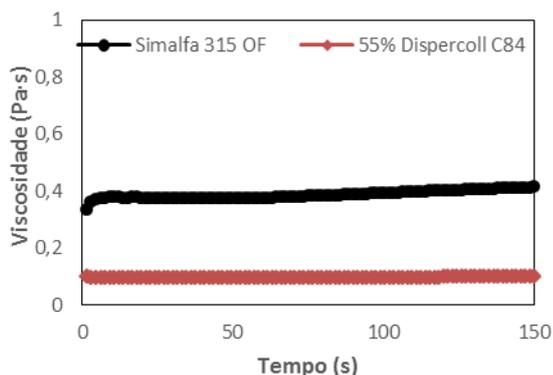


Figura 45 - Comparação da viscosidade em função do tempo da amostra Simalfa 315 OF e o seu principal constituinte o Dispercoll C84.

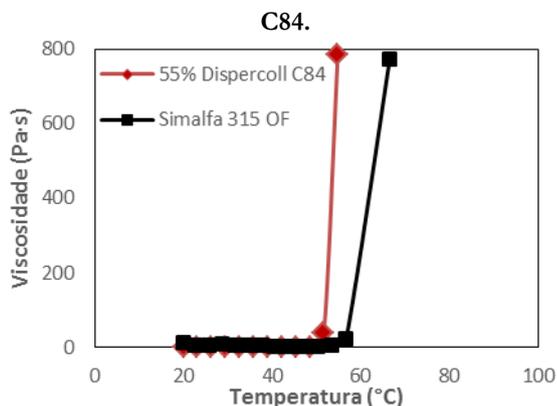


Figura 46 - Comparação da viscosidade em função da temperatura da amostra Simalfa 315 OF e o seu principal constituinte o Dispercoll C84.

De acordo com os resultados obtidos a amostra, assim como o seu constituinte principal, apresentam um comportamento aproximado ao de um fluido newtoniano uma vez que a tensão de corte é diretamente proporcional à taxa de deformação.

A partir da análise do comportamento da viscosidade em função da tensão de corte verificamos uma diminuição da viscosidade à medida que aumenta a tensão de corte.

Relativamente ao comportamento reológico em função do tempo, o adesivo Simalfa 315 OF apresenta uma viscosidade constante ao longo dos primeiros 150 segundos e um valor em estado estacionário de 0,386 Pa.s. Este valor de viscosidade da amostra Simalfa 315 OF é superior ao de

Dispercoll C84 que apresenta um valor de viscosidade na ordem dos 0,100 Pa.s e também um comportamento reológico constante ao longo do tempo.

Por fim, fazendo uma avaliação da resposta reológica em função da temperatura, podemos concluir que a inclusão dos restantes componentes da formulação faz aumentar a estabilidade térmica da amostra.

Uma amostra deste adesivo foi também estudada através de Espectroscopia de absorção de Infravermelho com transformadas de Fourier com o modo de reflectância total atenuada (ATR) e comparada com o seu constituinte principal na formulação. O resultado é apresentado na figura 47.

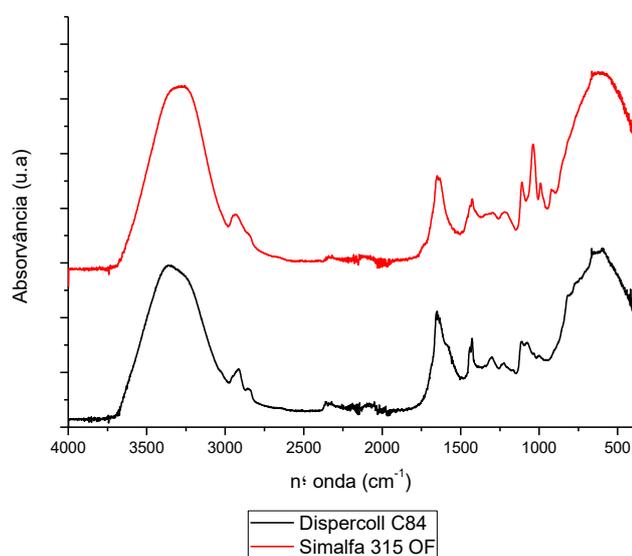


Figura 47 – Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) da amostra Simalfa 315 OF e do seu principal constituinte, o Dispercoll C84.

A partir da análise do espectro do Dispercoll C84, verificamos a existência de uma banda próxima dos 2800 cm⁻¹ atribuída aos tensoativos utilizados na emulsificação do Dispercoll C84[70]. Na região dos 1640 a 1680 cm⁻¹ podemos também observar um pico relevante e que pode corresponder às ligações C=C existentes ao longo da cadeia do Policloropreno. Próximo dos 1400 cm⁻¹ temos ainda um pico menos acentuado correspondente às ligações C-H.

Após a avaliação em termos reológicos e da análise por FTIR, a amostra Simalfa 315 OF foi ainda estudada em termos do seu tamanho médio de partícula através de estudos de dispersão dinâmica da luz (DLS) e foi também avaliada a estabilidade coloidal da formulação através do seu potencial zeta. Os resultados são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 – Tabela comparativa do diâmetro médio e potencial zeta das amostras.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Potencial Zeta (mV)
Simalfa 315 OF	102 ± 0,686	-64,3 ± 0,826
Dispercoll C84	86,4 ± 0,174	-54,0 ± 0,596

Através da análise dos resultados podemos verificar que a formulação Simalfa 315 OF apresenta um tamanho superior relativamente ao seu principal componente, o Dispercoll C84. Em relação às medidas de potencial zeta, verifica-se que a formulação final apresenta em módulo um valor mais alto de potencial zeta (-64,3 mV) e desta forma podemos afirmar que esta formulação apresenta uma maior estabilidade.

De modo a analisar a molhabilidade da formulação adesiva no substrato, alvo da sua aplicação, foram efetuadas medições do ângulo de contacto entre a formulação Simalfa 315 OF e um tipo de espuma de poliuretano. Os valores encontram-se apresentados na figura 48.

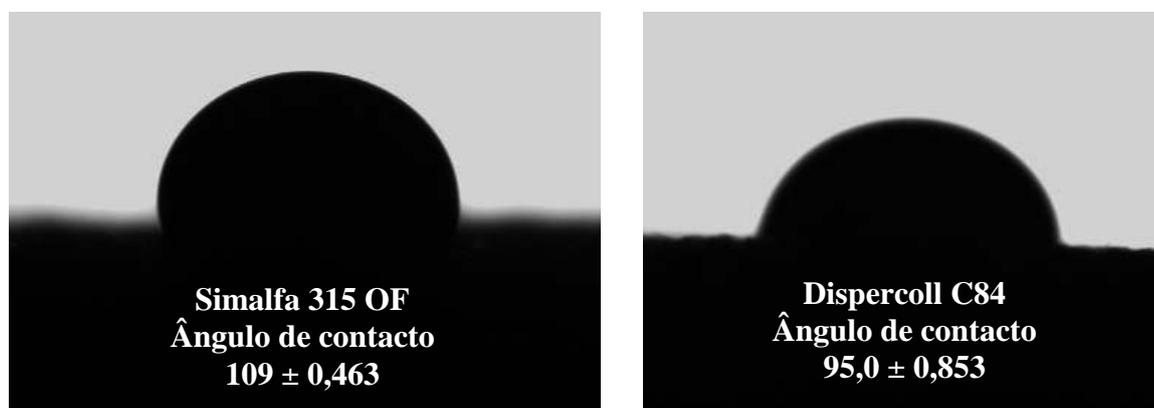


Figura 48 – Fotografia instantânea do momento do contacto do adesivo com um suporte sólido, a espuma de poliuretano.

Da análise dos valores obtidos para o ângulo de contacto verificamos que existe uma diminuição da molhabilidade com a inclusão dos restantes componentes na mistura Simalfa 315 OF.

De modo a avaliar a morfologia do filme foi realizada microscopia eletrónica de varrimento. Os resultados são apresentados na figura 49.

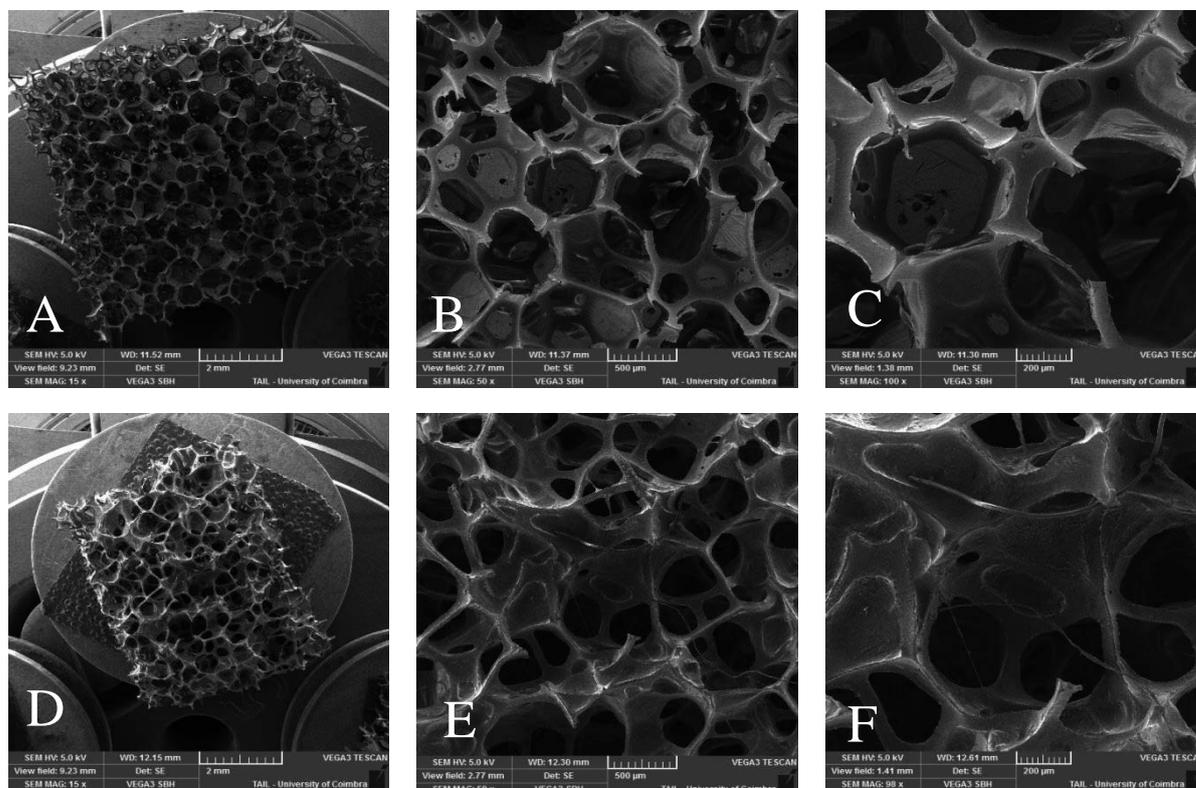


Figura 49 – Imagens obtidas por SEM da espuma de poliuretano (A, B e C) e espuma com aplicação da Simalfa 315 OF (D, E e F). As ampliações utilizadas são 15x (imagens A e D), 50x (imagens B e E) e 100x (imagens C e F).

A partir da observação das imagens obtidas por SEM, verificamos que existe um preenchimento das cavidades dos poros existentes na espuma após a aplicação do adesivo Simalfa 315 OF quando comparado com as imagens da espuma sem aplicação do adesivo.

Posteriormente à caracterização da formulação Simalfa 315 OF e do seu constituinte principal, Dispercoll C84, foram realizados testes de tração numa amostra de espuma de poliuretano. Os resultados dos testes de tração relativos à amostra Simalfa 315 OF e Dispercoll C84 são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Testes de tração relativos à adesão e coesão do adesivo Simalfa e do seu principal componente o Dispercoll C84, comparados com a tensão de rutura da espuma.

Amostra	5 minutos após colagem		24 horas após colagem
	Comportamento	Valor máximo de tensão (N)	Comportamento
Simalfa 315 OF	Falha adesiva	22,0	Rutura da espuma
Dispercoll C84	Falha adesiva	4,52	Rutura da espuma
Espuma	Rutura da espuma	33,9	Rutura da espuma

Da análise da tabela podemos concluir que a adesão após 5 minutos deve-se à inclusão dos aditivos da formulação, uma vez que o valor obtido para o Dispercoll C84 e a Simalfa 315 OF são significativamente diferentes, embora em ambos os casos, a rutura tenha ocorrido na zona adesiva. Relativamente à colagem após 24 horas verificou-se que a colagem é suficientemente forte para evitar que a secção adesiva sofra uma falha.

3.2 Estudo da estabilidade da formulação – influência do uso de tensoativos

3.2.1 Efeito da concentração do tensoativo Hydropalat WE3650

Tendo como ponto de partida a formulação Simalfa 315 OF, começou-se por estudar a importância do tensoativo Hydropalat WE 3650 na formulação. A formulação de policloropreno utilizada neste estudo já emulsificada com tensoativos. A utilização de um segundo tensoativo na formulação está relacionada com a necessidade de um aumento da molhabilidade da formulação, assim como de uma maior estabilização dos componentes da mistura. O tensoativo estudado foi o Hydropalat WE 3650, um alquil poliglicosídeo com uma cadeia alquílica média de 8 a 10 carbonos. Estudou-se a variação da concentração e do tamanho da cadeia do tensoativo e verificou-se a influência destas alterações em termos de reologia, espectro de FTIR-ATR, tamanho de partícula e estabilidade da formulação.

Previamente, foi determinada a concentração micelar crítica (cmc) do tensoativo estudado com o objetivo de garantir que a concentração usada na formulação estaria sempre acima da cmc do

tensioativo. Esta determinação foi realizada utilizando o Método Anel *Du Nouy* descrito na seção técnicas.

Através da observação da Figura 50, verifica-se que a cmc do tensioativo Hydropalat WE 3650, cuja cadeia carbonada possui entre 8 e 10 carbonos é alcançada quando este se encontra em solução acima de 0,02% em massa. Por uma questão de ecotoxicidade foi escolhido o tensioativo de cadeia carbonada C8-C10 uma vez que quanto maior a cadeia carbonada do tensioativo, maior será a sua toxicidade[37].

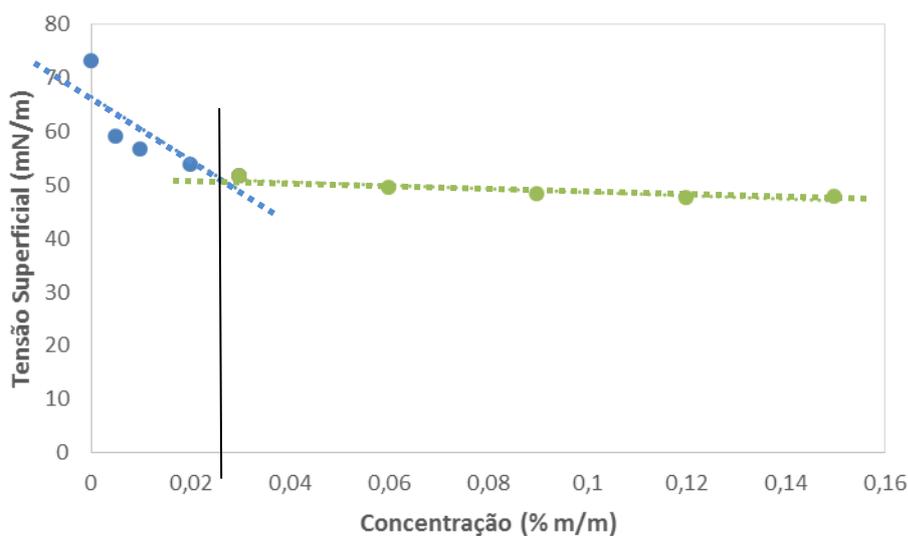


Figura 50 – Cálculo da concentração micelar crítica (cmc) do tensioativo Hydropalat WE 3650 através da tensão superficial.

Posteriormente ao cálculo da cmc do tensioativo usado, foi avaliada a influência da sua concentração na viscosidade da formulação. Foram usadas três percentagens (0,5%, 2,5% e 5%) de tensioativo. Os resultados são os apresentados na figura 51.

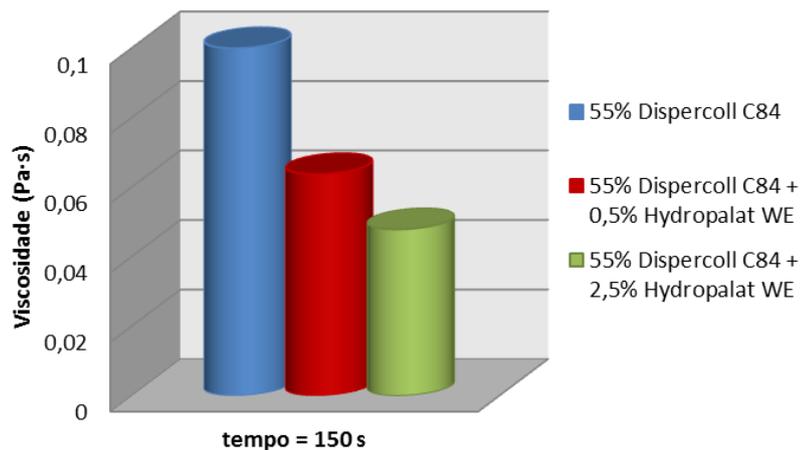


Figura 51 – Efeito da adição de 0,5% e 2,5% Hydropalat a uma solução com 55% de Dispercoll C84. Comparação da viscosidade em estado estacionário após 150s.



Figura 52 – Efeito da adição de 0,5% (imagem A), 2,5% (imagem B) e 5% (imagem C) de Hydropalat WE 3650 a uma solução com 55% de Dispercoll C84. A amostra com 5% de Hydropalat apresenta separação de fase.

Pela análise dos resultados obtidos, podemos afirmar que a adição do tensioativo Hydropalat WE 3650 provoca uma diminuição na viscosidade quando adicionado ao Dispercoll C84. Se aumentarmos a percentagem de tensioativo de 2,5% para 5%, ocorre uma separação de fase, como se pode comprovar através da imagem C da figura 52. Além da viscosidade em função do tempo, efetuaram-se ainda testes reológicos de viscosidade em função da tensão de corte e de tensão de corte em função da taxa de deformação. Os resultados obtidos encontram-se representados nas figuras 53 e 54.

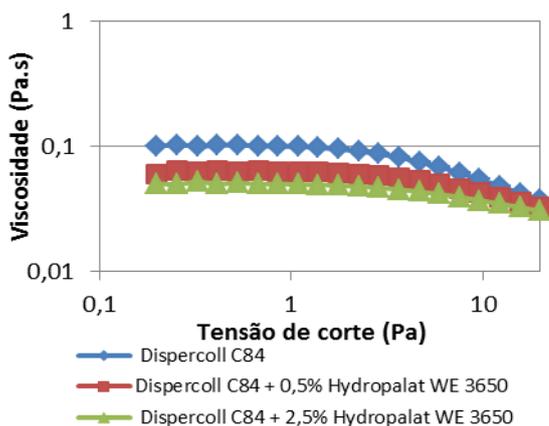


Figura 53 - Efeito da adição de 0,5% e 2,5% Hydropalat WE 3650 a uma solução com 55% de Dispercoll C84. Viscosidade em função da tensão de corte.

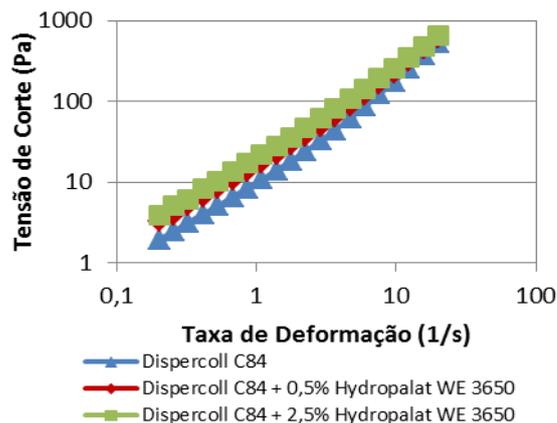


Figura 54 - Efeito da adição de 0,5% e 2,5% Hydropalat WE 3650 a uma solução com 55% de Dispercoll C84. Tensão de corte em função da taxa de deformação.

Com base nos resultados obtidos podemos verificar que a adição de Hydropalat WE 3650 não introduz grandes diferenças em termos reológicos. Ocorre uma diminuição da viscosidade final das amostras como já referido anteriormente nos testes de viscosidade em estado estacionário. Assim, comparando as 3 amostras relativamente à variação da viscosidade em função da tensão de corte, verificamos uma ligeira diminuição da viscosidade com o aumento da tensão de corte. Por sua vez, à medida que ocorre o aumento da taxa de deformação, a tensão de corte sofre também um aumento praticamente linear. Deste modo podemos assumir que a amostra continua a apresentar um comportamento próximo do de um líquido Newtoniano até certa medida, uma vez que a tensão de corte é praticamente diretamente proporcional à taxa de deformação.

Efetuada o estudo reológico da adição do tensioativo Hydropalat WE 3650 ao Dispercoll C84, realizou-se de seguida a avaliação da estabilidade das amostras por potencial zeta. Os resultados dessa caracterização são apresentados de seguida – tabela 8.

Tabela 8 – Efeito no potencial zeta da adição de 0,5% e 2,5% de Hydropalat WE 3650 a 55% de Dispercoll C84.

Amostra	Potencial Zeta (mV)
Dispercoll C84	-54,0 ± 0,600
Dispercoll C84 + 0,5% Hydropalat WE 3650	-72,7 ± 1,25
Dispercoll C84 + 2,5% Hydropalat WE 3650	-56,9 ± 1,04

De acordo com os resultados obtidos podemos verificar uma oscilação na estabilidade das amostras com a variação do tensoativo adicionado. No entanto, no futuro tentaremos avaliar a estabilidade coloidal para uma concentração intermédia de tensoativo entre os 0,5% e 2,5%.

Uma interpretação físico-química possível é que, quando um tensoativo não-iónico (Hydropalat WE 3650) é misturado com um tensoativo iónico (Lauril Sulfato de Sódio), os grupos hidrofílicos do não-iónico separam as cargas do iónico reduzindo deste modo a repulsão eletrostática da Camada de Stern. Assim, a densidade de carga na superfície da micela é reduzida e consequentemente a repulsão elétrica é menor. Este efeito de separação de cargas poderá conduzir à alteração da estrutura micelar previamente criada.

De modo a avaliar de que forma a adição de um tensoativo pode afetar o tamanho médio de partícula, foi determinado o tamanho médio das formulações. Os resultados são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Efeito do tamanho de partícula da dispersão de Dispercoll C84 com adição de diferentes percentagens de Hydropalat WE 3650.

Amostra	Tamanho de Partícula (nm)
Dispercoll C84	106 ± 0,480
Dispercoll C84 + 0,5% Hydropalat WE 3650	116 ± 1,06
Dispercoll C84 + 2,5% Hydropalat WE 3650	116 ± 0,860

Com base nos resultados obtidos pode verificar-se um aumento do tamanho de partícula após a adição do tensoativo ao Dispercoll C84. Este facto evidencia alterações da micela tal como descrito anteriormente. No entanto, seriam necessários testes adicionais para comprovar que estrutura micelar continha a formulação. Posterior à avaliação da importância da concentração de tensoativo na formulação, decidiu-se estudar de que forma a cadeia do tensoativo poderia influenciar o seu comportamento.

3.2.2 Efeito do tamanho da cadeia carbonada do tensoativo

O efeito da adição da mesma quantidade de tensoativo ao Dispercoll C84 variando apenas o tamanho da cadeia carbonada foi estudada. Neste caso, utilizou-se um tensoativo com uma estrutura semelhante ao já estudado, no entanto com uma cadeia carbonada entre 12 e 16 carbonos, o Plantacare 1200 UP.

Relativamente aos estudos de viscosidade, Figura 55, pode-se verificar que o aumento da cadeia carbonada do tensioativo (C12-C16) não influencia significativamente a viscosidade da formulação relativamente à mesma percentagem de tensioativo de cadeia carbonada menor (C8-C10).

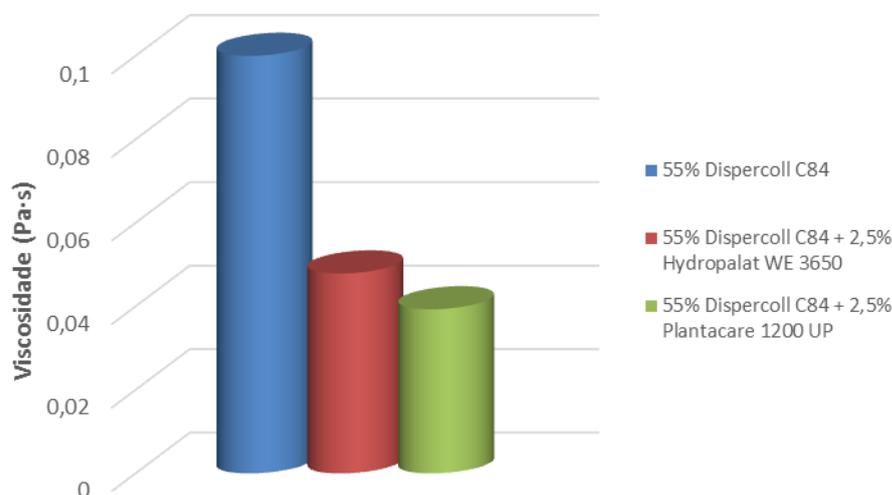


Figura 55 - Efeito do tamanho da cadeia do tensioativo na viscosidade em estado estacionário após 150s.

Após a avaliação da estabilidade da formulação com a inclusão de um segundo tensioativo, decidimos verificar qual a influência do pH na formulação uma vez que a formulação apresentada no início deste capítulo contém reguladores de pH na sua constituição.

3.3 Efeito do ácido na formulação

Como intuito de verificar qual o efeito da introdução de um ácido na formulação decidimos testar vários ácidos carboxílicos e um ácido inorgânico. Escolhemos o ácido cítrico, uma vez que está presente na formulação concorrente, a Simalfa 315 OF. Por questões comparativas selecionamos também o ácido acético e ácido láctico. No caso de um ácido inorgânico, selecionamos o ácido clorídrico, que sendo um ácido forte com um pKa inferior a 2, poderíamos prever que aconteceria o mesmo tipo de mecanismo que nos ácidos carboxílicos.

De modo a melhor comparar o efeito de todos os ácidos estudados, representamos na figura seguinte, as sucessivas adições de ácido à formulação. Todos os ácidos adicionados estão inicialmente a 5M.

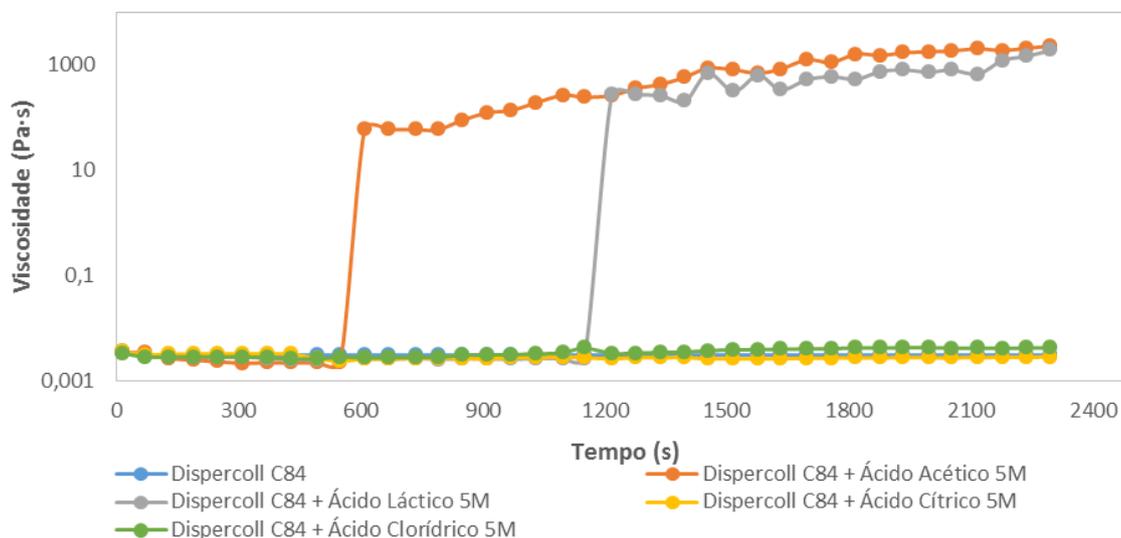


Figura 56 - Efeito do tipo de ácido na viscosidade da formulação contendo 55% de Dipsercoll C84 e 2,5% Hydropalat WE 3650 após adições de 50µL a 5 mL da formulação a cada 120s.

A adição de um ácido à formulação dá origem a comportamentos distintos. No caso do ácido láctico e acético, o comportamento é semelhante, ou seja, ocorre um aumento abrupto de viscosidade seguido de separação de fase. No entanto, tanto para o ácido cítrico como para o ácido clorídrico, não ocorrem quaisquer alterações significativas na viscosidade. Esta comparação permitiu-nos concluir que, neste caso, o efeito pH não deverá ser o fator determinante para as alterações na viscosidade.

Uma vez que conseguimos prever a quantidade de ácido necessário para promover a reticulação/coagulação do polímero para cada tipo de ácido, decidimos verificar de que forma a quantidade de Policloroprene pode influenciar os resultados da formulação.

3.4 Redução da quantidade de Policloropreno

A nível industrial, a forte competitividade de mercado e a legislação em vigor obrigam os responsáveis das empresas a dedicar cada vez mais a sua atenção à inovação, otimização e à redução de custos das suas formulações.

De acordo com a “SpecialChem4Adhesives”, um dos desafios atuais relaciona-se com a redução da quantidade de policloropreno nas formulações de adesivos de contacto. As alternativas passam então pela mudança da quantidade de polímero ligante principal ou pela mudança da tecnologia de aplicação – figura 57.

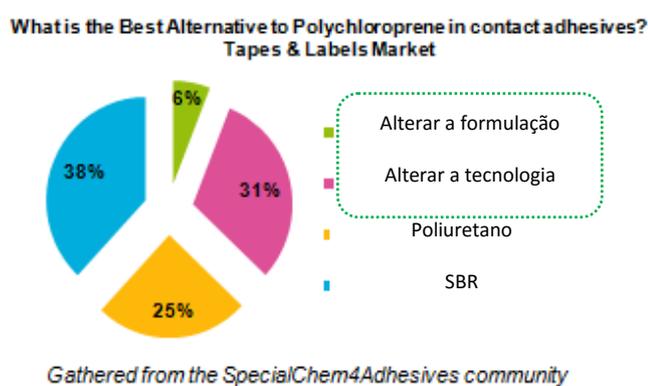


Figura 57 – Alternativas ao uso de Policloropreno em adesivos de contacto (Fonte SpecialChem4Adhesives).

Com a finalidade de reduzir a quantidade de Policloropreno nas formulações finais, apresentadas no capítulo seguinte, foi inicialmente estudado o efeito da diluição do Dispercoll C84.

Posteriormente foram adicionados vários aditivos, em diferentes percentagens, ao ligante principal e conjugados os diferentes estudos de modo a tornar possível a interpretação do seu papel e das suas vantagens em possíveis formulações. De entre os aditivos utilizados fazem parte os polímeros adicionais ou reticulantes, tensioativos, reguladores de acidez, espessantes, promotores de adesão, coagulantes e bactericidas.

3.4.1 Efeito da Concentração de Dispercoll C84

Numa tentativa de perceber qual o efeito da variação da concentração de Policloropreno, foram realizados estudos de tração, reológicos, de estabilidade e de molhabilidade para as amostras

com diferentes percentagens de Dispercoll C84. Estes estudos foram realizados para amostras cujas concentrações de Dispercoll C84 em água são de 55%, 38%, 20% e 15%.

Esta parte do estudo teve início com a verificação de qual a percentagem mínima de Dispercoll C84 necessária para a colagem de espuma de poliuretano. Para tal, efetuaram-se várias colagens dos substratos com as diferentes concentrações de ligante referidas anteriormente. Os resultados são apresentados sob a forma de tabela – tabela 10.

Tabela 10 – Efeito da percentagem de Policloropreno nos testes de tração após 24 horas.

Amostra	Comportamento
55% Dispercoll C84	Rutura da espuma
38% Dispercoll C84	Rutura da espuma
20% Dispercoll C84	Rutura da espuma
15% Dispercoll C84	Falha coesiva

Dos testes de tração podemos reter que, ao diminuirmos a percentagem de Dispercoll C84 abaixo dos 20%, perdemos a capacidade coesiva do adesivo. De acordo com os resultados apresentados concluímos que a quantidade mínima de sólidos de Dispercoll C84 terá de ser de aproximadamente 20%.

Após realizados os testes de tração, foi estudado o efeito da diluição em termos reológicos, como apresentado nas Figuras 58 e 59.

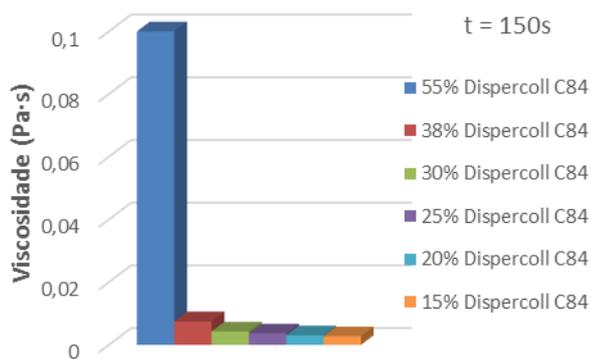


Figura 58 - - Efeito da percentagem de Policloropreno na viscosidade em estado estacionário após 150s.

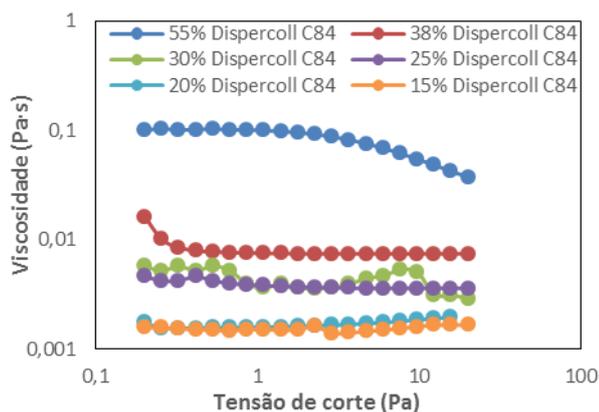


Figura 59 – Efeito da percentagem de Policloropreno na viscosidade em função da tensão de corte.

De acordo com os resultados obtidos, verificamos um decréscimo acentuado na viscosidade juntamente com a diminuição da concentração de Dispercoll C84, como seria esperado. Relativamente ao comportamento da viscosidade em função da tensão de corte, não se verificam alterações significativas com o aumento da tensão de corte, sendo o comportamento reológico das amostras próximo de um fluido Newtoniano.

Após efetuado o estudo reológico das amostras foi então estimada a sua estabilidade nas diferentes concentrações tendo-se obtido os seguintes resultados – Tabela 11.

Tabela 11 – Estabilidade coloidal da formulação para diferentes percentagens de Dispercoll C84

% Dispercoll C84	Potencial Zeta (mV)
55% Dispercoll C84	-73,5 ± 0,653
38% Dispercoll C84	-70,9 ± 0,933
20% Dispercoll C84	-62,8 ± 0,719

Como seria de prever, a diminuição da quantidade de Policloropreno em solução origina uma diminuição na estabilidade das formulações, mas, no entanto, mesmo com 20% de Dispercoll C84 em solução, continuamos com boa estabilidade.

Após realizados os testes de tração, os estudos reológicos e de estabilidade, procedeu-se ao estudo da molhabilidade das amostras nos substratos-alvo. Os resultados obtidos são apresentados de seguida – tabela 12.

Tabela 12 – Influência da percentagem de Dispercoll C84 no ângulo de contacto entre a espuma e a formulação.

% Dispercoll C84	Ângulo de Contacto
55% Dispercoll C84	95,0 ± 0,853
38% Dispercoll C84	94,9 ± 0,620
20% Dispercoll C84	110 ± 1,51

Com base nos resultados obtidos, podemos concluir que para as concentrações de 55% e 38% de Dispercoll C84, não ocorrem diferenças significativas no ângulo de contacto entre a amostra adesiva e a espuma. Por outro lado, comparando o ângulo de contacto destas duas concentrações com a de 20% de Dispercoll C84, verificamos um aumento do ângulo de contacto entre o adesivo e o substrato. Ao diminuirmos a concentração de policloropreno verificamos que apenas o ângulo de contacto mostrou alterações significativas, desta forma, decidimos alterar a concentração do estudo

de 55% de policloropreno para 20%. Para colmatar o aumento do ângulo de contacto, decidimos estudar a inclusão de aditivos de modo a melhorar as propriedades finais de adesão.

3.5 Efeito da adição de diferentes álcoois à formulação de policloropreno

Apesar de estudarmos uma formulação de adesivo de base aquosa a inclusão de álcoois em pequena quantidade poderá ajudar na emulsificação do Policloropreno. Os álcoois quando adicionados a sistemas micelares apresentam propriedades que permitem que sejam classificados como co-tensioativos. Estudos prévios apontam para que os álcoois de cadeia intermédia são muitas vezes utilizados como aditivos, visando a melhoria das propriedades dos tensioativos usados [71, 72]. Para verificarmos se esta tendência se mantém no caso das nossas formulações decidimos estudar a influência da adição dos álcoois representados na figura 60.

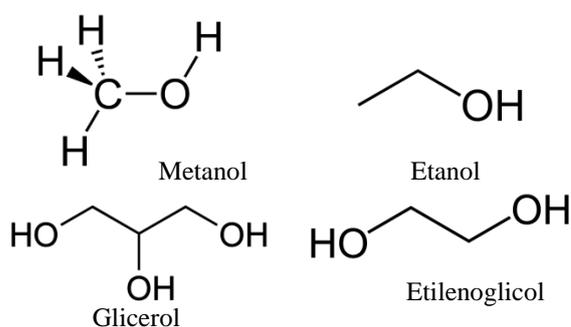


Figura 60 – Álcoois testados na formulação de adesivos

Em termos reológicos a adição de álcoois à formulação, figura 61, não mostrou alterações muito significativas. No entanto se compararmos a cadeia do álcool, o aumento de um carbono na cadeia promove um aumento da viscosidade. De igual forma, o aumento de grupos OH no álcool promove um aumento da viscosidade em relação à formulação sem adição de álcool. No entanto essa alteração não é notória com o aumento de um grupo OH do etilenoglicol para o glicerol uma vez que em termos de viscosidade ambos são semelhantes.

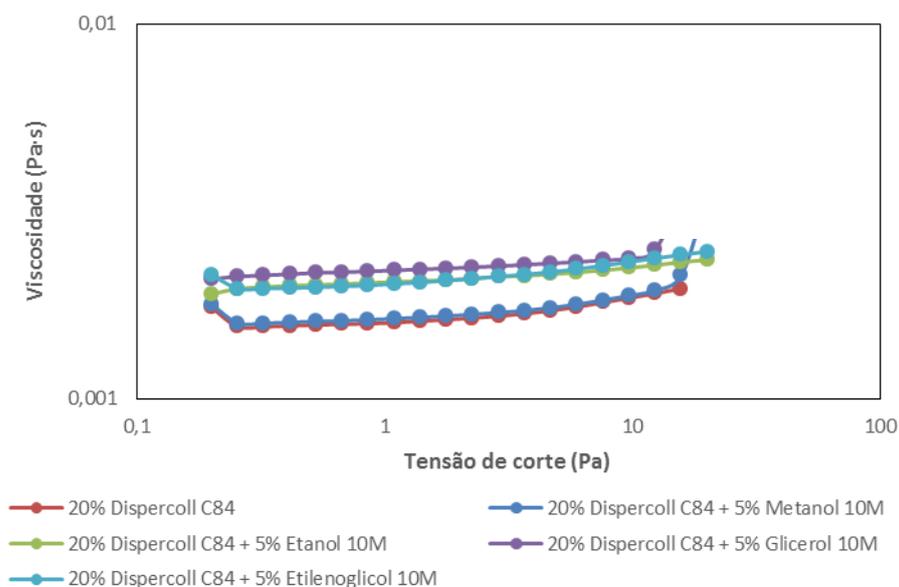


Figura 61 - Efeito da adição de diferentes álcoois à formulação na viscosidade em função da tensão de corte

Após a análise reológica das formulações procedemos estudo da estabilidade coloidal das amostras com a inclusão dos diferentes álcoois na formulação.

Em termos de estabilidade, a adição do álcool a 10M à formulação promove um aumento da estabilidade verificado com o aumento do valor de potencial zeta das amostras com álcool – tabela 13. No entanto para o caso do etilenoglicol este aumento não se verifica.

Tabela 13- Influência da adição de álcool na estabilidade coloidal da formulação

Amostra	Potencial Zeta (mV)
20% Dispercoll C84	- 63,2 ± 0,270
20% Dispercoll C84 + 5% Metanol 10M	- 74,9 ± 1,15
20% Dispercoll C84 + 5% Etanol 10M	- 72,4 ± 1,29
20% Dispercoll C84 + 5% Etilenoglicol 10M	- 57,5 ± 1,47
20% Dispercoll C84 + 5% Glicerol 10M	- 72,5 ± 1,03

Ao analisarmos o tamanho de partícula das formulações não são verificadas quaisquer alterações significativas que nos permitam concluir acerca da alteração da forma das micelas em solução.

Tabela 14 – Influência da adição de álcool no tamanho médio de partícula

Amostra	Tamanho de Partícula (nm)
20% Dispercoll C84	97,7 ± 2,30
20% Dispercoll C84 + 5% Metanol 10M	95,4 ± 0,700

20% Dispercoll C84 + 5% Etanol 10M	98,2 ± 2,50
20% Dispercoll C84 + 5% Etilenoglicol 10M	95,9 ± 2,20
20% Dispercoll C84 + 5% Glicerol 10M	98,8 ± 3,00

No que respeita ao efeito da adição do álcool na molhabilidade da formulação, a adição de um composto mais polar à solução mostrou aumentar a molhabilidade da formulação. Se compararmos o aumento da cadeia do metanol para o etanol verificamos que existe uma diminuição do ângulo de contacto entre o adesivo e o substrato. Verifica-se que ao aumentarmos o número de grupos hidroxilo no álcool esse efeito também se observa, como representado na figura 62.

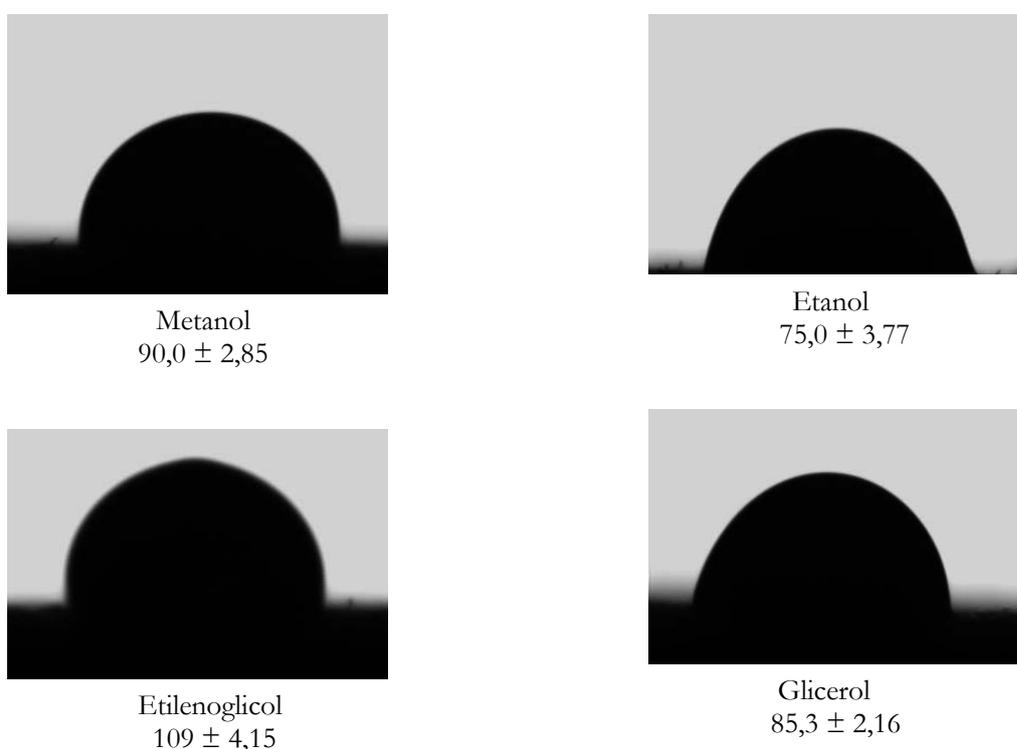


Figura 62 – Ângulo de contacto observado entre o adesivo e a espuma de poliuretano

De todos os álcoois estudados o etanol e o glicerol mostraram ser os mais promissores a ser incorporados na formulação final. Podemos concluir que ao adicionarmos um aditivo mais polar vamos favorecer o contacto do adesivo com a espuma de poliuretano e dessa forma aumentamos a molhabilidade e favorecemos o espalhamento do adesivo no produto final. Neste ponto sabíamos que aditivos mais polares e com grupos capazes de fazer pontes de hidrogénio entre o adesivo e a

espuma mostram melhores resultados em termos de propriedades finais. Para verificar de que forma grupos com possibilidade de criar pontes de hidrogénio influenciam este comportamento decidimos estudar a inclusão de aminas à formulação.

3.6 Efeito da adição de aminas à formulação de policloropreno

As aminas, nomeadamente a ureia, são descritas como agentes secantes para adesivos de base aquosa[73]. Por outro lado, para adesivos de base de solvente são bastante utilizadas resinas de ureia-formaldeído para promover a adesão entre o adesivo e certos substratos-alvo, como por exemplo a madeira.[74]. Tendo por base este conhecimento, estudou-se o efeito da adição de 3 aminas (Ureia, N-metil-ureia e Tetrametilureia), cujas estruturas químicas se encontram esquematizadas na figura 63. O objetivo foi verificar o efeito da substituição de átomos de hidrogénio por grupos metilo quando adicionadas a 20% de Dispercoll C84.

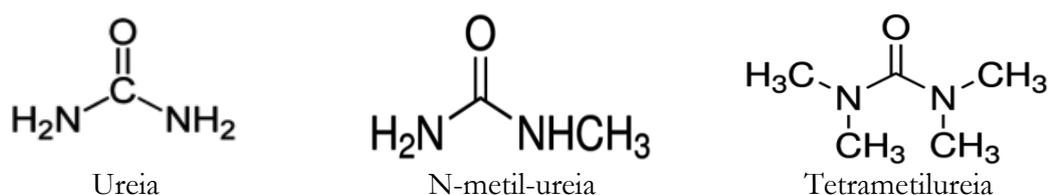


Figura 63 – Aminas estudadas na formulação de adesivos

Começou-se por estudar o efeito em termos reológicos da adição de 5% das aminas a 20% de Dispercoll C84. Os resultados obtidos são apresentados na figura 64.

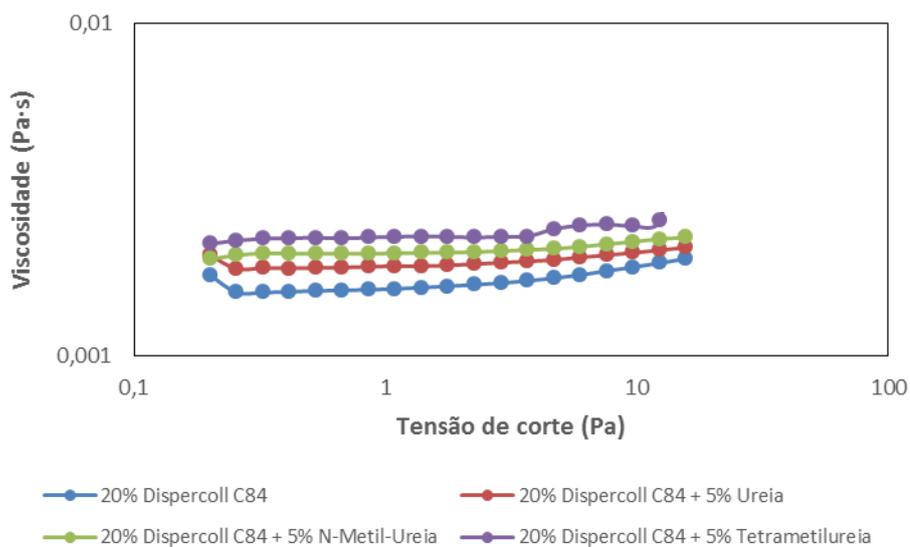


Figura 64 - Efeito da adição de diferentes ureias à formulação na viscosidade em função da tensão de corte

De acordo com os resultados obtidos, verificamos que a substituição de átomos de hidrogénio por grupos metilo, na ureia, provoca um ligeiro aumento da viscosidade. Tal facto pode ser devido a uma maior diferença de polaridade entre o meio e a Tetrametilureia e da consequente diminuição das interações por pontes de hidrogénio com a água.

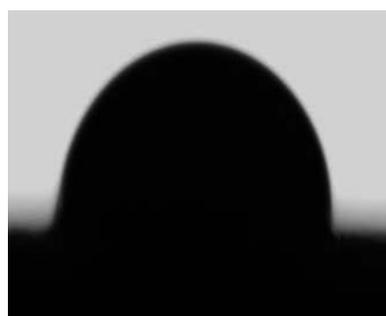
Por fim, estudou-se o efeito da adição das aminas na molhabilidade das amostras na espuma de poliuretano. Os resultados são apresentados na figura 65.



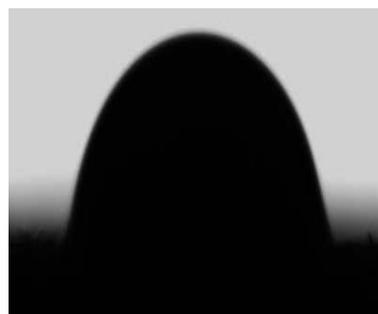
20% Dispercoll C84
 $109,9 \pm 2,7$



20% Dispercoll C84 + 5% Ureia
 $75,0 \pm 1,6$



20% Dispercoll C84 + 5% N-Metil-
Ureia
 $95,9 \pm 3,8$



20% Dispercoll C84 + 5%
Tetrametilureia
 $100,3 \pm 2,5$

Figura 65- Ângulo de contacto observado entre o adesivo e a espuma de policloropreno

De acordo com os resultados obtidos podemos concluir que a substituição de átomos de hidrogénio da ureia por grupos metilo provoca um aumento do ângulo de contacto entre a formulação adesiva e a espuma de poliuretano. Embora estejamos a compatibilizar a amostra com a espuma de poliuretano com a adição de moléculas mais apolares, verificamos que a diminuição da possibilidade de interações de hidrogénio se revela importante na diminuição do ângulo de contacto entre o adesivo e o substrato. Depois de verificamos que a inclusão de grupos com capacidade de realizar pontes de hidrogénio se mostrou essencial nos resultados finais e que pelos estudos iniciais a presença do grupo carboxílico influenciava os resultados, decidimos testar moléculas que possuísem ambos os grupos, como é o caso dos aminoácidos.

3.7 Efeito da adição de Aminoácidos à formulação

Após realizado o estudo do efeito da adição de 5% de aminas a 20% de Dispercoll C84 efetuou-se de seguida um estudo idêntico para aminoácidos. Inicialmente o objetivo seria comparar a glicina e a betaína para entender de que forma a substituição de hidrogénios por grupos metilo na amina influenciava as características da formulação. Outro parâmetro que pretendíamos estudar era a influência do tamanho da cadeia carbonada do aminoácido. Contudo devido à indisponibilidade das matérias primas necessárias estudamos a glicina e a coco amido propil betaína. Numa primeira

análise, este estudo tem por objetivo verificar a influência do grupo carboxilo e amina na promoção de adesão entre a formulação adesiva e o substrato, no nosso caso espumas de poliuretano. Numa segunda análise pretende-se estudar a influência da cadeia carbonada no aminoácido e para tal estudou-se a influência da adição do coco amido propil betaína.

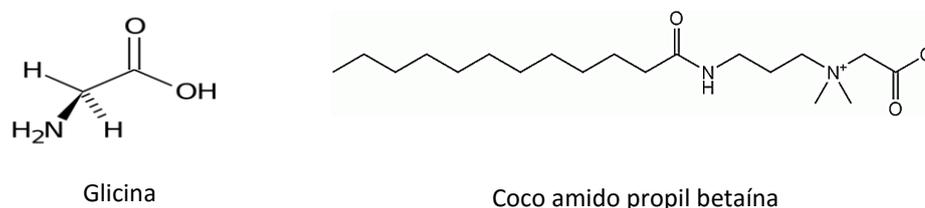


Figura 66 – Aminoácidos utilizados no estudo do adesivo

A Glicina é atualmente utilizada como aditivo em formulações adesivas de base aquosa descritas na literatura. Pensamos que este aditivo, a par das nanopartículas de sílica, seja o mais importante na promoção de adesão entre a formulação adesiva e a espuma de poliuretano, uma vez que promove a adesão através dos seus grupos amina e carboxílicos, podendo ainda ser descrito como regulador de pH e funcionar como agente tampão dependendo do pH da formulação.

À semelhança dos outros aditivos, realizaram-se estudos reológicos, FTIR-ATR, potencial zeta, tamanho de partícula e de ângulo de contacto.

Começamos por caracterizar em termos reológicos a adição de 5% dos aminoácidos referidos a 20% de Dispercoll C84. Os resultados obtidos estão presentes na figura 67.

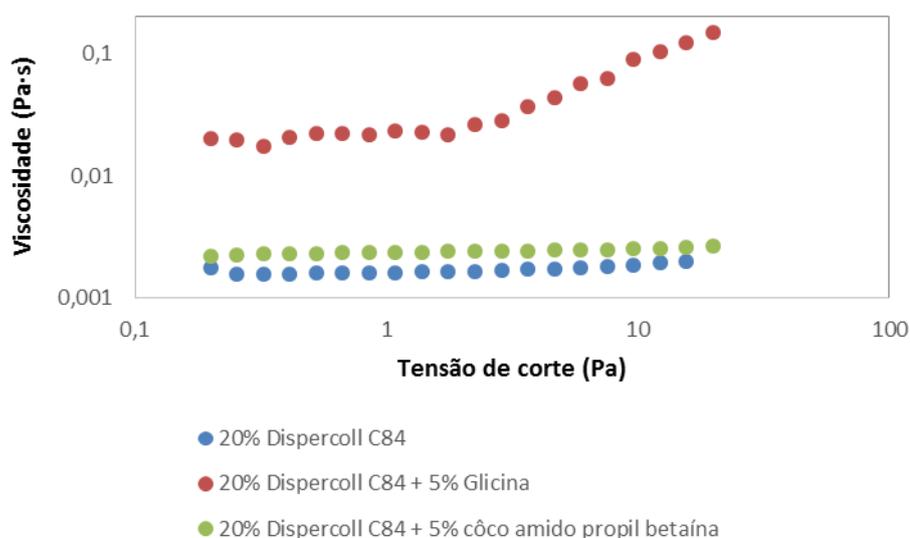


Figura 67 – Influencia da adição de glicina e coco amido propil betaína na viscosidade da amostra em função da tensão de corte

De acordo com os resultados obtidos concluímos que a adição de 5% dos aminoácidos a 20% de Dispercoll C84 aumenta a viscosidade da formulação. Esse aumento é mais evidente quando adicionada glicina.

Relativamente à viscosidade em função da tensão de corte não se verificam alterações no caso da adição de 5% de coco amido propil betaina. Por outro lado, quando adicionada a mesma percentagem de glicina verificamos um aumento da viscosidade com o aumento da tensão de corte.

No que respeita ao tamanho médio da partícula das amostras podemos concluir que não são observáveis grandes alterações no seu diâmetro com a introdução destes aditivos – tabela 15. Todavia, a média dos valores de tamanho de partícula sofre um ligeiro aumento aquando da adição de glicina.

Tabela 15 - Influência da adição aminoácidos no tamanho médio de partícula

Amostra	Tamanho de Partícula (nm)
20% Dispercoll C84	97,7 ± 2,30
20% Dispercoll C84 + 5% Glicina	99,7 ± 1,40
20% Dispercoll C84 + 5% Coco amido propil betaína	95,6 ± 1,80

Relativamente ao potencial zeta das amostras revela-se maior para as adições de 5% de glicina a 20% de Dispercoll C84. Por outro lado, a adição de 5% de coco amido propil betaína à mesma quantidade de policloropreno provoca uma ligeira redução da estabilidade da amostra como se pode observar na tabela 16.

Tabela 16- Influência da adição de álcool na estabilidade das formulações de adesivo

Amostra	Potencial Zeta (mV)
20% Dispercoll C84	- 63,2 ± 0,300
20% Dispercoll C84 + 5% Glicina	- 66,2 ± 2,81
20% Dispercoll C84 + 5% Coco amido propil amido Betaína	- 60,0 ± 1,86

Por fim efetuou-se o estudo da molhabilidade das amostras na espuma de poliuretano. Os resultados apresentados na figura 68 traduzem uma diminuição mais acentuada no ângulo de contacto quando adicionamos 5% de coco amido propil betaína comparativamente à mesma percentagem de glicina.

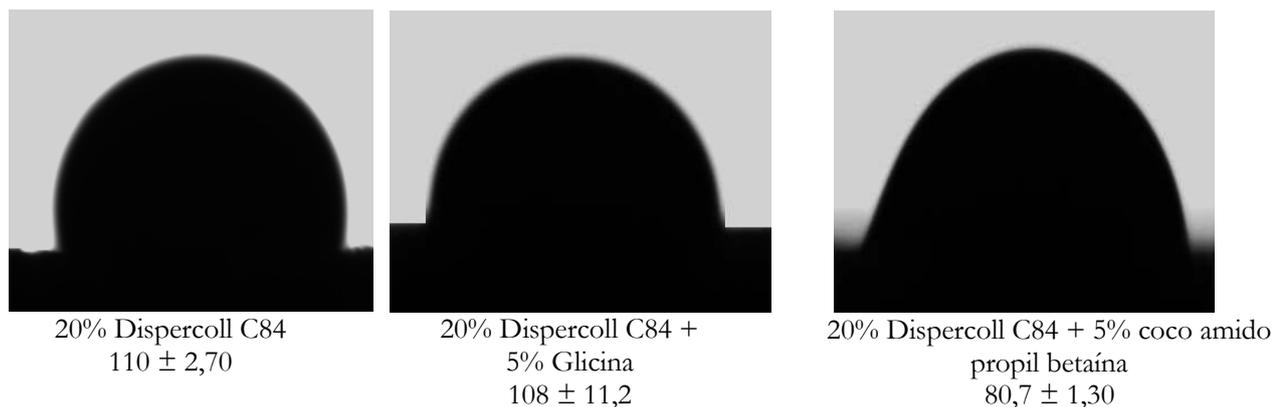


Figura 68- Efeito da adição de um aminoácido no ângulo de contacto entre o adesivo e o substrato.

A inclusão de moléculas que possuam simultaneamente grupos carboxilo e grupos aminas com capacidade de promover pontos de hidrogénio entre a espuma e o substrato mostrou-se muito eficaz na promoção das propriedades adesivas. Depois de entendermos quais os fatores importantes na adesão ao substrato, pensamos em estudar um outro componente utilizado nas formulações que serviram de base a este estudo, a inclusão de dispersões de poliacrilatos como ligantes adicionais.

3.8 Efeito da adição de Poliacrilatos à formulação final

A formulação Simalfa 315 OF descrita na seção 1 desta tese possui uma dispersão de acrilatos como ligante adicional, o Acronal 310 S, no entanto, este tipo de formulações possuem VOC's. Nesse sentido, decidiu-se estudar a adição de uma dispersão de poliacrilatos Acronal A310 S e comparar com a adição de um ácido poliacrílico de baixa massa molecular.

Começou-se por caracterizar as diferentes amostras em termos reológicos. Os resultados obtidos encontram-se na figura 69.

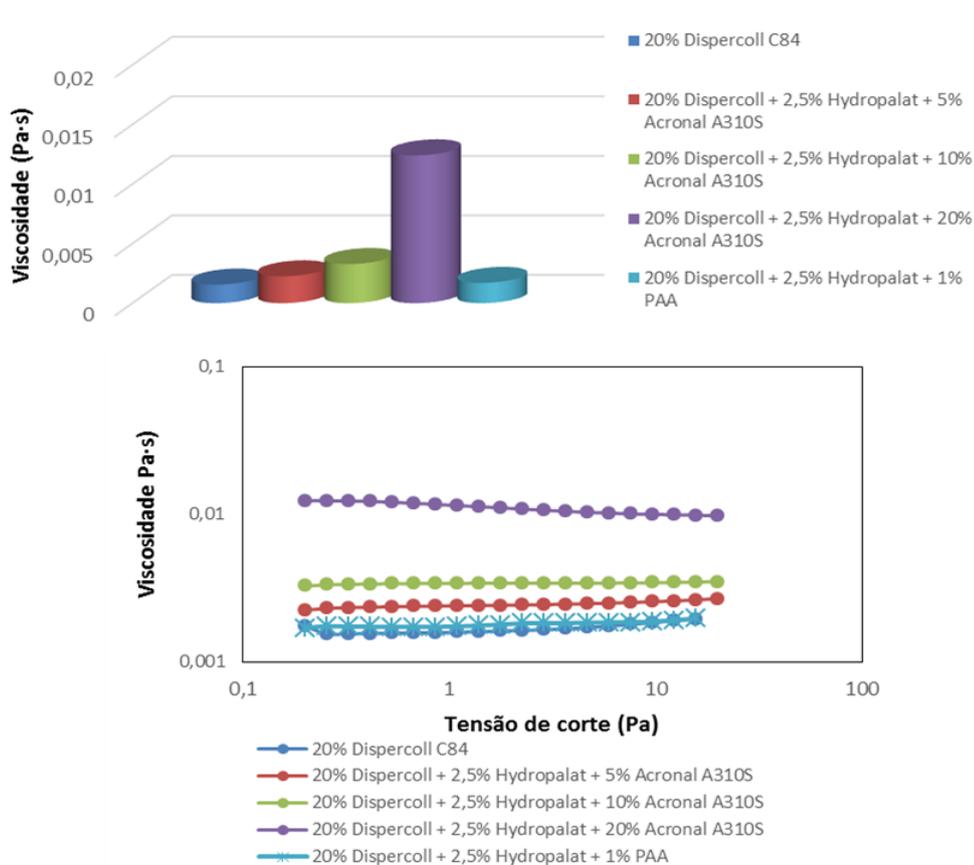


Figura 69 – Efeito da adição de poliacrilatos na viscosidade do adesivo



Figura 70- Efeito da adição de PAA à formulação após 24h.

De acordo com os resultados obtidos, em termos reológicos, a dispersão Acronal A310 S potencia um aumento da viscosidade da formulação para as adições superiores a 5%. Comparativamente com a adição de 1% de ácido poliacrílico comercial, não verificamos alterações na viscosidade relativamente ao comportamento reológico de 20% de Dispercoll C84. A amostra que continha 5% de PAA mostrou não ser estável, uma vez que após 10 minutos de centrifugação a 3500 rpm apresentou uma separação de fase como se observa na figura 70.

Relativamente ao comportamento da viscosidade em função da tensão de corte das amostras, estas comportam-se como um fluido Newtoniano, pelo que a inclusão de um ligante adicional, neste caso, não altera as propriedades reológicas originais da amostra.

Comparando os espectros do FTIR da adição de poliacrilatos, observamos que a inclusão de Acronal na formulação origina o aparecimento de uma banda por volta dos 1700 cm^{-1} , banda esta que aumenta juntamente com o aumento da concentração de Acronal na formulação, como se observa na figura 71.

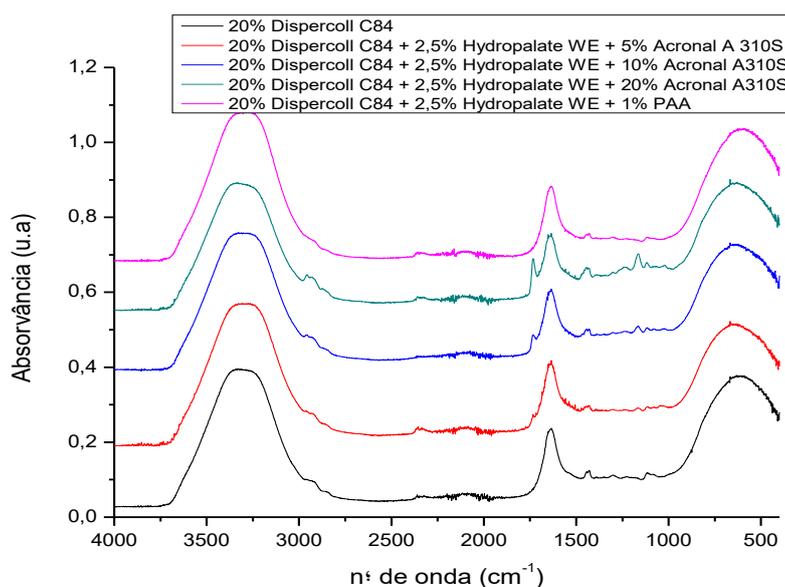


Figura 71 - Espectro de infravermelho (FTIR-ATR) comparativo do efeito da adição de poliacrilatos.

Relativamente à avaliação da molhabilidade após a introdução de poliacrilatos verificou-se que o aumento da quantidade de Acronal A310S origina uma diminuição do ângulo de contacto entre a espuma e o adesivo até 10%, uma vez que ultrapassado esse valor a angulo de contato aumenta. Contrariamente ao esperado, ao adicionar apenas o ácido poliacrílico comercial não se observam melhorias significativas na molhabilidade do adesivo como é possível observar na figura 72. Considerando que a introdução de poliacrilatos tem como objetivo ser um agente ligante adicional, pode-se concluir que a introdução de 5% de Acronal A310S na formulação final será suficiente para melhorar a adesão à espuma.

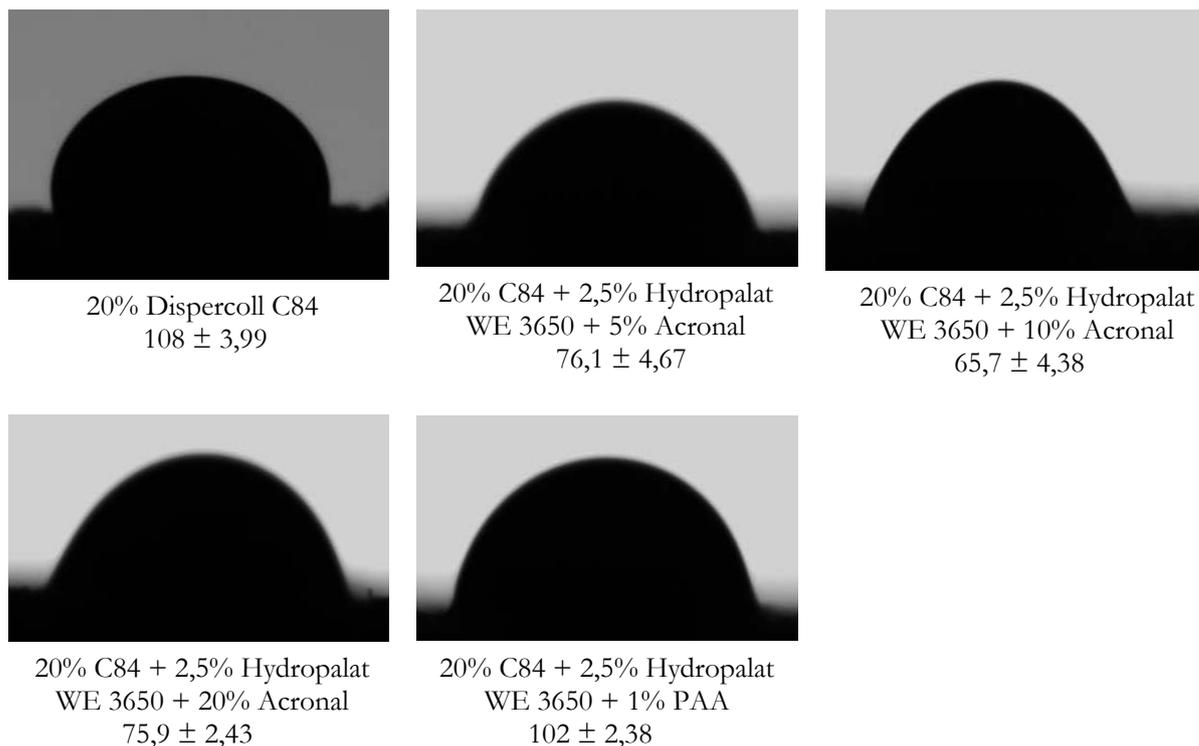


Figura 72 – Efeito da adição de poliácridatos no ângulo de contacto entre o adesivo e a espuma

3.9 Efeito da adição de Açúcares

Com o intuito de substituir os agentes reticulantes do policloropreno, já descritos na literatura, por uma alternativa mais ecológica e menos prejudicial para a saúde humana, estudou-se o efeito da adição de vários açúcares. Na literatura, a glicose já é descrita como sendo um agente reticulante para espumas de poliuretano [75]. No presente estudo, pretende-se provar que os açúcares derivados da glicose possam ser também reticulantes do policloropreno. Para tal foi avaliada a adição de 6 açúcares diferentes referidos na figura 73.

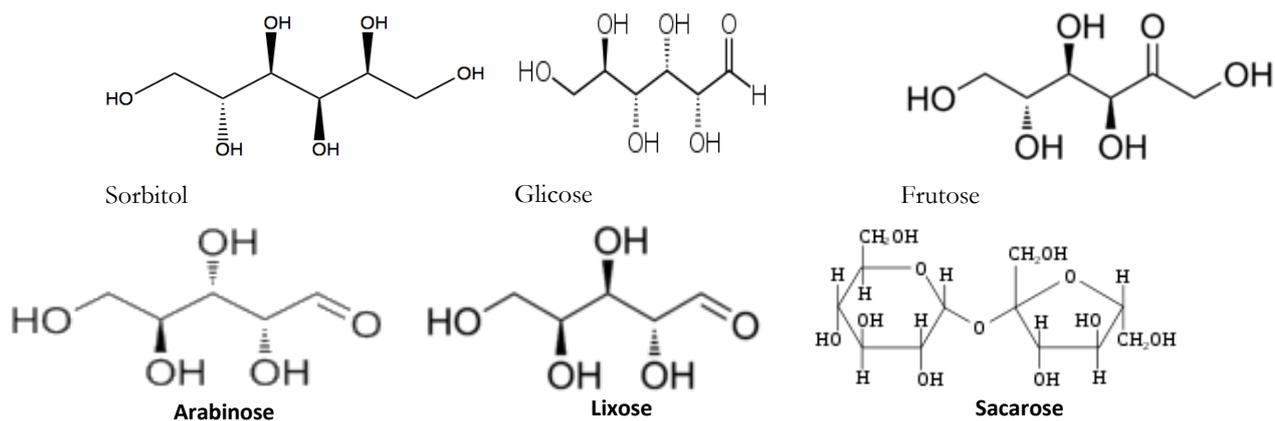


Figura 73- Açúcares estudados nesta seção.

Foram preparadas amostras de 20% de Dispercoll C84 com 5% dos diferentes açúcares para serem avaliadas em termos reológicos, FTIR e ângulo de contacto. Os resultados são os apresentados nas figuras 74.

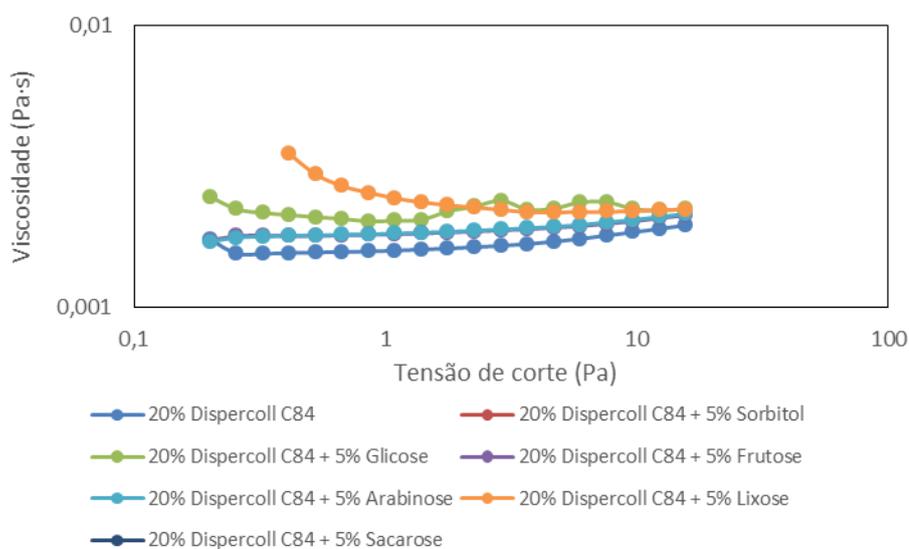


Figura 74- Efeito da adição de açúcares na formulação do adesivo.

Com base na figura 74, a inclusão de açúcares na formulação promoveu um ligeiro aumento da viscosidade da mesma, mas, no entanto, nenhum dos açúcares adicionados mostrou alterações significativas tanto em termos reológicos.

Ao analisarmos o ângulo de contacto das formulações com a espuma, tabela 17, verificamos que a sacarose mostrou ser o açúcar mais promissor na diminuição da molhabilidade da formulação.

Tabela 17 - Ângulo de contacto entre o adesivo e o substrato.

Amostra	Ângulo de Contacto
20% Dispercoll C84	110 ± 2,70
20% Dispercoll C84 + 5% Sorbitol	95,3 ± 1,70
20% Dispercoll C84 + 5% Glicose	94,4 ± 1,10
20% Dispercoll C84 + 5% Frutose	96,1 ± 2,60
20% Dispercoll C84 + 5% Arabinose	106 ± 2,10
20% Dispercoll C84 + 5% Lixose	108 ± 2,80
20% Dispercoll C84 + 5% Sacarose	92,9 ± 2,20

Dado que o tamanho de partícula inicial de sacarose é superior à da glicose, decidimos avançar com o uso da glicose na formulação. A glicose irá funcionar como agente compatibilizante entre a espuma e o adesivo.

3.10 Efeito da adição de Nanopartículas de Sílica

Os promotores de adesão, também por vezes designados de agentes de acoplamento, são compostos organometálicos e possuem uma função muito importante na promoção de ligações interfaciais. Geralmente, estes compostos são utilizados com a intenção de aumentar a força de ligação ou de melhorar a resistência à humidade dos filmes.

O tipo de promotores de adesão mais comuns são os silanos cuja fórmula estrutural é a seguinte: $X_3Si(CH_2)_nY$, onde n varia entre 0 e 3, X é o grupo hidrolisável no siloxano e Y é o grupo organofuncional. Por vezes, estes são utilizados como aditivos em formulações adesivas ou como primários aplicados diretamente aos substratos de modo a promover a ligação adesiva.

Tem sido recentemente proposto, que este tipo de mecanismo de adesão resulta da formação de ligações interfaciais primárias fortes, nomeadamente através de ligações de hidrogénio, mas também com carácter iónico devido à diferença de eletronegatividade apresentada pelos átomos que formam as ligações primárias [76].

Com a finalidade de promover uma elevada adesão inicial, foi avaliada a introdução de nanopartículas de sílica na formulação adesiva. Foram então avaliados os efeitos da adição de sílicas coloidais estabilizadas electrostaticamente com iões de sódio, apresentados na figura 75, e as diferentes características entre elas são indicadas na tabela seguinte – tabela 18.

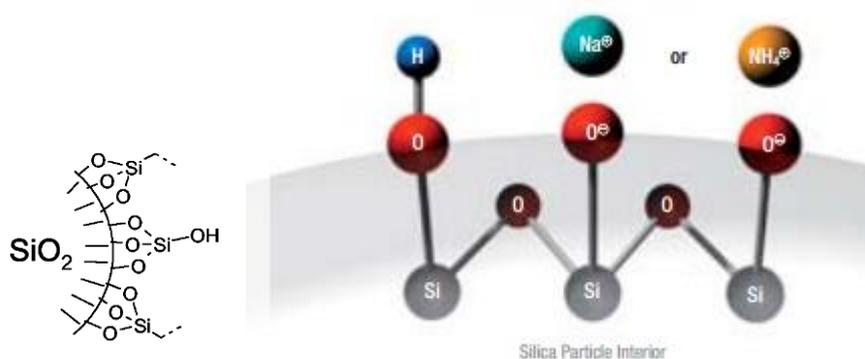


Figura 75- Representação esquemática das nanopartículas de sílica.

Tabela 18 – Características das nanopartículas utilizadas.

	Ludox SM30
Concentração	30% suspensão em água
pH	9,7 – 10,3
Densidade	1,22 g/ml
Área de superfície	320 – 400 m ² /g
Tamanho da partícula	7 nm

Dado que as Ludox SM 30 possuem um tamanho de partícula pequeno e uma grande área de superfície, poderão ser as mais vantajosas dado que uma maior área de superfície promoverá uma maior adsorção à superfície. Por outro lado, o tamanho de partícula menor também permite uma maior ocupação dos poros e o preenchimento dos espaços vazios do substrato alvo (espuma de poliuretano).

Este tipo de aditivo desempenha um papel fundamental na formulação adesiva podendo estabelecer dois tipos de interações: silano-adesivo e silano-substrato. Nas interações silano-adesivo, este pode funcionar como um agente reticulante da dispersão de Policloropreno, promovendo assim uma rápida secagem do adesivo no substrato – figura 76.

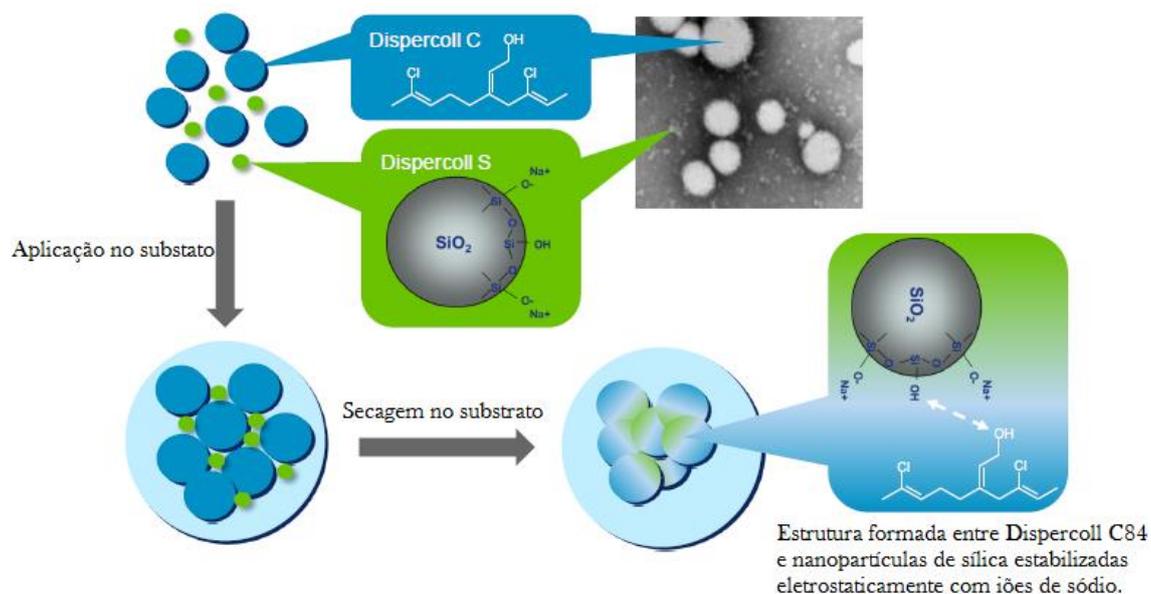


Figura 76 –Esquema representativo das interações existentes entre as sílicas e o Dispercoll C84.

Por outro lado, as interações adesivo-substrato podem também ser otimizadas com a introdução de siloxano na formulação adesiva. Deste modo, na presença de umidade, é possível a ocorrência da hidrólise dos grupos SiOCH_3 , dando origem a metanol e RSiOH , sendo que os grupos silanol podem reagir entre si ou com outros grupos funcionais existentes no polímero ou nas superfícies dos substratos alvo, como esquematizado na figura 77 [77].

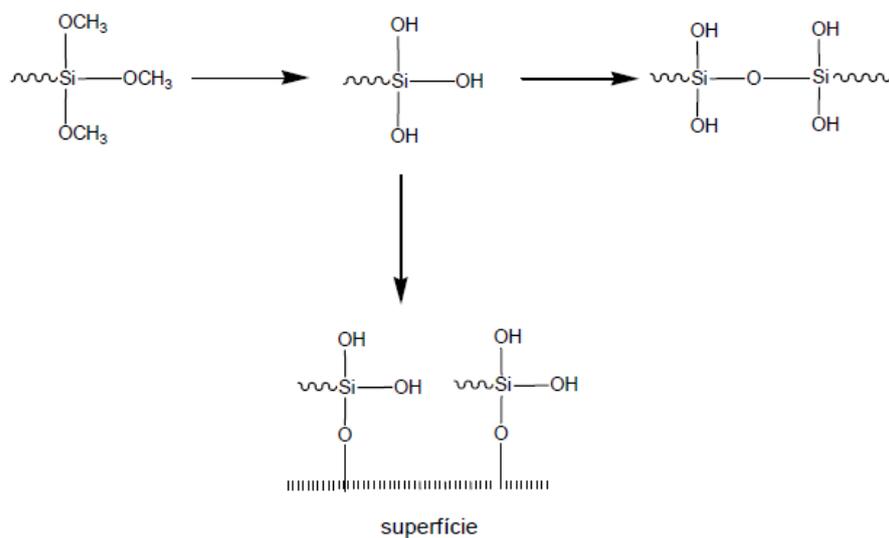


Figura 77- Mecanismo de interação silanol-substrato.

Especificamente, no nosso caso de estudo, é suscetível que ambas as interações (silanol-adesivo e silanol-substrato) ocorram e sejam determinantes na melhoria da adesão dos substratos na espuma de poliuretano, que geralmente possuem grupos OH livres com os quais podem estabelecer pontes de hidrogénio.

Com o objetivo de demonstrar o referido anteriormente, foi avaliada experimentalmente a adição de nanopartículas de sílica a 20% Dispercoll C84. As amostras foram primeiramente caracterizadas em termos reológicos. Os resultados obtidos encontram-se representados nas figuras seguintes – figura 78 e 79.

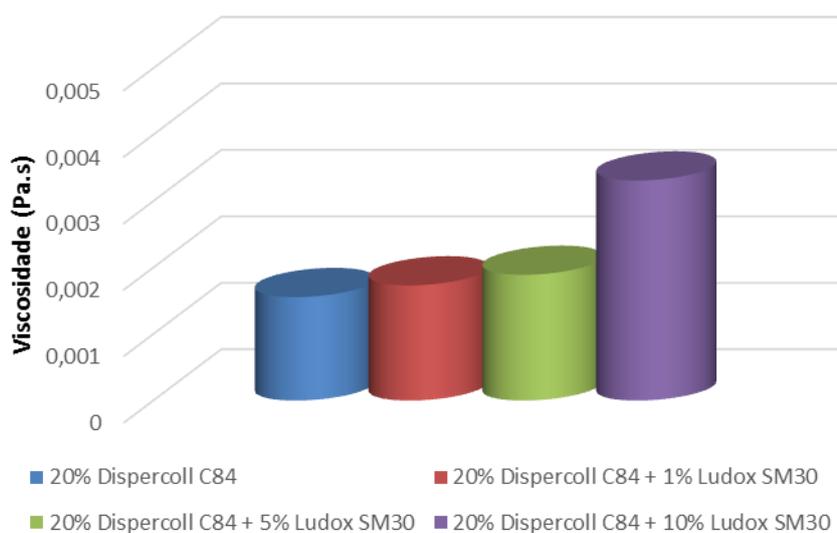


Figura 78 –Efeito da variação da concentração de nanopartículas de sílica na viscosidade em estado estacionário após 150s.

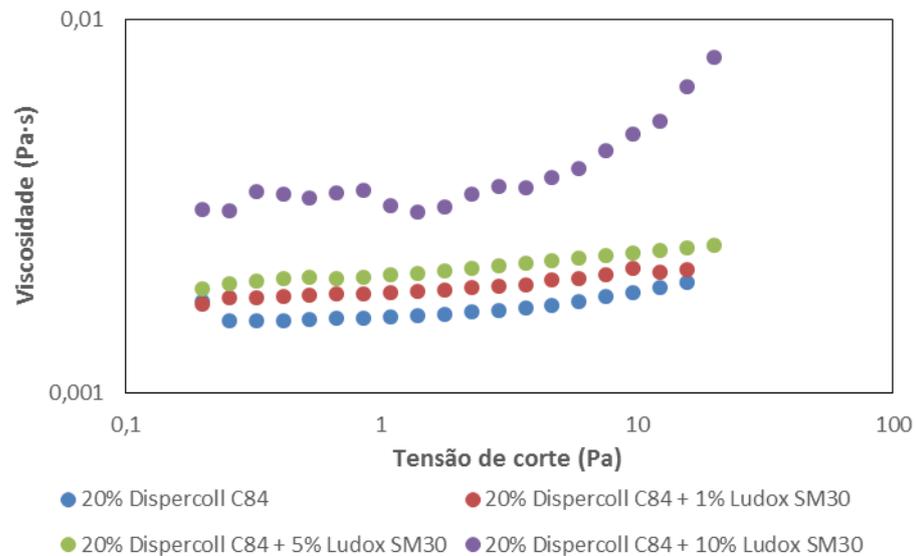


Figura 79 –Efeito da variação da concentração de nanopartículas de sílica na viscosidade em função da tensão de corte.

De acordo com os resultados obtidos, podemos concluir que a adição de nanopartículas de sílica provoca um ligeiro aumento na viscosidade da amostra. Relativamente ao comportamento da viscosidade em função da tensão de corte, verificamos que para percentagens de Ludox SM30 iguais ou inferiores a 5%. No caso de adições de 10% de Ludox SM30 a 20% de Dispercoll C84, o comportamento reológico da amostra altera-se passando a assemelhar-se ao comportamento reológico da glicina estudado anteriormente.

Posteriormente à caracterização reológica, foi efetuado o estudo das amostras por ângulo de contacto. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 19.

Tabela 19- Ângulo de contacto medido entre o adesivo e o substrato.

Amostra	Ângulo de Contacto
20% Dispercoll C84	110 ± 2,65
20% Dispercoll C84 + 1% Ludox SM30	102 ± 1,19
20% Dispercoll C84 + 5% Ludox SM30	93,9 ± 1,19
20% Dispercoll C84 + 10% Ludox SM30	93,3 ± 2,12

Através da análise dos resultados obtidos, verificamos que a adição de nanopartículas de sílica diminui o ângulo de contacto entre a formulação adesiva e a espuma de poliuretano. Estes resultados traduzem-se numa melhor molhabilidade do adesivo na superfície do substrato o que

diminui a distância intermolecular entre os substratos e favorecendo o aumento das forças intermoleculares existentes e, deste modo, melhorando a adesão entre eles.

O tamanho de partícula das amostras foi também determinado por dispersão dinâmica de luz sendo os resultados apresentados na tabela 20.

Tabela 20- Efeito da adição de nanopartículas de sílica no tamanho médio de partícula.

Amostra	Tamanho de Partícula (nm)
20% Dispercoll C84	96,8 ± 5,90
20% Dispercoll C84 + 1% Ludox SM30	100 ± 2,90
20% Dispercoll C84 + 5% Ludox SM30	99,5 ± 5,00
20% Dispercoll C84 + 10% Ludox SM30	99,0 ± 0,600

Os resultados obtidos não nos permitem tirar conclusões, além de que o tamanho da partícula das amostras é aproximadamente por volta de 100 nm.

Por fim, foi avaliado o efeito da adição de nanopartículas de sílica na estabilidade da formulação – tabela 21.

Tabela 21 - Efeito da adição de nanopartículas de sílica na estabilidade coloidal das formulações.

Formulação	Potencial zeta (mV)
20% Dispercoll C84	- 63,2 ± 0,200
20% Dispercoll C84 + 1% Ludox SM30	- 67,1 ± 0,120
20% Dispercoll C84 + 5% Ludox SM30	- 67,9 ± 0,490
20% Dispercoll C84 + 10% Ludox SM30	- 77,6 ± 0,880

Através da análise dos resultados obtidos, verificamos que a adição de nanopartículas de sílica a 20% de Dispercoll C84 origina um aumento da estabilidade da formulação adesiva. Isto pode dever-se ao facto das sílicas poderem atuar como anti aglomerantes como foi descrito na literatura[78, 79].

Depois de caracterizados alguns dos aditivos passíveis de influenciar as propriedades de adesão/coesa do adesivo a ser desenvolvido, foi avaliada a sua capacidade de adesão. Por uma questão de racionalização das amostras estudadas nos testes de tração, realizámos um estudo prévio no nosso laboratório e só as amostras mais promissoras foram avaliadas através de testes de tração. Para tal foi criada uma tabela resumo, tabela 22, onde avaliamos se o adesivo promove uma fraca, média ou boa adesão ao nosso substrato, a espuma de poliuretano, após 5 minutos da aplicação.

Tabela 22 – Tabela resumo das propriedades adesivas de todos os aditivos estudados.

Amostra		Comportamento após 5 minutos	pH
	20% Dispercoll C84	Fraca adesão	11,7
Álcoois	20% Dispercoll C84 + 5% Metanol 10M	Média adesão	11,2
	20% Dispercoll C84 + 5% Etanol 10 M	Boa adesão	11,4
	20% Dispercoll C84 + 5% Etilenoglicol 10 M	Média adesão	11,4
	20% Dispercoll C84 + 5% Glicerol 10 M	Boa adesão	11,2
Aminas	20% Dispercoll C84 + 5% Ureia	Boa adesão	8,71
	20% Dispercoll C84 + 5% N-metil Ureia	Fraca adesão	10,7
	20% Dispercoll C84 + 5% TetrametilUreia	Fraca adesão	11,6
Amino ácidos	20% Dispercoll C84 + 5% Coco amido propil betaína	Fraca adesão	10,5
	20% Dispercoll C84 + 5% Glicina	Boa adesão	8,18
Açúcares	20% Dispercoll C84 + 5% Sorbitol	Fraca adesão	10,7
	20% Dispercoll C84 + 5% Glicose	Boa adesão	10,5
	20% Dispercoll C84 + 5% Frutose	Média adesão	8,40
	20% Dispercoll C84 + 5% Arabinose	Fraca adesão	7,65
	20% Dispercoll C84 + 5% Lixose	Fraca adesão	8,34
	20% Dispercoll C84 + 5% Sacarose	Boa adesão	11,0
Silica	20% Dispercoll C84 + 1% Ludox SM30	Fraca adesão	10,2
	20% Dispercoll C84 + 5% Ludox SM30	Boa adesão	9,78
	20% Dispercoll C84 + 10% Ludox SM30	Boa adesão	9,72

Da análise da adesão das nossas formulações na espuma, podemos concluir que dentro da classe dos álcoois, os mais promissores foram o etanol e o glicerol. Estes resultados são consistentes com a caracterização presente neste capítulo. Desta forma, a existência de moléculas capazes de realizar pontes de hidrogénio favorece as ligações adesivas da espuma e do adesivo. Da mesma forma, no grupo das aminas estudadas, a ureia mostrou-se a mais promissora. Confirmando-se a teoria de que a inclusão de grupos com capacidade de realizar pontes de hidrogénio mostra-se essencial nas capacidades adesivas. Em relação aos aminoácidos estudados como era previsível a glicina mostrou ter uma capacidade adesiva boa, no entanto como a glicina é utilizada já em adesivos de base aquosa, decidimos retirar-la de possíveis formulações. Na classe dos açúcares estudados, a glicose e a sacarose mostraram maior adesão à espuma. Se compararmos estes resultados com os resultados do ângulo de contacto verificamos que, estes dois açúcares, mostram ser os mais promissores no aumento da molhabilidade do adesivo no substrato e conseqüentemente aumento

das forças adesivas. Por último, as nanopartículas de sílica, consideradas promotoras de adesão mostraram que concentrações próximas de 5% são suficientes para promover as ligações adesivas entre a formulação e a espuma.

3.11 Formulação final

Após o estudo de vários aditivos com o intuito de aperfeiçoar as diversas propriedades finais do adesivo, decidimos avaliar uma formulação com um promotor de adesão, as nanopartículas de sílica, e um agente compatibilizante entre o substrato e o adesivo. Desta forma, estudamos o comportamento reológico de uma formulação com 20% de Policloropreno, 5% de Ludox SM30 e 5% de glicose. Os resultados são apresentados na figura 80.

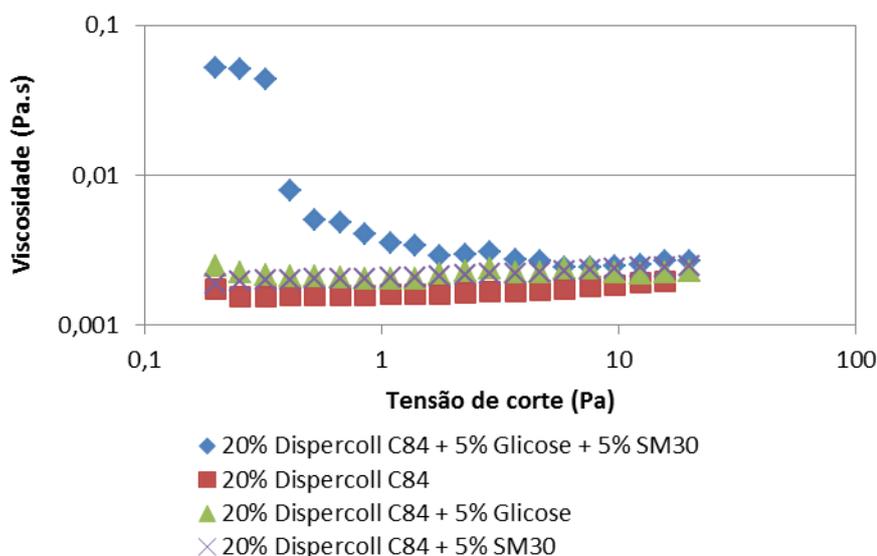


Figura 80 - Comparação dos diferentes aditivos relativamente à viscosidade em função da tensão de corte.

Os resultados reológicos demonstram que, para tensões de corte mais baixas, o comportamento é diferente dos componentes isolados. Ao analisarmos os resultados obtidos relativamente ao tamanho e ao potencial zeta, verificamos que não ocorrem alterações nestes dois parâmetros após a inclusão da glicose e das nanopartículas de sílica, como se observa na Tabela 22. No entanto, relativamente à avaliação da amostra através de ângulo de contacto, a junção destes componentes promove um aumento da molhabilidade da formulação – Tabela 23.

Tabela 23 – Efeito da adição dos diferentes aditivos no ângulo de contacto, tamanho médio de partícula e potencial zeta das formulações.

Formulação	Angulo de contacto	Tamanho médio (nm)	Potencial zeta
20% C84 + 5% Glicose + 5% Ludox SM30	82,4 ± 3,70	93,9 ± 2,20	-69,2 ± 0,160
20% C84 + 5% Glicose	94,4 ± 1,10	98,2 ± 2,60	- 63,1 ± 0,740
20% C84 + 5% Ludox SM30	93,9 ± 1,19	99,5 ± 5,00	- 67,9 ± 0,490

Depois de avaliados todos os parâmetros, decidimos avaliar a estabilidade térmica da formulação. Realizamos dois testes distintos, inicialmente avaliámos qual o comportamento reológico da amostra em função da temperatura. Os resultados são os apresentados na figura 81.

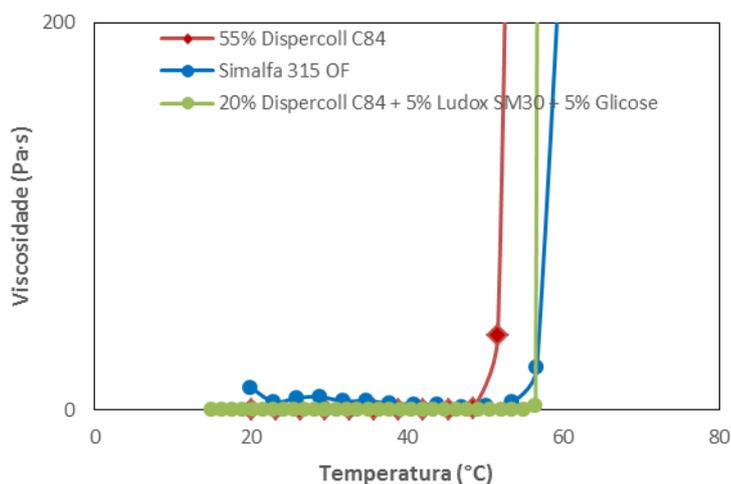


Figura 81 - Comparação da estabilidade térmica da amostra final com a amostra Simalfa 315 OF e o Dispercoll C84.

Pela observação da figura 81, podemos verificar que a nossa formulação final apresenta o mesmo comportamento que o adesivo mais vendido em Portugal, a Simalfa 315 OF. A amostra com 20% de Dispercoll C84, 5% de Ludox SM30 e 5% de glicose não sofre alterações na viscosidade até aproximadamente 56° C.

Depois de avaliado o comportamento reológico fomos verificar a estabilidade do mesmo através de uma análise de termogravimetria. De uma forma geral, as misturas poliméricas apresentam um comportamento térmico semelhante aos seus componentes. Assim, fomos avaliar o

comportamento térmico da amostra final e dos seus componentes isoladamente. Os resultados são apresentados na figura 82 e tabela 24.

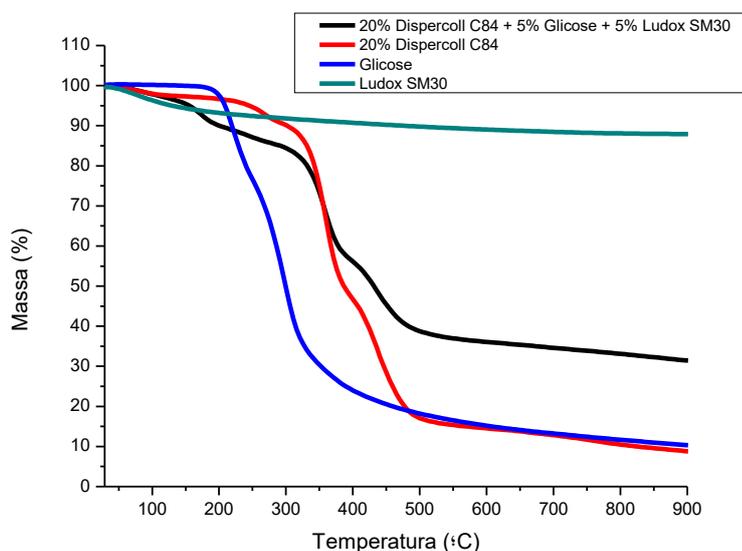


Figura 82 – Termogramas relativos à formulação final e aos seus constituintes isoladamente.

Tabela 24- Massa residual em percentagem resultante da análise por termogravimetria.

Amostra	Massa residual (%)
20% Dispercoll C84 + 5% Glicose + 5% Ludox SM30	31,3
Dispercoll C84	8,67
Glicose	10,2
Ludox SM30	87,9

Da observação da figura 82 é possível verificar fenómenos relativos à perda de massa do material, isto é, ocorre a perda de água do material (≈ 50 a 150 °C) à exceção da amostra de glicose e de Dispercoll C84 em que as perdas de massa são mais acentuadas acima dos 200 °C. Acima desta temperatura todos os compostos analisados mostraram que ocorre degradação térmica dos materiais observadas pelas perdas de massa mais acentuadas. Para o caso da nossa amostra a degradação térmica começa aproximadamente aos 61 °C, sendo depois observadas perdas de massa mais acentuadas para temperaturas superiores. Em relação à percentagem de massa residual verificamos que as nanopartículas de sílica, Ludox SM30, mostram ser as mais estáveis termicamente. Da junção das duas análises térmicas podemos concluir que a amostra será estável até aproximadamente os 56 - 61 °C.

Dado que a formulação se mostrou promissora nos testes realizados em laboratório, fomos comprova-los através de testes de tração. Estes foram realizados na amostra final e comparados com os aditivos isoladamente. Os resultados são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – Testes de tração relativos à adesão e coesão dos adesivos mais promissores.

Amostra	5 minutos após colagem		24 horas após colagem
	Comportamento	Valor máximo de tensão (N)	Comportamento
20% Dispercoll C84	Falha adesiva	4,52	Rutura da espuma
20% Dispercoll C84 + 5% Glicose	Falha adesiva	10,5	Rutura da espuma
20% Dispercoll C84 + 5% SM30	Falha adesiva	10,3	Rutura da espuma
20% Dispercoll C84 + 5% Glicose + 5% SM30	Falha adesiva	16,8	Rutura da espuma

A componente adesiva das formulações pode ser avaliada através do comportamento do adesivo após 5 minutos. Assim, se observarmos os resultados da tabela 25, verificamos que a incorporação de glicose juntamente com a adição de nanopartículas de sílicas, aumenta a tensão de deformação do adesivo. Se compararmos o valor obtido para a amostra apenas com o Dispercoll C84 com o da amostra final, verificamos que ocorre um aumento significativo na capacidade adesiva. Em relação à componente coesiva da formulação, todas as amostras apresentaram uma boa capacidade coesiva, uma vez que, em nenhuma das amostras houve falha adesiva.

Após estes resultados, estudou-se o efeito da nossa formulação na alteração da morfologia da espuma. Os resultados são apresentados na figura 83.

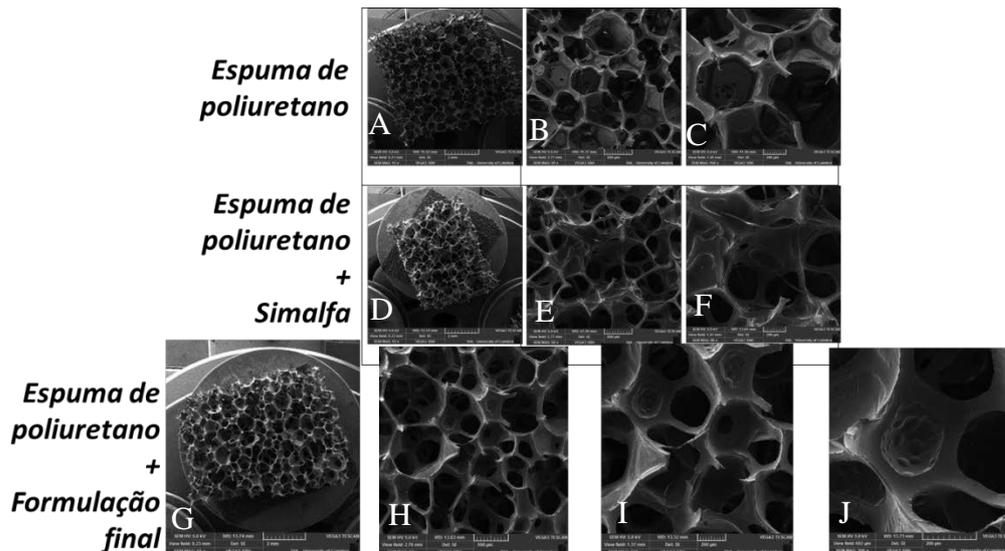


Figura 83 – Imagens obtidas por SEM da espuma de poliuretano (A, B e C), espuma com aplicação da Simalfa 315 OF(D, E e F) e espuma com aplicação da nossa formulação final -20% Dispercoll C84 + 5% Glicose + 5% Ludox SM30 (G, H, I e J) . As ampliações utilizadas são 15x (imagens A, D e G), 50x (imagens B, E e H) e 100x (imagens C , F e I e 200x (J)).

A observação das imagens de SEM permitem-nos concluir que a nossa formulação apresenta um preenchimento parcial dos poros, como é possível observar nas imagens de maiores ampliações. Comparativamente à formulação de partida, verificamos que a nossa formulação apresenta melhor adesão às cavidades porosas da espuma. Este preenchimento dos poros não é total, uma vez que a formulação estudada tem como objetivo a aplicação a pistola e por esse motivo deverá apresentar uma viscosidade baixa. No entanto, pensamos numa possível estratégia para controlar a viscosidade da formulação com o intuito de possibilitar a sua utilização através de outros métodos. Para tal, utilizamos dois métodos distintos, a incorporação de sais e de agentes espessantes.

3.11.1 Efeito da adição de Sais

A adição de sal aos sistemas micelares, como é o caso da emulsão de Policloropreno, origina alterações nas micelas que provocam alterações nas estruturas formadas. No caso do aumento da concentração de sais em soluções, as micelas esféricas assumem uma forma mais cilíndrica. Esta nova estrutura micelar apresenta alterações na viscosidade do sistema, uma vez que, ao passarem a

apresentar uma maior área de contacto, passam a ter um movimento mais restrito em soluções, aumentando, deste modo, a viscosidade do sistema. Se a adição de sal for muito elevada, ocorrerá uma quebra do sistema, evidenciada pela diminuição drástica da viscosidade até um ponto em que ocorre uma separação de fase. As alterações da concentração do eletrólito em solução são esquematizadas na figura 84 [80].

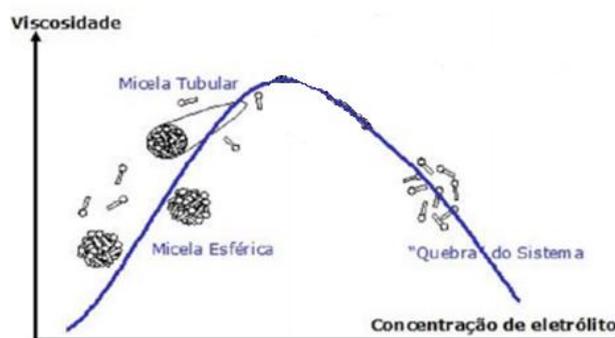


Figura 84 – Representação esquemática da viscosidade em função da concentração de eletrólito.

Como já foi descrito anteriormente, o policloropreno é comercializado em emulsão. Os tensoativos utilizados nesta emulsão são tensoativos iônicos, como, por exemplo, o lauril sulfato de sódio [81, 82]. Considerando o descrito na literatura relativamente a este tipo de emulsificação, o comportamento da mesma deverá ser fortemente alterado na presença de sais. A adição de íons monovalentes, como o cloreto de sódio, NaCl, ou divalentes, como por exemplo, o cloreto de magnésio, MgCl₂, vão alterar a micelização do polímero e, em alguns casos, promovem a precipitação do mesmo.

De modo a verificar o efeito dos sais monovalentes ou divalentes, adicionou-se diferentes percentagens de cloreto de sódio e de cloreto de magnésio à amostra final contendo 20% de Dispercoll C84, 5% de Glicose e 5% de nanopartículas de sílicas (Ludox SM30).

O efeito da adição de cloreto de sódio à amostra final origina as alterações na emulsificação do policloropreno visualmente observáveis na figura 85.



Figura 85 - Efeito da adição de sal na viscosidade da formulação final.

A adição de 5% e de 10% de sal à amostra final promove uma separação de fase, visualizada da figura 85. No entanto, pequenas quantidades de sal, como por exemplo, o caso da adição de 0,5% não originam qualquer alteração visível à amostra. A amostra à qual foi adicionado 1% de NaCl, apresenta um comportamento semelhante à da adição de 0,5%, mas, após algum tempo decorrido, a viscosidade da amostra altera-se, passando a existir uma separação de fase. Foram realizados testes reológicos à amostra final com adição de 0,5% de NaCl. Os resultados são apresentados na figura 86.

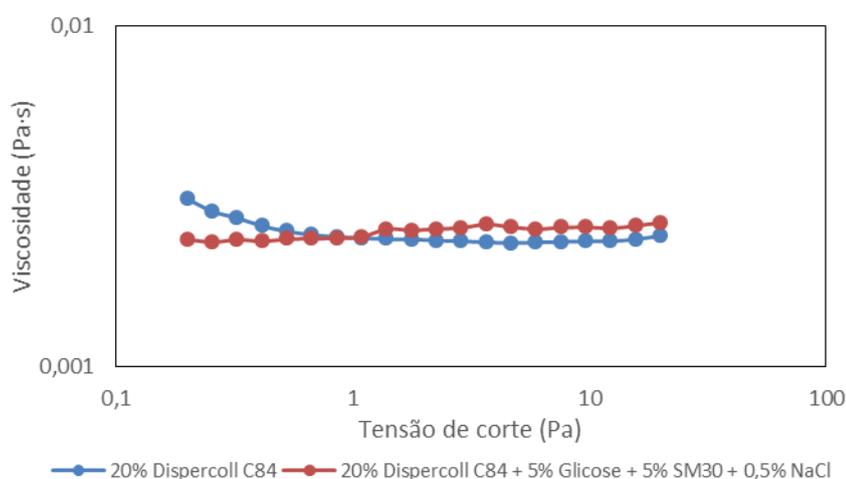


Figura 86 – Viscosidade em função da tensão de corte da formulação final com a adição de sal.

Da observação da figura 86 podemos concluir que a adição de um sal monovalente não promoveu alterações significativas na viscosidade em função da tensão de corte. No entanto a adição do sal monovalente vai aumentar a estabilidade térmica da amostra como se observada na figura 87.

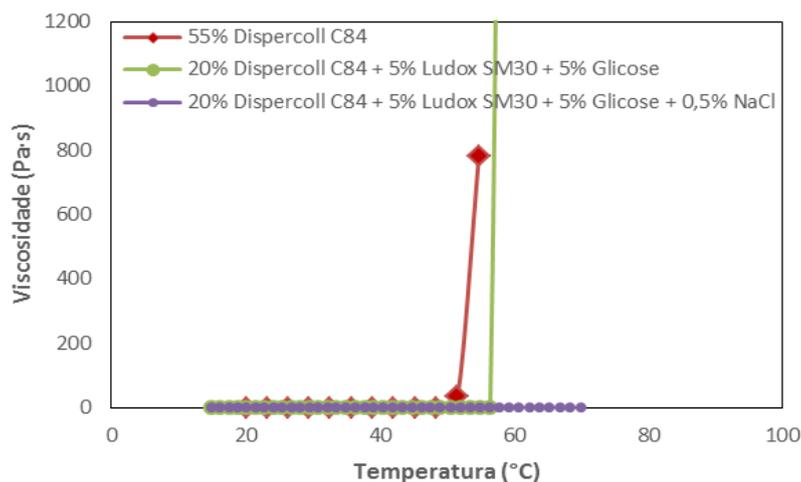


Figura 87- Viscosidade em função da temperatura da formulação final com a adição de sal.

Posteriormente, estudou-se o mesmo efeito com a adição de um sal divalente, o cloreto de magnésio. Como se observa na figura 88, pequenas adições de cloreto de magnésio à amostra final provocam a precipitação do polímero. Uma vez que todas as amostras apresentaram uma separação de fase, não foi possível efetuar testes reológicos.

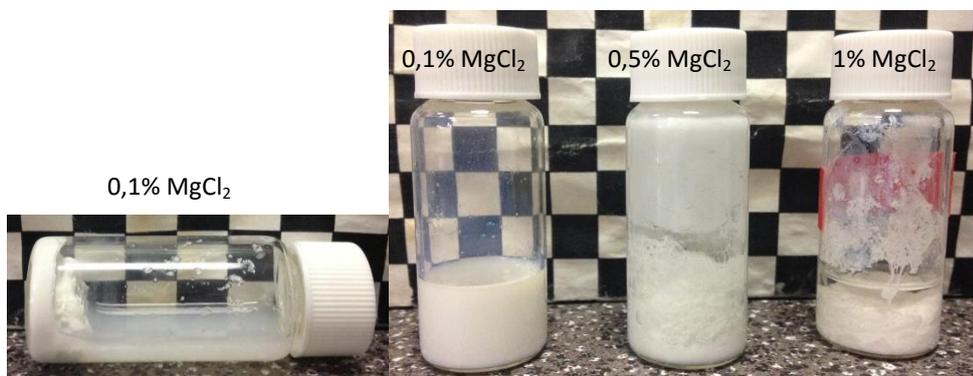


Figura 88 - Efeito da adição de sal divalente na viscosidade da formulação final

A adição de sais divalentes ou monovalentes, poderá alterar as estruturas das micelas previamente formadas, levando em casos extremos à precipitação do polímero. No caso do sal monovalente, quando adicionado em percentagens baixas, as cargas do mesmo devem neutralizar as cargas existentes em torno da micela. O aumento da viscosidade na amostra com 1% de NaCl poderá evidenciar a alteração das estruturas micelares existentes na formulação. No entanto, quando a concentração de íons em solução é muito elevada, deverá ocorrer uma destruição das micelas

formadas e posterior precipitação da amostra, como se verificou na adição de 5% e 10% de sal monovalente.

Ao observar o caso do sal divalente, verifica-se que o efeito das cargas em solução promove a precipitação do policloropreno mesmo em concentrações de sal baixas comparativamente ao sal monovalente. Uma vez que neste caso temos o dobro de cargas em solução, a cada adição de sal divalente, o efeito na destruição das micelas torna-se ainda mais evidente mesmo quando se adiciona apenas 0,1% de cloreto de magnésio à amostra final. Este efeito poderá ser um exemplo de salting-out, ou seja, ao adicionarmos uma pequena quantidade de sal à solução, ocorre a formação de um precipitado.

3.11.2 Efeito reológico de Agentes Espessantes

Com a finalidade de aumentar a viscosidade da formulação, estudou-se o efeito da adição de agentes espessantes. Os agentes espessantes utilizados foram o alginato de sódio e a goma xantana, ambos são polímeros naturais derivados da celulose – figura 89. Estes polímeros são solúveis em água e o seu pH em solução tem um caráter ácido.

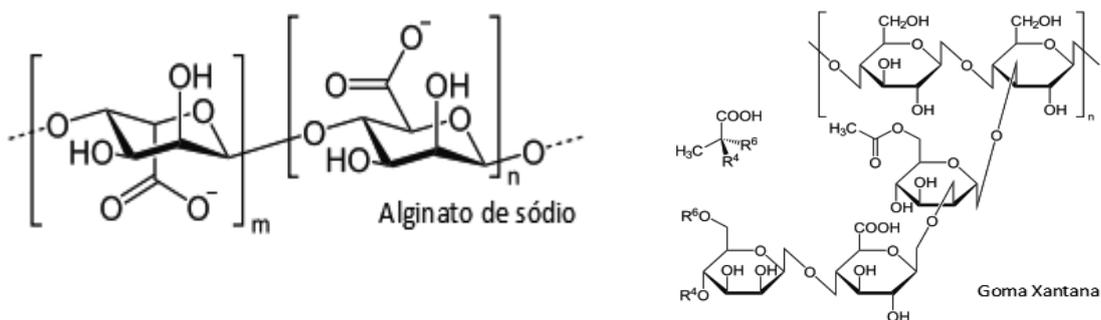


Figura 89 - Agentes espessantes utilizados.

Após a adição de 0,5% de alginato de sódio à formulação com apenas 20% de policloropreno, verificamos que ocorre uma separação de fase, como se observa na figura 90.

0,5% Alginato de sódio



20% Dispercoll C84
+
0,5% Alginato de Sódio

Figura 90 – Adição de alginato à formulação final. Observa-se uma separação de fase após centrifugação.

Uma vez que a adição de alginato de sódio não se mostrou promissora, estudou-se a incorporação de goma xantana na formulação. Previamente, foi avaliado o comportamento reológico deste agente espessante dissolvido em água. Posteriormente, estudou-se o comportamento reológico após a inclusão da goma xantana na formulação. Os resultados obtidos são apresentados na figura 91.

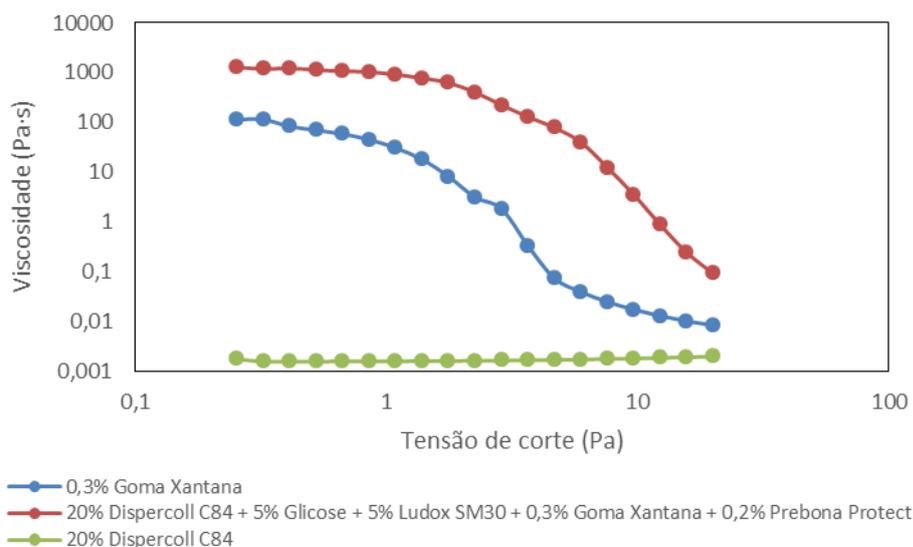


Figura 91 –Efeito da adição de goma xantana na viscosidade da formulação.

A adição da goma xantana como espessante promove um aumento abrupto de viscosidade como se observa na figura 91. No entanto, para tensões de corte mais elevadas, a viscosidade em ambas as amostras tende a aproximar-se da viscosidade apresentada pela amostra com apenas 20% de Dispercoll C84.

Além dos estudos reológicos, tentou-se caracterizar as amostras através de SEM, de modo a verificar de que forma o aumento de viscosidade pode alterar a morfologia da amostra.

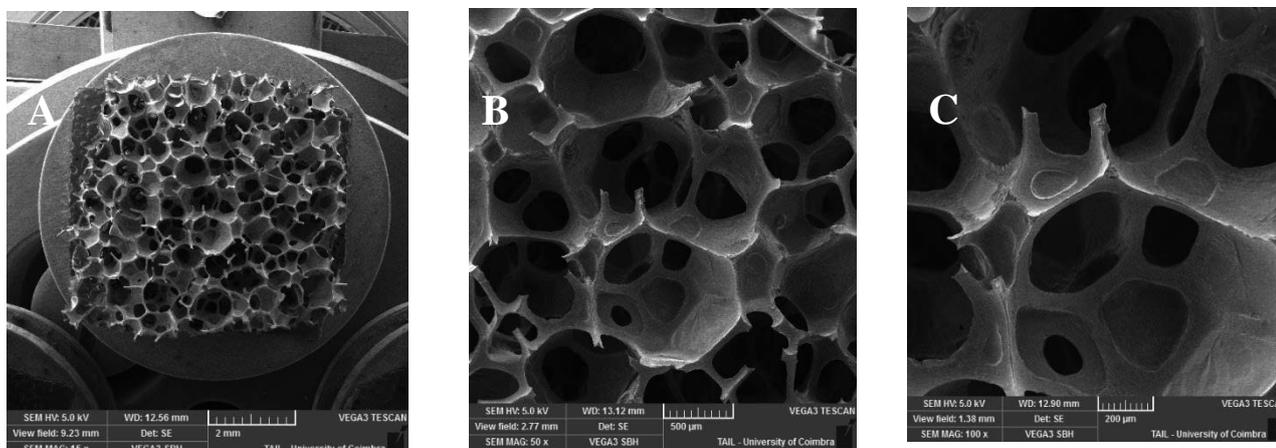


Figura 92 - Imagens obtidas por SEM da espuma de poliuretano com aplicação da formulação final com goma xantana (A, B e C). As ampliações utilizadas são 15x (imagens A), 50x (imagens B) e 100x (imagens C).

Ao observar as imagens referentes ao SEM, figura 92, verificamos que o aumento da viscosidade da amostra favorece a permanência do adesivo na superfície da espuma, e desta forma aumenta a área de contato interfacial entre o adesivo e o substrato. Neste caso, como pretendemos um adesivo para ser utilizado em superfícies porosas, a viscosidade demonstra ser um fator determinante na alteração da morfologia e posterior adesão do substrato ao adesivo, que se comprova através dos resultados dos testes de tração - tabela 26.

Tabela 26 – Testes de tração relativos à adesão e coesão dos adesivos mais promissores.

Amostra	5 minutos após colagem		24 horas após colagem
	Comportamento	Valor máximo de tensão (N)	Comportamento
20% Dispercoll C84	Falha adesiva	4,52	Rutura da espuma
20% Dispercoll C84 + 5% Glicose + 5% Ludox SM30	Falha adesiva	16,8	Rutura da espuma
20% Dispercoll C84+ 5% Glicose + 5% Ludox SM30 + 0,3% Goma Xantana	Falha adesiva	24,6	Rutura da espuma
Simalfa 315 OF	Falha adesiva	22,0	Rutura da espuma

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as propriedades coesivas do adesivo são mantidas após a adição dos aditivos em estudo, ocorrendo sempre a ruptura da espuma. As propriedades adesivas são aperfeiçoadas com a adição dos aditivos estudados.

3.11.3 Nanopartículas de Prata

Os iões de prata são descritos na literatura como agentes antimicrobianos. Recentemente, estes iões foram introduzidos em espumas de poliuretano e o seu efeito antimicrobiano resultante da sua libertação no meio foi avaliado. Deste modo, pensou-se em adicionar nanopartículas de prata à formulação adesiva final. A percentagem adicionada foi de 0,2% à formulação final. A adição de prata não mostrou influenciar a propriedades estudadas anteriormente, tendo sido adicionada apenas pelos efeitos antibacterianos já descritos na literatura. Futuramente, ensaios de microbiologia poderão ser úteis na otimização do efeito antimicrobiano deste aditivo.

Capítulo 4

4. Conclusão

Este projeto centrou-se no desenvolvimento de um adesivo de base aquosa, cujo polímero principal é uma emulsão de policloropreno. Numa perspetiva de futura comercialização, procedeu-se à avaliação dos adesivos já existentes no mercado e, seguidamente, avaliou-se a importância de cada componente da formulação nas propriedades da mesma.

Numa primeira análise, foi caracterizada uma amostra de um dos adesivos mais comercializados a nível nacional, Simalfa 315 OF, e comparada com o seu constituinte principal, o Dispercoll C84. As amostras foram caracterizadas com recurso a diversas técnicas, sendo que as principais diferenças foram verificadas em termos reológicos, onde a formulação Simalfa 315 OF apresentou uma viscosidade superior relativamente à do seu constituinte principal. Verificou-se ainda um aumento do tamanho de partícula, de estabilidade e de ângulo de contacto após a inclusão dos restantes aditivos deste adesivo. Nesse sentido, começou-se por avaliar isoladamente várias classes de aditivos. Este estudo visou o desenvolvimento de uma formulação com elevada capacidade adesiva/coesiva, elevada molhabilidade e estabilidade térmica acima dos 50°C.

Com o objetivo de aumentar a molhabilidade da formulação, estudou-se o efeito da introdução de um derivado da glicose, um segundo tensoativo, ao Dispercoll C84. A adição do tensoativo Hydropalat WE 3650 à formulação promoveu uma diminuição da viscosidade que pode dever-se à formação de diferentes estruturas micelares. A adição deste segundo tensoativo originou ainda uma diminuição do ângulo de contacto entre o adesivo e a espuma de poliuretano utilizada. Pode concluir-se então que um aumento da concentração de tensoativo em solução irá promover um aumento da molhabilidade do adesivo e, desta forma favorecer a sua aplicação.

Verificou-se ainda que uma redução da quantidade de Dispercoll C84 de 55% para 20% de teor de sólidos, não afetou as propriedades do adesivo, demonstrando ser suficiente para promover uma boa coesão entre o adesivo e o substrato. A redução do teor de sólidos foi depois colmatada através da inclusão de aditivos.

Para tal, estudou-se o efeito da introdução de vários aditivos a 20% de Dispercoll C84 capazes de provocar uma melhoria na sua adesão e conferir-lhe novas propriedades. Relativamente à

adição de álcoois, com o objetivo de analisar a sua funcionalidade como co-tensioativos, podemos concluir que, de um modo geral, a sua adição ao sistema origina um aumento da estabilidade da formulação e uma diminuição do ângulo de contacto entre o adesivo e a espuma de poliuretano. Podemos ainda concluir que, ao adicionarmos um solvente mais polar e com grupos capazes de estabelecer pontes de hidrogénio, favorece-se o contacto do adesivo com a espuma de poliuretano. Nesse mesmo sentido, ao aumentarmos a molhabilidade estamos a favorecer o espalhamento do adesivo no produto final.

A adição de aminas à formulação veio comprovar que a existência de locais onde é possível criar pontes de hidrogénio, favorece as propriedades finais do adesivo. Verificou-se que o aumento de grupos metilo na ureia originou um aumento do ângulo de contacto entre o adesivo e a espuma, diminuindo assim a possibilidade de interação entre o polímero e o substrato.

No que concerne aos estudos realizados com ácido carboxílico, provamos que a existência do grupo carboxílico favorecia a interação entre os dois materiais. Mas, no entanto, o estudo com as aminas demonstrou que a existência de grupos polares favorecia as propriedades coesivas do adesivo. Nesse sentido, a adição de uma molécula que possui ambos os grupos estudados, revelou ser bastante eficiente. Mas, quando foi adicionado um aminoácido de cadeia mais longa, a coco amido propil betaína, os efeitos não foram os esperados, podendo-se então concluir que o tamanho da cadeia carbonada influencia as propriedades adesivas do aditivo.

Os acrilatos são descritos como sendo polímeros adicionais reticulantes do policloropreno, tendo sido já utilizados em algumas formulações. Esta reticulação tem como objetivo uma melhoria da adesão entre o adesivo e a espuma de poliuretano. No entanto, a adição de um ácido poliacrílico de baixo peso molecular não se mostrou eficaz, ocorrendo uma separação de fase quando adicionadas quantidades iguais ou superiores a 5%.

Numa tentativa de substituir os poliacrilatos por reticulantes naturais, avaliou-se o efeito da adição de diferentes açúcares à formulação. Os açúcares, devido à sua estrutura molecular, promoveram um aumento da molhabilidade e um aumento das propriedades adesivas. Estes resultados foram obtidos quando foi utilizada a glicose e a sacarose, tendo sido posteriormente comprovados através dos resultados originados pelos testes de tração.

Outro tipo de aditivo adicionado para aperfeiçoar a adesão do Dispercoll C84 foram as nanopartículas de sílica. De acordo com os resultados reológicos obtidos, podemos concluir que a adição de nanopartículas de sílica provocam um aumento da viscosidade da amostra. Verificou-se ainda que, para tensões de corte superiores, a viscosidade da amostra tende a aumentar. A nível de

estabilidade coloidal é conclusivo que, a adição de nanopartículas de sílica originou um aumento da estabilidade da formulação, devido ao seu efeito anti-aglomerante. Por outro lado, as nanopartículas de sílica assumem um papel determinante na diminuição do ângulo de contacto e no aumento da força adesiva da formulação.

Após este estudo, podemos concluir que os mecanismos de adesão são favorecidos pela existência de grupos com capacidade de se ligar à espuma através do estabelecimento de pontes de hidrogénio. De todos os aditivos estudados, os açúcares revelaram-se como sendo uma novidade na promoção de adesão do policloropreno. Relativamente às propriedades coesivas, podemos concluir que 20% de Dispercoll C84 é suficiente para a coesão entre o adesivo e a espuma.

Com a intenção de aumentar a viscosidade das amostras e, conseqüentemente, obter-se um maior preenchimento dos poros da espuma e uma maior área de superfície adesiva, estudou-se o efeito de sais e de agentes espessantes. Dos resultados obtidos, podemos concluir que a adição de pequenas quantidades de sal monovalente, NaCl, permite-nos provocar alterações na estrutura micelar e, conseqüentemente, promover alterações na viscosidade da formulação. Em relação aos agentes espessantes estudados, a goma xantana em quantidades inferiores a 0,3%, revelou-se bastante promissora no aumento da viscosidade da formulação para espumas de poliuretano, provocando um maior preenchimento dos seus poros e, conseqüentemente, uma melhor adesão, como pode comprovar-se através da análise de SEM e dos testes de tração.

Finalmente, adicionaram-se nanopartículas de prata à formulação devido ao seu efeito antimicrobiano, que, no caso da indústria dos colchões, se traduz num fator muito importante.

Concluindo, a formulação final desenvolvida e otimizada para a amostra de espuma estudada apresentou um total de 30,5% de sólidos dos quais 20% pertencem ao Dispercoll C84, 5% à glicose, 5% à Ludox SM30, 0,3% à Goma Xantana e 0,2% à Prebona Protect (AG).

Bibliografia

1. Pizzi, A.e.M., K.L. , *Handbook of Adhesive Technology*. 2003: Marcel Dekker Inc.
2. Martin-Martinez, J.M., *Adhesion and Adhesives Laboratory* Vol. Chapter 13. 2009.
3. Ebnesajjad, S. and A.H. Landrock, *Chapter 4 - Classification of Adhesives and Compounds*, in *Adhesives Technology Handbook (Third Edition)*. 2015, William Andrew Publishing: Boston. p. 67-83.
4. Hartshorn, S.R., *Structural adhesives: chemistry and technology*. 2012: Springer Science & Business Media.
5. *Series Editor*, in *Handbook of Adhesives and Sealants*, C. Philippe, Editor. 2006, Elsevier Science Ltd. p. ii.
6. Paiva, R.M.M., *Composição e propriedades de produtos adesivos de base solvente*, in *Departamento de Química*. 2009, Universidade de Aveiro.
7. Pocius, A.V., *Adhesion and Adhesives Technology*, in *Adhesion and Adhesives Technology (Third Edition)*. 2012, Hanser. p. I-XVI.
8. Republica, A.d., *Decreto-Lei n.º 181/2006* 2006.
9. Republica, A.d., *Decreto-Lei n.º 98/2010*. 2010.
10. Republica, A.d., *Decreto-Lei n.º 127/2013*. 2013.
11. Republica, A.d., *Decreto-Lei n.º 242/2001*. 2001.
12. Republica, A.d., *Decreto-Lei n.º 220/2012*. 2012.
13. Europeu, P., *Regulamento (UE) N.º 1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho*. 2006.
14. Bayer, *Consumo de materias primas de adesivos sem solventes é o que mais cresce*. 2013: <http://www.quimica.com.br/pquimica/25923/adesivos-base-agua-ganha-espaco-mercado-de-calcados-e-madeiras/>.
15. Heuser, V.D., et al., *Comparison of genetic damage in brazilian footwear-workers exposed to solvent-based or water-based adhesive*. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2005. **583**(1): p. 85-94.
16. McMinn, B.W., *Solvent-based to Water-Based Adhesive Coated Substrate Retrofit - Comparative Analysis*. National Risk Management Research Laboratory, 1996. **Volume I**.
17. Packham, D.E., *Adhesive technology and sustainability*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2009. **29**(3): p. 248-252.
18. Almeida, C.S.G., *"Adesivos de Contacto" na CaetanoBus* in *Engenharia Metalúrgica e de Materiais*. 2009, Universidade do Porto.
19. Gerlach, D., *Polychloroprene-An Evergreen Product for the Formulation of Water Based Contact Adhesives*. *Advances in Adhesives & Sealants Technology*, Paper, 1994. **14**.
20. Simmler, E. and T. Simmler, *Sprayable dispersion and process for elastic adhesion of two substrate surfaces*. 2001, Google Patents.
21. Patel, V. and D.W. Wuerch, *Storage stable, fast-setting, aqueous contact adhesive comprising polychloroprene, amino acid, boric acid*. 2000, Google Patents.

22. Achten, D., et al., *Low-viscosity aqueous adhesive polymer dispersions*. 2015, Google Patents.
23. Emil Simmler-Bornhauser, B., Thomas Simmler-Caduff, HuntWangen, *Adhesive with Buffer system* 2013, Alfa Klebstoffe Ag, RafZ.
24. Lorenz, J., et al., *Method for introducing carbon dioxide*. 2013, Google Patents.
25. *Silicone elastomers/rubber - structure and properties*.
26. Czech, Z., *Crosslinking of pressure sensitive adhesive based on water-borne acrylate*. *Polymer international*, 2003. **52**(3): p. 347-357.
27. *Adhesion - Definition and concept - adhesion in adhesives & glues*.
28. *The Physics of Adhesives*.
29. Mahmood, H.M.P.N., *Investigations on the Adhesion of Polyurethane Foams on Thermoplastic Material Systems*. 2005, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
30. Silva, S.A.d., *Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas*, in *Departamento de Engenharia Química*. 2008, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
31. Jenkins, A.D., et al., *Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)*, in *Pure and Applied Chemistry*. 1996. p. 2287.
32. Teraoka, I., *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*. 2002, Brooklyn, New York: John Wiley & Sons Inc.
33. Daniels, C.A., *Polymers: structure and properties*. 1989: CRC Press.
34. Bajaj, P., M. Goyal, and R. Chavan, *Synthesis and rheology of methacrylic acid-ethyl acrylate crosslinked polymers*. *Polymer Gels and Networks*, 1995. **3**(2): p. 221-239.
35. Nitschke, M. and G.M. Pastore, *Biossurfactantes: propriedades e aplicações*. *Química Nova*, 2002. **25**(5): p. 772-776.
36. Patel, T., et al., *Structural characteristics of the aqueous mixed nonionic-cationic surfactants: Effect of chain length, head group and temperature*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. **333**(1): p. 145-149.
37. Holmberg, K., et al., *Introduction to Surfactants*, in *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2003, John Wiley & Sons, Ltd. p. 1-37.
38. Toneli, J., F.E.X. Murr, and K.J. Park, *Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos*. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, 2005. **7**(2): p. 181-204.
39. Jain, A., Y. Ran, and S.H. Yalkowsky, *Effect of pH-sodium lauryl sulfate combination on solubilization of PG-300995 (an anti-HIV agent): a technical note*. *AAPS PharmSciTech*, 2004. **5**(3): p. 65-67.
40. Penfold, J., R. Thomas, and D. Taylor, *Polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air-solution interface*. *Current opinion in colloid & interface science*, 2006. **11**(6): p. 337-344.
41. Purcell, I., et al., *Adsorption of sodium dodecyl sulfate at the surface of aqueous solutions of poly (vinylpyrrolidone) studied by neutron reflection*. *Langmuir*, 1998. **14**(7): p. 1637-1645.
42. *Polymer-surfactant mixtures and multilayer structures at interfaces*.
43. Anderson, C.D. and E.S. Daniels, *Emulsion polymerisation and latex applications*. Vol. 14. 2003: iSmithers Rapra Publishing.

44. Khan, A.U., N. Mahmood, and A.A. Bazmi, *Direct comparison between rotational and extrusion rheometers*. Materials Research, 2009. **12**: p. 477-481.
45. Barnes, H.A., J.F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, in *Rheology Series*, J.F.H. H.A. Barnes and K. Walters, Editors. 1989, Elsevier. p. v-vi.
46. Holmberg, K., et al., *An Introduction to the Rheology of Polymer and Surfactant Solutions*, in *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2003, John Wiley & Sons, Ltd. p. 317-335.
47. Silva, S.M.C., et al., *Aggregation and gelation in hydroxypropylmethyl cellulose aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **327**(2): p. 333-340.
48. Ltd, M.I., *Malvern Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes*, M.I. Ltd, Editor. 2013.
49. Instruments, M. *Dynamic Light Scattering : An Introduction in 30 Minutes*.
50. Kind, M., *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet* by D. Fennell Evans and Håkan Wennerström, Wiley-VCH, 1999, 2nd edition. ISBN 0-471-24247-0; £58.50, Hardback, 632 pp., more than 250 figures, several tables. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2000. **39**(6): p. 549.
51. *What is Surface Tension?* 2013 [cited 2015].
52. Alexandridis, P., *Amphiphilic copolymers and their applications*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 1996. **1**(4): p. 490-501.
53. Furlong, D.N., et al., *Wall effects in du Nouy ring tensiometry. Theory and experiment*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1983. **79**(8): p. 1701-1719.
54. Stacy, R., *Contact Angle Measurement Technique for Rough Surfaces*, in *Michigan Technological University 2009*, Michigan Technological University
55. Silverstein, R.M.B., G.C.; Morrill, T.C., *Spectrometric identification of organic compounds*. 1981: New York: John Wiley & Sons
56. Smith, A.L., *Applied infrared spectroscopy*. 1979: New York: John Wiley & Sons.
57. Donald L. Pavia, G.M.L., George S. Kriz, *Introduction to spectroscopy : a guide for students of organic chemistry*. 2nd ed. ed. 1996: Fort Worth : Harcourt Brace College Publishers.
58. Zhou, W., et al., *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy*. 2007: New York: Springer.
59. Willard, H., Merrit, L. Jr., Dean, J., *Análise Instrumental*. 2ª edição ed. 1979: Fundação Calouste Gulbenkian.
60. *ISU MatE453/MSE553 - Lab 10 - TGA*. 2016.
61. Charsley, E.L., Warrington, S.B., *Thermal Analysis - Techniques & Applications*. 1992: The Royal Society of Chemistry.
62. Silva, L.F.M.d., Dillard, D. A., Adams, R. D. , Blackman, R. e Bamber, R. , *Testing Adhesive Joints: Best Practices*. First Edition ed. 2012: Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
63. Silva, L.F.M.d., Öchsner, A. e Adams, R. D. , *Handbook of Adhesion Technology*. 2011: Verlag Berlin: Springer.
64. R. D. Adams, J.C.e.W.C.a.W., *Structural Adhesive Joints in Engineering*. 1997: Chapman & Hall.

65. Ward, I.M., *Mecanical Properties of Solid Polymers*. 1995: Wiley-Interscience.
66. Menard, K.P., *Dynamical Mechanical Analysis: a practical introduction*. 1999: CRC Press, Boca Raton.
67. AG, A.K. *SIMALFA 315 OF - Safety Data Sheet*. 2015.
68. BASF. *Acronal® S 600 - Safety Data Sheet*. 2015.
69. H. Warson, C.A.F., *Applications of Synthetic Resin Latices , Fundamental Chemistry of Latices & Applications in Adhesives*. 2001: John Wiley & Sons. 1667.
70. Marie Sabo, J.G., and Ira E. Rosenberg *Quantitation of anionic surfactants in aqueous systems via Fourier transform infrared spectroscopy*. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 1984. **35**: p. 207-220.
71. Baglioni, P. and L. Kevan, *Structural effects of alcohol addition to sodium dodecyl sulfate micelles studied by electron spin-echo modulation of 5-doxylstearic acid spin probe*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987. **91**(6): p. 1516-1518.
72. Zana, R., et al., *Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981. **80**(1): p. 208-223.
73. Vishnuvarthanan, M. and N. Rajeswari, *Additives for enhancing the drying properties of adhesives for corrugated boards*. *Alexandria Engineering Journal*, 2013. **52**(1): p. 137-140.
74. Dunky, M., *Urea–formaldehyde (UF) adhesive resins for wood*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1998. **18**(2): p. 95-107.
75. Chung, Y.-C., et al., *Glucose cross-linking of polyurethane copolymer and its impact on the elevation of mechanical properties and shape memory effect*. *Fibers and Polymers*, 2010. **11**(7): p. 952-959.
76. Kinloch, A., *Adhesion and adhesives: science and technology*. 2012: Springer Science & Business Media.
77. Ralheta, C.V., *Novas dispersões aquosas com morfologia controlada para revestimentos*, in *Departamento de Química*. 2014, Universidade de Aveiro.
78. Athinarayanan, J., et al., *Presence of nanosilica (E551) in commercial food products: TNF-mediated oxidative stress and altered cell cycle progression in human lung fibroblast cells*. *Cell Biol Toxicol*, 2014. **30**(2): p. 89-100.
79. Fruijtier-Pölloth, C., *The toxicological mode of action and the safety of synthetic amorphous silica—A nanostructured material*. *Toxicology*, 2012. **294**(2–3): p. 61-79.
80. Sammalkorpi, M., M. Karttunen, and M. Haataja, *Ionic Surfactant Aggregates in Saline Solutions: Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) in the Presence of Excess Sodium Chloride (NaCl) or Calcium Chloride (CaCl₂)*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009. **113**(17): p. 5863-5870.
81. Rharbi, Y., L. Chen, and M.A. Winnik, *Exchange mechanisms for sodium dodecyl sulfate micelles: high salt concentration*. *J Am Chem Soc*, 2004. **126**(19): p. 6025-34.
82. Rharbi, Y. and M.A. Winnik, *Salt effects on solute exchange in sodium dodecyl sulfate micelles*. *J Am Chem Soc*, 2002. **124**(10): p. 2082-3.