



# **REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS COM PROPRIEDADES DECORATIVAS E FUNCIONAIS**

**RITA CATARINA PEIXOTO DE MOURA**  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ÁREA CIENTÍFICA

# Revestimentos Poliméricos com Propriedades Decorativas e Funcionais

Rita Catarina Peixoto de Moura

Dissertação realizada no âmbito do curso de Mestrado Integrado  
em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**Orientador na FEUP:** Professora Doutora Filomena Viana

**Orientador na empresa:** Engenheira Sofia Silva

21 de outubro de 2016

<i>CANDIDATO</i>	<i>Rita Catarina Peixoto de Moura</i>	<i>Código</i>	<i>201105618</i>
<i>TÍTULO</i>	<i>Revestimentos Poliméricos com Propriedades Decorativas e Funcionais</i>		
<i>DATA</i>	<i>28 de setembro de 2016</i>		
<i>LOCAL</i>	<i>Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Sala F 106- 11:00 h</i>		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente Ascensão Silva Lopes</i>	<i>DEMM/FEUP</i>	
	<i>Arguente Ana Vera Machado</i>	<i>DEP/UM</i>	
	<i>Orientador Filomena Viana</i>	<i>DEMM/FEUP</i>	

---

## Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela força e coragem durante esta longa jornada.

Agradeço às pessoas mais importantes da minha vida, os meus pais, pelo amor incondicional e por todos os sacrifícios feitos ao longo destes cinco anos, e porque sei que tudo o que sou hoje lhe devo a eles.

Um especial agradecimento à Professora Doutora Filomena Viana, minha orientadora no presente trabalho de dissertação, por toda a paciência, disponibilidade, encorajamento e dedicação ao longo deste projeto.

Ao CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, e a todos que nele trabalham, por me terem proporcionado a realização da dissertação em ambiente empresarial, reunindo todas as condições necessárias.

À minha supervisora, Engenheira Sofia Silva, pela orientação, disponibilidade, paciência e por todas as sugestões feitas para este trabalho.

Sou uma sortuda e “tenho” duas famílias, como tal Nela, Gusto, Marcelo, Miguel e claro, e à minha “irmã” mais nova Martina Cunha, o meu mais sentido obrigada.

Às minhas melhores amigas, Raquel Xavier, Alice Tomás e Márcia Pinto, deixo o meu mais sincero agradecimento, por todo o companheirismo, paciência, incentivo, por acreditarem sempre em mim e por me terem proporcionado os melhores momentos de diversão juntas. Não podia faltar um agradecimento ao Diogo Moreira, pela sua amizade e por todas as fotocópias que gentilmente tirou e tornaram este trabalho de dissertação ainda melhor.

Ao João Rocha e ao Vítor Damas, que foram os meus pilares durante estes cinco anos de faculdade, obrigada por todo apoio, companheirismo, amizade e paciência, sei que nem sempre foi fácil. Sem vocês não teria sido a mesma coisa.

Às meninas que partilharam comigo o estágio no CeNTI, Ana Rita Freitas, Filipa Cruz, Liliana Pais, Lorena Coelho, Sandrina Gonçalves e Susana Pereira, por tornarem este estágio o melhor que alguma vez podia ter feito, levo a vossa amizade para a vida.

E a toda a restante família e amigos, o meu mais sincero OBRIGADA.

---

## Resumo

Atualmente existe uma variedade de aplicações nos mais diversos setores de atividade econômica, de materiais que tem a capacidade de alterar a sua cor, ou emitir radiação, quando excitado por uma fonte de energia. Uma vez que os materiais poliméricos se destacam por todo o seu potencial, fabrico fácil e de baixo custo, torna se deveras interessante estudar misturas de polímeros com estes materiais para produzir revestimentos com funcionalidades fotoluminescentes.

O objetivo desta dissertação consistiu no desenvolvimento de revestimentos poliméricos que pudessem ser produzidos em substratos rígidos, como a cortiça, cerâmica e MDF, e substratos flexíveis, como é o caso dos têxteis.

No decorrer deste trabalho testaram-se várias misturas de PP e EVA e aditivos fosforescentes, fluorescente e anti-contrafação. Numa primeira fase foram produzidas compostos poliméricos destas misturas por extrusão, seguidamente, foram efetuados revestimentos com recurso à tecnologia extrusão por fusão. A última etapa consistiu no processamento de fibras com a geometria bainha-núcleo por fiação por fusão.

Neste trabalho foram produzidos revestimentos poliméricos fosforescentes, fluorescente e anti-contrafação, em substratos 100% algodão, cortiça, MDF, cerâmica. ara os substratos rígidos foi necessária a utilização de um adesivo para garantir a adesão do revestimento ao substrato. Foram também produzidas fibras com as mesmas funcionalidades cromáticas.

Os efeitos fosforescentes, fluorescentes e anti-contrafação são visíveis em matriz polimérica para percentagens de aditivação entre 1% e 2,5% em peso.

A duração do efeito cromático dos revestimentos aumenta com o tempo de exposição à fonte de energia, até a um ponto de saturação, tal como no caso dos pigmentos isolados. Já a intensidade de radiação emitida depende apenas da frequência da radiação incidente.

**Palavras-chave (Tema):** Fotoluminescência; Fosforescência; Fluorescência; Anti-Contrafação; *Extrusão por Fusão*, Extrusão, Polímeros, *Fiação por Fusão*, Revestimentos Funcionais.

---

## Abstract

Currently, there is a variety of applications in various sectors of economy for materials with the ability to change colour or emit light when excited by an external energy source. Since polymeric materials have been recently highlighted due of its potential, easy and low cost manufacture, it becomes very interesting to study polymer blends capable to produce coatings with chromatic features.

The aim of this work focus on the development of polymeric coatings with decorative and functional properties capable of being produced on dissimilar substrates, rigid substrates, namely cork, ceramics and MDF, and also flexible substrates, such as textiles.

In the course of this study, various blends of polymers and phosphorescent, fluorescent and anti-counterfeiting additives were produced. Initially, the mixtures were extruded in the form of pellets. These feedstocks were applied as coatings, on cork, MDF, ceramic and textile substrates using the hotmelt technology. These mixtures were also used to produce fibres with a sheath-core geometry, using the melt spinning technology.

In this work, polymer coatings with phosphorescent, fluorescent and anti-counterfeiting effects were produced, in substrates 100 % cotton, cork, MDF, ceramic. For the rigid substrates it was necessary to use an adhesion promoter. Fibres with the same with the same effects were also produced.

The phosphorescent, fluorescent anti-counterfeit and effects are visible in the polymeric matrix additive to percentages between 1% and 2.5% by weight.

In the coatings, the light emission period increases with the time of exposure to the energy source until a saturation point. The intensity of the emitted light depends only on the frequency of the incident radiation.

**Keywords:** Photoluminescence; Phosphorescence; Fluorescence; Anti-Counterfeiting; Hot Melt, Extrusion, Polymers, Melt Spinning, Functional Coatings.

---

# Índice

Notação e Glossário .....	iv
Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas.....	vii
<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2 Organização da Tese ou Abordagem .....	2
<b>2 Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>4</b>
2.1 Luminescência .....	5
2.2 Fotoluminescência .....	6
2.3 Anti-Contrafação .....	8
2.4 Outros Fenómenos .....	9
2.4.1 Termotropismo .....	10
2.4.2 Termocromismo .....	10
2.4.3 Fotocromismo.....	10
2.4.4 Piezocromismo.....	10
2.5 Revestimentos fotoluminescentes .....	11
<b>3 Materiais e Métodos .....</b>	<b>12</b>
3.1 Materiais .....	12
3.1.1 Nomenclatura das Amostras.....	12
3.1.2 Materiais.....	12
3.2 Métodos de Produção .....	15
3.2.1 Extrusão .....	15
3.2.2 Extrusão por Fusão.....	16
3.2.3 <i>Fiação por Fusão</i> .....	18
3.3 Métodos de Caracterização .....	20
3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	20

3.3.2	Índice de Fluidez (MFI) .....	21
3.3.3	Espectroscopia UV-VIS-NIR .....	22
3.3.4	Teste do Chuveiro.....	23
3.3.5	Ângulos de Contato .....	23
3.3.6	Comportamento a Fogo .....	24
3.3.7	Ensaio de Envelhecimento.....	25
3.3.8	Ensaio de Tração .....	26
3.3.9	Microscopia Ótica .....	27
3.3.10	Ensaio de Adesão .....	27
3.3.11	Ensaio Funcionais.....	28
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1</b>	<b>Caraterização Prévia dos Polímeros e Pigmentos .....</b>	<b>32</b>
4.1.1	TGA .....	32
4.1.2	MFI .....	34
<b>4.2</b>	<b>Estudo das composições e revestimentos .....</b>	<b>34</b>
4.2.1	TGA .....	35
4.2.2	MFI .....	39
4.2.3	UV-VIS-NIR.....	40
4.2.4	Ângulos de Contato .....	41
4.2.5	Teste do Chuveiro.....	42
4.2.6	Comportamento ao Fogo.....	43
4.2.7	Teste de Adesão.....	44
4.2.8	Ensaio de Envelhecimento.....	45
<b>4.3</b>	<b>Estudo das Fibras Produzidas por <i>Fiação por Fusão</i> .....</b>	<b>46</b>
4.3.1	Microscopia ótica.....	46
4.3.2	Ensaio de Tração .....	48
<b>4.4</b>	<b>Ensaio Funcionais .....</b>	<b>49</b>
4.4.1	Luminância .....	49
4.4.2	Ensaio Visuais.....	53
4.4.3	Simulação 3D.....	54



<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>55</b>
5.1	<b>Limitações e Trabalho Futuro .....</b>	<b>55</b>
	<b>Referências.....</b>	<b>56</b>
	<b>Anexos .....</b>	<b>60</b>
	Anexo A - Nomenclatura das Amostras .....	60
	Anexo B - Resultados Ensaio TGA .....	61
	Anexo C - Resultados Teste do chuveiro. ....	63
	Anexo D - Resultados comportamento ao fogo. ....	64
	Anexo E - Resultados Ensaio de Adesão .....	65
	Anexo F - Resultados Ensaio de Envelhecimento .....	66
	Anexo G - Resultados dos Ensaio de Luminância .....	68
	Anexo H - Resultados Ensaio Visuais .....	70

## Notação e Glossário

T	Temperatura (°C)
V	Volume
t	Tempo (s)
M	Massa (g)
F	Força (N)
t	Título Fibra (dTex)
L	Luminância (cd/m <sup>2</sup> )
K	Tenacidade (cN/dTex)
A	Alongamento (%)

### *Lista de Siglas*

PA	Poliamida
PP	Polipropileno
PET	Polietilenotereftalato
EVA	Etileno Acetato de Vinilo
PU -EVA	Etileno Acetado de Vinilo Modificado com Poliuretano
PP	Polipropileno
PP + EX	Polipropileno + Exact
FOSF 1	Aditivo Fosforescente 1
Anti	Aditivo Anti-contrafação
FOSF 2	Aditivo Fosforescene 2
FLUO 1	Aditivo Fluorescente
gr	Composto Polimérico
rv	Revestimento
fib	Fibra
cc	Cortiça Castanha
cm	Cortiça Madeira
cer	Cerâmica
MDF	Medium Density Fiberboard

# Índice de Figuras

<i>Figura 1: Esquema ilustrativo dos diferentes tipos de luminescência.</i>	5
<i>Figura 2: Exemplos de algumas aplicações de materiais fotoluminescentes em sistemas de segurança, no caso, escadas de emergência [7].</i>	7
<i>Figura 3: Intensidade da luz emitida em função do tempo, para a fosforescência e fluorescência [11].</i>	7
<i>Figura 4: Diagrama simplificado de Perrin Jablonski mostrando a diferença entre a fluorescência e fosforescência [8]</i>	8
<i>Figura 5: Imagem da luz emitida pelo aditivo anti-contrafação.</i>	9
<i>Figura 6: Esquema ilustrativo, do sistema de referenciação das amostras.</i>	12
<i>Figura 7: Materiais utilizados durante a realização do trabalho prático.</i>	13
<i>Figura 8: Fibra produzida por fiação por fusão, com geometria bainha-núcleo. O núcleo é composto por PP, 70% da fibra, e a parte externa (a preto na imagem), é composta por 30% de PET.</i>	14
<i>Figura 9: Esquema ilustrativo de uma linha de extrusão [27].</i>	15
<i>Figura 10: Esquema ilustrativo de uma unidade de Fiação por Fusão [32]</i>	19
<i>Figura 11: Esquema ilustrativo dos fenômenos da luz [41].</i>	22
<i>Figura 12: Esquema ilustrativo de um ensaio de adesão.</i>	28
<i>Figura 13: Sobreposição das curvas termogravimétricas dos quatro polímeros base utilizados na realização deste trabalho, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min.</i>	32
<i>Figura 14: Sobreposição dos termogramas obtidos para os pigmentos selecionados no presente trabalho, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min.</i>	33
<i>Figura 15: Sobreposição das curvas termogravimétricas dos compostos poliméricos produzidos por extrusão, do polímero base e do aditivo utilizado, em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 900 °C, a 20 °C/min.</i>	35
<i>Figura 16: Sobreposição das curvas termogravimétricas dos revestimentos produzidos por Extrusão por Fusão flexíveis, do polímero base e do aditivo adicionado, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min.</i>	37
<i>Figura 17: Sobreposição das curvas termogravimétricas dos revestimentos produzidos por Extrusão por Fusão em substrato rígidos, do polímero base e do aditivo adicionado, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min.</i>	38
<i>Figura 18: Curva de refletância dos revestimentos produzidos em substratos têxtil, desde a gama dos 280 nm até 2500 nm. Valores de refletância total, e da refletância nas diferentes zonas do espectro, para as amostras de substrato têxtil.</i>	41
<i>Figura 19: Resultados da medição dos ângulos de contato dos revestimentos em substrato têxtil, usando água como solvente.</i>	42
<i>Figura 20: Resultados teste do chuveiro.</i>	43
<i>Figura 21: Resultados dos ensaios de comportamento ao fogo.</i>	44
<i>Figura 22: Imagem obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostra com EVA como polímero base e FLU01 com aditivo adicionado, ao substrato de MDF.</i>	45

<i>Figura 23: Imagens obtidas por microscopia ótica, das fibras produzidas por Fiação por Fusão, contendo PP no núcleo e PP+FOSF1 na camada externa.</i>	46
<i>Figura 24: Imagens obtidas por microscopia ótica, das fibras produzidas contendo PP no núcleo, e na camada externa o masterbatch anti-contrafação, tendo no momento da captação da imagem, a incidir sobre elas a fonte de energia adequada.</i>	47
<i>Figura 25: Tenacidade e alongamento máximo, das fibras produzidas por Fiação por Fusão.</i>	48
<i>Figura 26: Luminância em função do tempo, obtido através do Método 1.</i>	50
<i>Figura 27: Luminância em função do tempo, obtido através do Método 2.</i>	51
<i>Figura 28: Luminância em função do tempo obtidos através do Método 1 e 2.</i>	52
<i>Figura 29: Diminuição da intensidade de luz emitida em função do tempo, pela amostra EVA_2,5%FOSF2, após 5 min de exposição à fonte de radiação.</i>	53
<i>Figura 30: Imagens fotorrealistas, que ilustram uma aplicação pratica dos revestimentos produzidos ao longo deste trabalho.</i>	54
<i>Figura 31: Tabela retirada da norma AATCC 22-2010, com as imagens padrão, utilizadas durante o teste do chuveiro.</i>	63
<i>Figura 32: Esquema representativo do ensaio de comportamento ao fogo.</i>	64
<i>Figura 33: Tabela retirada da norma ASTM D 3359 – 97, com as imagens padrão, utilizadas durante o ensaio de adesão.</i>	65
<i>Figura 34: Imagens obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostras com EVA e como polímero base e incorporado o aditivo FLUO1 (à direita) e FOSF 2 (à esquerda) nos substratos de cerâmica.</i>	66
<i>Figura 35: Imagens obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostras com EVA e como polímero base e incorporado o aditivo FLUO1 (à direita) e FOSF 2 (à esquerda) nos substratos MDF.</i>	66
<i>Figura 36: Imagens obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostras com EVA e como polímero base e incorporado o aditivo FLUO1 (à direita) e FOSF 2 (à esquerda) nos substratos de cortiça madeira.</i>	66
<i>Figura 37: Imagens obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostras com EVA e como polímero base e incorporado o aditivo FLUO1 (à direita) e FOSF 2 (à esquerda) nos substratos de cortiça castanha.</i>	67
<i>Figura 38: Imagens obtidas após, 5 minutos de tempo de exposição à fonte de radiação, para a amostra PP_20%FOSF1_fib.</i>	70
<i>Figura 39: Imagens obtidas após, 5 minutos de tempo de exposição à fonte de radiação, para a amostra PP_5%FOSF1_gr.</i>	71
<i>Figura 40: Imagens obtidas após 5 minutos de tempo exposição à fonte de radiação, para a amostra PP+EX_2,5%FOSF1_rv.</i>	71

# Índice de Tabelas

<i>Tabela 1: Fenômenos de alteração de cor e as suas aplicações.</i>	4
<i>Tabela 2: Condições de processamento de extrusão para produção de composto polimérico.</i>	16
<i>Tabela 3: Condições de processamento de Extrusão por Fusão, para produção de revestimentos em substratos flexíveis.</i>	17
<i>Tabela 4: Condições de processamento de Extrusão por Fusão, para produção de revestimentos em substratos rígidos.</i>	18
<i>Tabela 5: Composição das fibras produzidas por Fiação por Fusão.</i>	19
<i>Tabela 6: Condições de processamento das fibras produzidas por Fiação por Fusão.</i>	19
<i>Tabela 7: Parâmetro utilizados durante os ensaios de MFI.</i>	21
<i>Tabela 8: Resultados dos ensaios MFI.</i>	34
<i>Tabela 9: Resultados dos ensaios de MFI realizados aos compostos produzidos acompanhados do valor de MFI referência, o do polímero base.</i>	39
<i>Tabela 10: Resultados do ensaio de luminância, realizado de acordo com o Método 1, na amostra PP+EX_2,5%FOSF1_rv.</i>	50
<i>Tabela 12: Nomenclatura das Amostras utilizados no decorrer do trabalho prático.</i>	60
<i>Tabela 13: Resultados dos ensaios de degradação aos polímeros base utilizados, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min.</i>	61
<i>Tabela 14: Resultados dos ensaios de degradação aos pigmentos utilizados no presente trabalho, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min.</i>	61
<i>Tabela 15: Resultados dos ensaios de degradação térmica aos composto polimérico produzidos com o FOSF 1, em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 900 °C, a 20 °C/min.</i>	61
<i>Tabela 16: Resultados dos ensaios de degradação térmica aos revestimentos produzidos por Extrusão por Fusão flexíveis, em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 900 °C, a 20 °C/min.</i>	62
<i>Tabela 17: Resultados dos ensaios de degradação térmica efetuados aos revestimentos produzidos por Extrusão por Fusão rígidos, em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 900 °C, a 20 °C/min.</i>	62
<i>Tabela 18: Resultados dos ensaios de comportamento ao fogo.</i>	64
<i>Tabela 19: Resultados dos ensaios de adesão.</i>	65
<i>Tabela 20: Resultados do ensaio de luminância, realizado de acordo com o Método 1, na amostra PP_5%FOSF1_gr.</i>	68
<i>Tabela 21: Resultado do ensaio de luminância, realizado de acordo com o Método 1, na amostra PP_20%FOSF1_fib.</i>	68
<i>Tabela 22: Resultados do ensaio de luminância, realizado de acordo com o Método 1, na amostra PP_2,5%FOSF2_rv.</i>	69

# 1 Introdução

Atualmente existe uma diversidade de pigmentos cromáticos e luminescentes que podem ser usados para transmitir informação, ou como dispositivos de segurança, uma vez que através a alteração de cor ou a emissão de luz são facilmente perceptíveis. A produção de revestimentos poliméricos com estes pigmentos confere ao substrato propriedades adicionais, que os tornam interessantes do ponto de vista económico, ecológico e funcional, permitindo assim as mais diversas aplicações, desde peças de vestuário a pavimentos de habitações.

Qualquer alteração na cor de um objeto, quer seja do branco ao preto, ou pela emissão de luz, é facilmente detetado pelo olho humano ou usando instrumentos simples. Tal alteração de cor fornece sinais visuais muito importantes que podem ser usados para transmitir informação útil para um observador [1].

Nestes materiais, um estímulo externo, despoleta processos químicos ou físicos, que provocam a mudança de cor ou a limitação da transmissão de luz. Esta mudança reversível suscita grande interesse, uma vez que possibilita um alargado leque de aplicações. Consequentemente, a investigação nesta área tem sido intensa.

Infelizmente, nem todos os materiais possuem tais propriedades e, como tal, surge a necessidade da aplicação de revestimentos funcionais. Estes revestimentos conferem ao substrato propriedades adicionais, para além das suas características estéticas e decorativas. A funcionalização dos substratos através da aplicação de um revestimento pode ser realizada por técnicas tais como, revestimentos por rolo e extrusão por fusão, entre outras.

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Este trabalho surge no seguimento de uma proposta de projeto de Dissertação do CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, com o objetivo de desenvolver revestimentos poliméricos e compósitos com propriedades decorativas e funcionais. Assim, este trabalho centrou-se na produção de revestimentos poliméricos com propriedades fotoluminescentes, fosforescentes, fluorescentes e de anti-contrafação. Assim, esta classe de fenómenos pode ser utilizada

numa larga gama de aplicações acrescentando valor e funcionalidade aos mais diversos substratos funcionais, como é o caso da cortiça, cerâmica e dos têxteis.

O Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes (CeNTI) situa-se em Vila Nova de Famalicão, Portugal. O seu principal papel é impulsionar o desenvolvimento de novos materiais a fim de contribuir para um produto ou inovação através de todas as fases necessárias ao seu desenvolvimento. Foi fundado por várias instituições como: CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário), UM (Universidade do Minho), UP (Universidade do Porto), UA (Universidade de Aveiro) e CTIC (Centro Tecnológico para a Indústria do Couro).

O CeNTI é composto por um grupo multidisciplinar que inclui técnicos e investigadores de várias áreas como: física, química, engenharia de materiais/biológica/química/eletrónica e design. Visa a pesquisa e desenvolvimento à escala mundial, baseando-se no desenvolvimento de novos materiais tais como: fibras multicomponentes, materiais e dispositivos inteligentes, revestimentos multifuncionais, eletrónica orgânica e sistemas integrados.

## **1.2 Organização da Tese ou Abordagem**

Na primeira fase deste trabalho foi feita a identificação, seleção e caracterização dos pigmentos e matérias-primas a utilizar. Para tal, foi efetuado um levantamento dos diferentes pigmentos, foto e termocrómicos, termotrópicos e piezocrómicos. Uma vez que não foi possível obter estes pigmentos junto dos fornecedores durante o período de desenvolvimento desta dissertação de mestrado, tornou-se necessário recorrer a alternativas. Assim, foram selecionados outros pigmentos com um efeito semelhante. Os pigmentos selecionados foram os seguintes: fotoluminescentes, fosforescentes, fluorescentes e anti-contrafação. Estes pigmentos são passíveis de serem incorporados em matrizes poliméricas através de tecnologias de extrusão. Posteriormente, realizou-se também uma pesquisa para a produção de fibras têxteis. Apesar da produção de fibras não ter sido contemplada nos objetivos desta dissertação de mestrado, a sua adição ao trabalho revelou-se interessante uma vez que poderia resultar em aplicações de valor acrescentado assim como gerar conhecimento para esta tecnologia de processamento de materiais. Os materiais selecionados foram submetidos a ensaios de caracterização térmica e reológica. Estes ensaios permitiram prever se estes compostos apresentam um comportamento

adequado ao processo de extrusão. Os ensaios de caracterização térmica permitiram definir o perfil de degradação das amostras e determinar a gama de temperaturas às quais é possível trabalhar sem que haja degradação.

A segunda fase deste trabalho consistiu, na produção de compostos através da tecnologia de extrusão e, em seguida, na produção de revestimentos, recorrendo à tecnologia *Extrusão por Fusão*. Foram utilizados substratos flexíveis - têxtil (100% algodão) assim como substratos rígidos - cortiça, cerâmica e MDF, com a incorporação de diferentes aditivos. Ainda nesta fase, foram produzidas fibras têxteis por *fiação por fusão*.

Na terceira e última fase deste trabalho, foi efetuada toda a caracterização dos revestimentos e fibras produzidas. Foram também realizados alguns testes que permitiram compreender melhor o comportamento dos materiais em serviço.



## 2 Contexto e Estado da Arte

A mudança de cor é comum em algumas classes de materiais, como é o caso de materiais cromáticos e luminescentes.

Os fenômenos de mudança de cor são classificados de acordo com o estímulo que provoca a mudança. Por exemplo, o fotocromismo é o fenômeno de mudança de cor, normalmente de incolor para cor, provocada normalmente por exposição a radiação UV. A Tabela 1 apresenta este e outros fenômenos de mudança de cor, bem como o estímulo que os provoca e as suas principais aplicações [1].

*Tabela 1: Fenômenos de alteração de cor e as suas aplicações.*

Fenômeno	Estímulo	Aplicações
Fluorescência	Luz	Dispositivos de segurança, utilizados no caso de falhas de energia.
Fosforescência	Luz	Dispositivo de segurança, brinquedos, vestuário.
Anti-contrafação	Luz/Vibração	Proteção da marca, contra a cópia de produtos.
Fotocromismo	Luz	Lentes oftálmicas, impressão de segurança, cosméticos, armazenamento de dados óticos, memórias e interruptores, sensores
Termocromismo	Calor	Pigmentos termocrômicos, indicadores de temperatura e termômetros, segurança e impressão
Piezocromismo	Pressão	Sensores de pressão

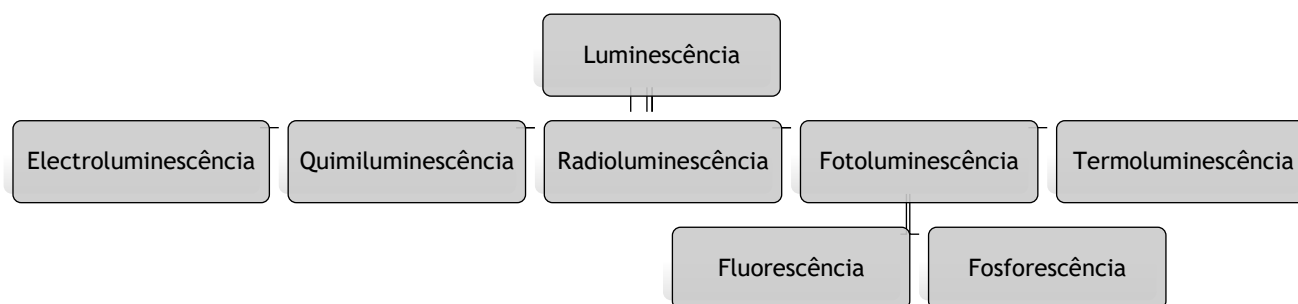
É notório que esta alteração de cor dos materiais encontra, atualmente, uma grande variedade de aplicações. Na área de saúde, como é o caso das pulseiras inteligentes desenvolvidas por investigadores portugueses. Estas pulseiras são constituídas por dois polímeros base e aditivos que tornam o sistema sensível à temperatura e indicam automaticamente que a temperatura corporal do bebé está elevada (a mudança de cor ocorre a 38 ° C) [2]. As aplicações de materiais refletoras na indústria têxtil, largamente utilizados no dia-a-dia em coletes, em roupa de desporto e em equipamentos de segurança, assim como a aplicação em sinais luminosos de segurança, que fornecem sinais visuais facilmente detetáveis em caso de falha de energia, são também conhecidas e amplamente referidas na literatura.

O objetivo deste trabalho é produzir revestimentos poliméricos com estas propriedades, para adicionar funcionalidade a vários tipos de substrato, a fim de serem utilizados em aplicações menos convencionais, nomeadamente, na área da construção, em pavimentos, paredes e/ou móveis.

## 2.1 Luminescência

Luminescência é o fenômeno através do qual os materiais emitem, em condições específicas e por ação de diferentes estímulos externos, radiações luminosas, ou seja, emitem luz [3].

O princípio básico dos fenômenos de luminescência é o mesmo, uma fonte externa de energia excita os elétrons do material e, quando estes regressam ao seu nível de energia original (mais próximo do núcleo), emitem de luz. A cor da luz produzida é determinada pelo material luminescente, enquanto que a intensidade depende da energia incidente [3,4]. Existem diversos tipos de luminescência dependendo do estímulo que origina a emissão de luz. A **Figura 1** apresenta um esquema com todos os tipos de luminescência.



*Figura 1: Esquema ilustrativo dos diferentes tipos de luminescência.*

Estes fenômenos são ativados por diferentes estímulos: os eletroluminescentes são estimulados pela eletricidade e os quimiluminescentes por uma reação química, os radioluminescentes são estimulados por radiação iônica, os fotoluminescentes são estimulados pela luz e os termoluminescentes pela temperatura [3].

Contudo apenas os fenômenos de luminescência, fluorescência e fosforescência, serão abordados mais exaustivamente ao longo deste trabalho de dissertação, uma vez que apenas estes foram alvo de estudo.

## 2.2 Fotoluminescência

A fotoluminescência é definida como a radiação emitida por uma molécula, ou por um átomo, quando regressa de um estado de energia superior, para o estado fundamental. Este fenómeno tem como fonte de energia, uma radiação de comprimento de onda específico, dentro da gama do visível e ultravioleta [3].

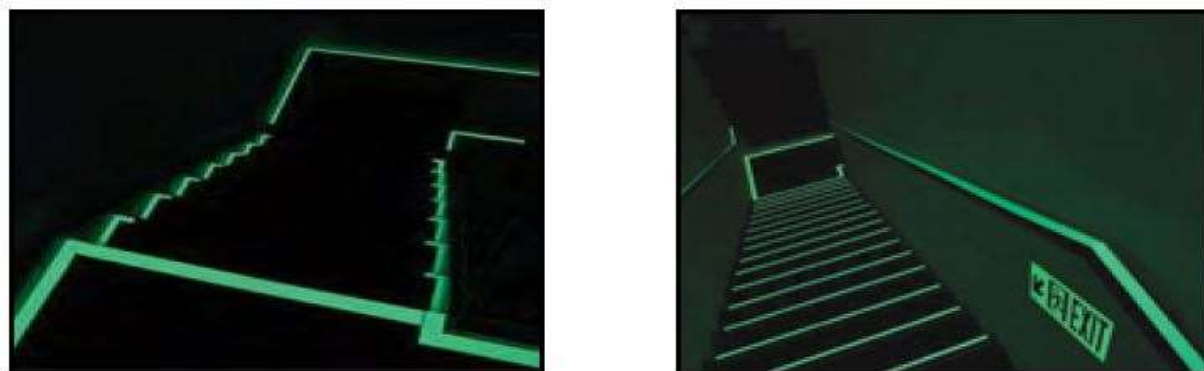
A intensidade luminosa emitida pela superfície fotoluminescente depende do tempo de excitação e da frequência da radiação luminosa incidente, verificando-se a sua intensificação quando estes parâmetros aumentam. Todavia a excitação destes materiais atinge um ponto de saturação, ou seja, mesmo que o tempo de exposição à radiação aumente, tal não se vai traduzir no prolongamento do efeito [5].

Para caracterizar estes materiais recorre-se a ensaios de luminância. A luminância mede a quantidade luz, que passa através, ou é refletida, por uma superfície. Através desta propriedade é possível quantificar a energia luminosa que pode ser captada pelo olho humano. A luminância é medida em candelas por unidade de área ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) [3, 4, 6].

Um ponto-chave na aplicação destes materiais ocorreu em 2001. Após os ataques terroristas de 9/11 em Nova York, os ocupantes do edifício que escaparam ao colapso das Torres de *World Trade Center*, revelaram que as marcas fotoluminescentes os ajudaram a rapidamente se orientarem e abandonarem o local. Atualmente, a fotoluminescência espalhou-se pelo mundo do design e construção. Muitos equipamentos importantes são baseados em fenómenos de fotoluminescência, tais como microscopia de fluorescência, tubos e lâmpadas fluorescentes, branqueadores óticos, telas de plasma, equipamentos forenses, etc [7].

Os materiais luminescentes usualmente utilizados em marcações de segurança, tais como os sinais de saída, sinalização direcional, marcação de portas, marcas de caminho, identificação de obstrução e em outros componentes de um sistema de segurança. A **Figura 2** contempla um exemplo da utilização destes materiais em marcas de segurança [7].

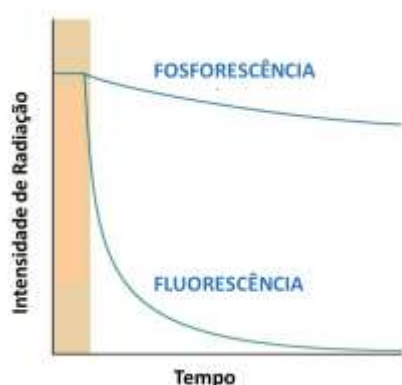
A fotoluminescência é termo geral, que se divide em dois fenômenos: a fluorescência, quando a emissão de luz termina imediatamente após o fim da excitação, como é o caso do petróleo e o papel; e a fosforescência quando a emissão de luz continua a ocorrer mesmo após ter sido retirada a fonte de energia, como é o caso dos sulfatos alcalinos e alcalino-terrosos [8, 9].



*Figura 2: Exemplos de algumas aplicações de materiais fotoluminescentes em sistemas de segurança, no caso, escadas de emergência [7].*

Exemplos comuns de aplicações de materiais fosforescentes são os brinquedos que brilham no escuro, assim como pinturas, e relógios que brilham durante algum tempo após terem sido excitados por uma fonte luz. Normalmente, o efeito desaparece desde minutos até algumas horas [3, 8, 10].

Assim como podemos ver na **Figura 3**, na fluorescência, a radiação emitida cessa imediatamente depois da excitação desaparecer.

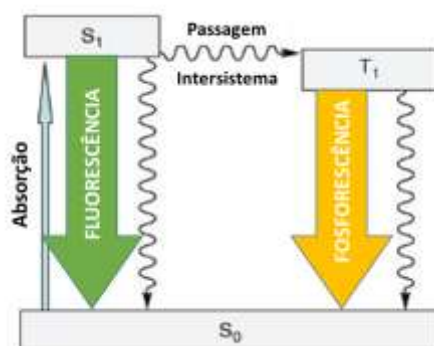


*Figura 3: Intensidade da luz emitida em função do tempo, para a fosforescência e fluorescência [11].*

Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempo que podem ser desde alguns segundos até horas. Isto sugere que a fluorescência é uma conversão da radiação absorvida em energia reemitida e que a fosforescência envolve o armazenamento de energia e uma emissão lenta. A fosforescência ocorre para comprimentos de onda mais longos que fluorescência [9, 11]. A duração do efeito fosforescente é mais demorado que a do fluorescente. Após atingir o pico máximo de intensidade, o efeito fosforescente desvanece ao longo do tempo [11].

Quando o material é exposto a uma fonte de energia, absorve essa mesma energia que excita os seus elétrons e permite que estes se desloquem para um nível de energia superior. Uma vez retirada ou bloqueada essa fonte de energia, os elétrons regressam ao estado fundamental e a energia anteriormente absorvida é libertada sob forma de luz [8, 9,10].

No caso dos materiais fluorescentes, os elétrons regressam ao estado de equilíbrio imediatamente após a extinção da radiação incidente, emitindo luz. Já nos materiais fosforescentes, os elétrons excitados podem transitar para estados de energia intermédios (do nível  $S_1$  para o  $T_1$  do chamado estado triplete), como representado na **Figura 4**. Os elétrons transitam para o estado de energia intermédio,  $T_1$ , através de uma passagem intersistema, que tem associada uma inversão do spin do elétron. Pelo que, a passagem do elétron do estado  $T_1$  ao estado de equilíbrio,  $S_0$ , implica uma nova inversão de spin, processo com uma ativação mais demorada pelo que, no caso da fosforescência, a emissão de luz se prolonga.



*Figura 4: Diagrama simplificado de Perrin Jablonski mostrando a diferença entre a fluorescência e fosforescência [8]*

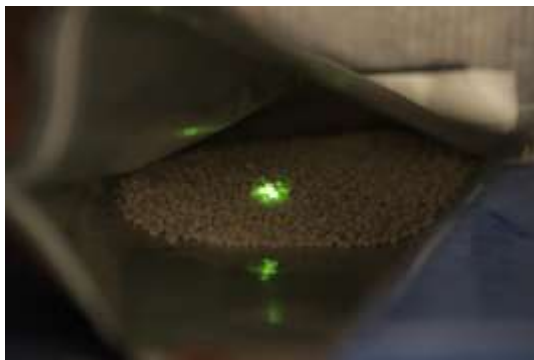
### 2.3 Anti-Contrafação

A falsificação de produtos de marcas populares, contrafação, é um dos problemas mais comuns na sociedade moderna. A contrafação de roupas, equipamentos eletrônicos e mesmo de produtos farmacêuticos, causando, estes últimos riscos de saúde pública, fez com que os fabricantes começassem a pensar numa forma de combater o problema, usando aquilo que se denomina de “tecnologias anti-contrafação” [12].

Estas tecnologias pretendem introduzir, no objeto a proteger, uma marca, que distinga os produtos originais dos produtos contrafeitos, visível em condições específicas e difíceis de reproduzir [13].

As marcações à escala microscópica podem ser incorporadas em substratos ou em multicamadas criando gravações, desde o logotipo da marca a uma combinação de letras, números ou núcleos, que distingam o produto [13].

Estas marcações devem ser identificadas de forma não destrutiva. Os aditivos emitem uma radiação quando expostos a uma radiação laser emitida por dispositivo fornecido pelo fabricante, ou produzem uma resposta audível ou sensorial (vibração). Na **Figura 5** é apresentado uma imagem exemplo, obtida durante a parte experimental deste trabalho, onde é possível observar a emissão de luz verde durante a exposição a uma radiação infra-vermelha [14, 15, 16].



*Figura 5: Imagem da luz emitida pelo aditivo anti-contrafação.*

Atualmente, este tipo de tecnologias possui um grande número de aplicações, desde a sua utilização em roupas de marca, rótulos e embalagens até produtos eletrónicos, entre outras [13, 15].

## 2.4 Outros Fenómenos

Os fenómenos de alteração de cor vão muito para além da luminescência, os fenómenos cromáticos, representam um grande grupo de fenómenos de alteração de cor através de um estímulo externo. Alguns destes fenómenos foram, numa fase inicial, alvo de estudo, contudo, não foi possível obter os pigmentos a tempo do desenvolvimento desta dissertação de mestrado. Apesar disso são resumidamente descritos em seguida.

### **2.4.1 Termotropismo**

Os sistemas termotrópicos são constituídos por materiais que exibem uma mudança da transparência com a variação da temperatura. A regulação da opacidade de vidros em janelas é uma das aplicações mais importantes desta classe de materiais pois permitem uma poupança energética dos edifícios. O bloqueio parcial da radiação possibilita uma poupança na refrigeração e aquecimento dos edifícios [1, 17].

### **2.4.2 Termocromismo**

Os materiais termocrómicos apresentam uma mudança de cor reversível com a variação da temperatura. Esta mudança ocorre por um processo que envolve uma reação química induzida termicamente ou uma transformação de fase. Eles podem ser materiais semi-condutores, cristais líquidos ou materiais metálicos [1, 18].

Materiais termocrómicos, que mudam de cor com a temperatura como os óxidos de metais de transição, têm sido principalmente utilizados pela indústria aeroespacial para alterar a emissividade de superfícies por aquecimento. A combinação do termocromismo e da baixa emissividade é também muito interessante para aplicações em janelas pois permitam uma economia de energia. Outro excelente exemplo é a aplicação destes materiais como sensores óticos em engenharia mecânica. Para evitar o sobreaquecimento das peças móveis que constituem o equipamento, são usados polímeros que mudam de cor. Quando ficam vermelhos, indicam uma transgressão das condições de segurança, após correção da falha, retornam à sua cor normal [1, 17, 19].

### **2.4.3 Fotocromismo**

O fotocromismo é um processo químico em que um composto sofre uma mudança reversível. Os materiais passam de um estado transparente para colorido quando expostos à luz, e retornam ao estado inicial quando a fonte de luz é retirada ou bloqueada [1,18]. O estímulo para esta alteração é a exposição a uma radiação eletromagnética, normalmente radiação UV. Habitualmente, a mudança de cor ocorre por deslocamento da banda de absorção para um comprimento de onda maior, ou seja, por um deslocamento batocrómico. A reversibilidade desta mudança é a chave para as inúmeras aplicações do fotocromismo [1, 19].

### **2.4.4 Piezocromismo**

Um material piezocrómico exhibe uma mudança de cor reversível, deslocamento batocrómico, por aplicação de uma pressão [1, 20].

## 2.5 Revestimentos fotoluminescentes

Os revestimentos fotoluminescentes em substratos têxteis são amplamente utilizados e muito estudados atualmente. Philippe E. Gravisse e Jacques F. Van Schoote [21], em 1980, revestiram substratos flexíveis com resinas sintéticas e aditivos fotoluminescentes com espessuras na ordem de 40 a 200  $\mu$ . Estes autores verificaram que os revestimentos podiam ser aplicados em algodão, mas podiam igualmente ser aplicados em poliéster, em misturas de algodão-poliéster, em poliamida ou noutra fibra sintética. Estes materiais destinavam-se à produção de peças de vestuário, em particular peças de vestuário de segurança, e tecidos de decoração [21].

A produção de fibras com propriedades fotoluminescentes tem vindo a aumentar nas últimas décadas. Behnarn Pourdeyhimi e Trevor J. Little [22], em 2006, desenvolveram uma investigação com o objetivo de produzir uma fibra fotoluminescente, com fotoluminescência melhorada e propriedades mecânicas que permitissem a sua aplicação numa ampla variedade de produtos, incluindo vestuário desportivo e equipamento de caça, cordas e cabos, coletes salva-vidas, tapetes, interiores de avião, lingerie e roupas de proteção para bombeiros e trabalhadores da indústria química. Estes investigadores desenvolveram uma fibra fotoluminescente de seção transversal tipo bainha-núcleo, com 5 a 30% em peso de aditivo fotoluminescente, através da técnica de fiação por fusão.

As tecnologias anti-contrafação, devido a crescente falsificação de produtos, têm crescido consideravelmente nos últimos anos. Lewis J. Moore e Padget Parrish Ct. Charlotte [23], em 1997, desenvolveram um método de autenticação/rastreio anti-contrafação para diversas mercadorias. Uma marca identificável é colocada sobre a mercadoria para, posteriormente, ser identificada em operações de controlo. A forma de controlo utiliza uma luz fora do espectro visível para detetar a presença, ou não, destas marcas. As marcas contêm químicos reativos que, por exposição à luz adequada, sofrem uma transformação físico-química, tornando-se detetáveis. As marcas ou padrões utilizados são apenas aplicadas numa área restrita das amostras.

A produção de revestimentos com propriedades fotoluminescentes e anti-contrafação em substratos rígidos é pouco referida na literatura da especialidade, não tendo sido possível encontrar informações sobre esse tema. Sendo por isso esta uma parte do trabalho inovadora.



## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Materiais

No decorrer deste trabalho foram produzidas misturas de diferentes polímeros e aditivos. A escolha de cada aditivo, assim como de cada polímero base foi realizada tendo em conta critérios como o efeito desejado, a facilidade de processamento, o custo dos materiais e as aplicações pretendidas, entres outros.

#### 3.1.1 Nomenclatura das Amostras

Devido à quantidade de amostras obtidas durante a execução do trabalho prático, tornou-se necessário criar uma nomenclatura que permitisse, de uma forma simples e rápida, identificar cada uma das amostras. A **Figura 6** contempla um exemplo do sistema utilizado para a referência das amostras. A **Tabela 11**, disponível no Anexo A, contém todas as referências das amostras utilizadas no presente trabalho.



*Figura 6: Esquema ilustrativo, do sistema de referência das amostras.*

A designação atribuída a cada amostra segue o seguinte esquema: a primeira sigla refere-se ao polímero base, polipropileno no caso do exemplo apresentado na **Figura 6**, seguido da percentagem de aditivo utilizado e seu nome (acrónimo dada a cada aditivo); seguidamente aparece o tipo de produto final obtido (composto polimérico, fibra ou revestimento) e, a gramagem utilizada na produção dos revestimentos dos substratos têxteis. E, para o caso particular dos substratos rígidos, aparece também a informação do tipo de substrato e do promotor adesão.

#### 3.1.2 Materiais

Durante a realização do trabalho prático foram produzidos revestimentos sobre um substrato, contendo um aditivo e um polímero base. No caso dos substratos rígidos,

devido à fraca adesão entre o revestimento e o substrato surgiu a necessidade de utilização de adesivos, a **Figura 7** contempla todos os materiais utilizados.

Aditivos	Polímeros Base	Substratos	Adesivos
<ul style="list-style-type: none"> <li>•FOSF 1</li> <li>•FOSF 2</li> <li>•FLUO 1</li> <li>•Anti</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•PP 086</li> <li>•PP 086 + Exact 8230</li> <li>•EVA</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Têxtil (100% algodão)</li> <li>•Cortiça</li> <li>•Cerâmica</li> <li>•MDF</li> <li>•Fibras</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•EVA</li> <li>•PU-EVA</li> </ul>

**Figura 7:** Materiais utilizados durante a realização do trabalho prático.

Foram selecionados quatro aditivos diferentes, com as propriedades desejadas, dois fosforescentes, um fluorescente e um anti-contrafação.

Um dos aditivos fosforescentes é cor-de-rosa após excitação, denominado FOSF1. O outro aditivo emite uma cor verde-azulada, designado FOSF2. Ambos foram fornecidos na forma de pó. O aditivo fluorescente utilizado é inorgânico, não formaldeído, e apresenta-se cor-de-laranja após excitação, ao longo deste trabalho será designado por FLUO1. O aditivo anti-contrafação foi obtido já na forma de masterbatch (composto por polipropileno + aditivo) e apresenta a cor verde após excitação. Este foi fornecido pela Verimaster.

Foram utilizados três polímeros, PP Isplen PP086Y1 e EVA Alcudia PA-461 fornecidos pela Repsol, e uma mistura (1:1) do plástomero de Exact 8230 da DexPlastomers com PP Isplen PP086Y1, uma vez que no caso dos revestimentos produzidos sobre substrato flexível surgiu a necessidade de modificar o PP, aumentando a flexibilidade do revestimento.

Para a produção de revestimentos em substrato rígido foi necessária a utilização de promotores de adesão, foram selecionados dois adesivos líquidos, EVA e PU-EVA, e como polímero base foi escolhido o EVA Alcudia, contendo 33% de acetato de vinilo, dado que a utilização do PP mesmo com os adesivos selecionados não garantia a adesão do revestimento.

### 3.1.2.1 Fibras

Foram produzidas fibras bicomponente de PP com a adição dos pigmentos luminescentes. Uma fibra bicomponente apresenta dois materiais diferentes, extrudidos na mesma secção transversal. A combinação dos dois polímeros no mesmo filamento resulta da necessidade da obtenção de propriedades resultantes da combinação das propriedades destes. O presente trabalho teve como objetivo produzir fibras com a resistência do polímero e o efeito luminescente do aditivo [24, 25].

Como se pretendia reduzir ao máximo todos os fatores que contribuam para a instabilidade do processo, foi selecionado o PP como polímero base, invés do PA ou o PET, que são normalmente, mais utilizados na produção de fibras têxteis, contudo são mais instáveis. No caso do PP as temperaturas de processamento são inferiores, o que diminui o risco de degradação térmica e, este não necessita de uma etapa de secagem prévia, tendo por isso uma menor tendência a criar instabilidade durante o processamento.

No caso do presente trabalho, as fibras foram produzidas com a geometria bainha-núcleo. Estas são constituídas por um material no núcleo, sendo rodeado por uma segunda camada de outro material. Na **Figura 8** encontra-se um exemplo de uma fibra de geometria bainha-núcleo, sendo o núcleo composto por PP (70% da fibra), rodeado por 30% de PET (anel preto presente na Figura), sendo possível distinguir facilmente os dois polímeros.



**Figura 8:** Fibra produzida por fiação por fusão, com geometria bainha-núcleo. O núcleo é composto por PP, 70% da fibra, e a parte externa (a preto na imagem), é composta por 30% de PET.

Após a produção das fibras, estas foram caracterizadas mecanicamente, através de ensaios de tração, onde são obtidos os valores de tenacidade e alongamento máximo. Esta avaliação é importante uma vez que a adição dos pigmentos pode fragilizar o material base e, conseqüentemente alterar as propriedades do mesmo.

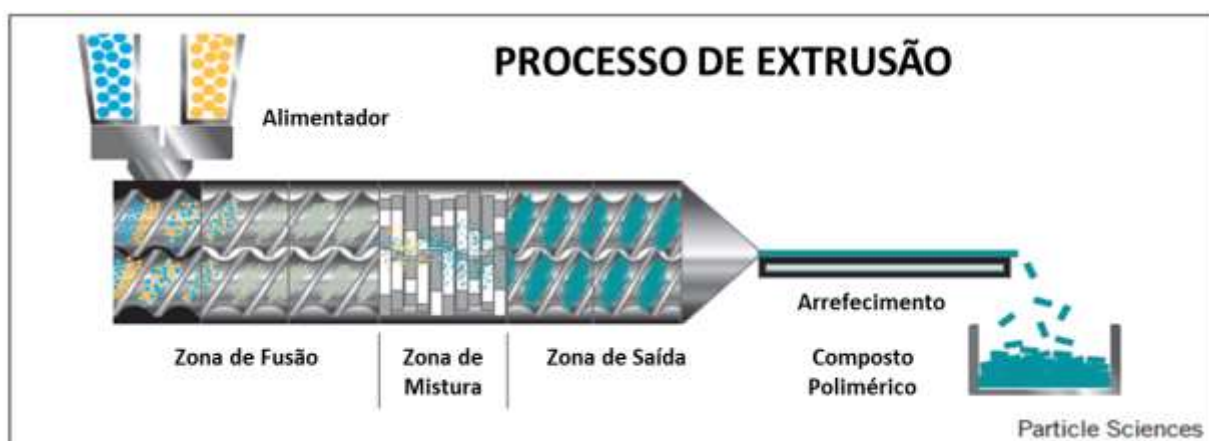
## 3.2 Métodos de Produção

### 3.2.1 Extrusão

O processo de composição de polímeros por extrusão consiste na passagem de um ou mais polímeros com ou sem a presença de aditivos, por uma extrusora. A mistura dos diferentes componentes é resultado do movimento de rotação dos fusos. Por norma estes materiais encontram-se no estado sólido (ex.: *pellets*, pós) podendo também ser utilizados no estado líquido (líquidos viscosos) [26, 27, 28].

Os equipamentos de extrusão de duplo fuso promovem uma intensa mistura, que conduz à desagregação das partículas, originando no final um polímero homogéneo. Para a obtenção do produto final homogéneo com propriedades desejáveis, os materiais utilizados devem ser termicamente estáveis à temperatura de processamento [27].

As extrusoras de composição, podem ser compostas por zonas de transporte e mistura de material, uma fieira, um banho de arrefecimento (normalmente água), e um granulador que faz o corte e recolha dos grânulos. A **Figura 9** apresenta um esquema ilustrativo de uma extrusora de duplo fuso onde se pode distinguir: o alimentador, onde se colocam os materiais de base, a zona de fusão, a zona de mistura e a zona de saída do polímero final. O canal de saída é arrefecido e o polímero final é cortado com forma de *composto polimérico*. Existem dois tipos de extrusoras, fuso simples ou duplo fuso, tendo sido para este trabalho utilizada uma extrusora de duplo fuso contrarrotativa [27, 28].



**Figura 9:** Esquema ilustrativo de uma linha de extrusão [27].

As extrusoras de duplo fuso são, normalmente, utilizadas para misturas de polímeros com aditivos como, pigmentos, cargas, entre outros. Estes equipamentos

garantem uma mistura homogénea e consistente dos vários materiais, devido à rotação do duplo fuso [26, 27].

A fusão do material, no cilindro da extrusora, é realizada através das resistências elétricas do equipamento. O atrito criado pelas elevadas tensões de corte irá gerar calor por dissipação viscosa, fenómeno que também contribui para o aquecimento do polímero [27].

As temperaturas ao longo de toda a secção da extrusora estão otimizadas de modo a garantir que a viscosidade do material fundido é suficientemente baixa para permitir facilmente o transporte da mistura. Contudo, a operação conduzida de forma a assegurar temperaturas baixas para evitar a degradação térmica dos materiais [27, 28].

As principais vantagens desta tecnologia são a não utilização de solventes, o que se traduz numa redução do número de passos de processamento e elimina o tempo de secagem, e ser um processo económico e de fácil execução [27].

#### Condições de processamento

A produção de compostos poliméricos de PP com o aditivo FOSF 1 foi realizada numa extrusora duplo fuso, *Rondol Technology Ltd 21 mm Twin-screw (L/D = 25:1)*. A configuração do fuso utilizado foi a *Caotic Mixing*. Esta configuração permite uma melhor distribuição dos aditivos, quando comparada com outras geometrias [29].

A gama de temperaturas de processamento utilizada foi selecionada de forma a fundir os materiais e minimizar a degradação térmica dos mesmos. As condições de ensaio podem ser observadas na **Tabela 2**.

**Tabela 2:** Condições de processamento de extrusão para produção de composto polimérico.

Aditivo	Aditivo % (m/m)	Gama Temperaturas (° C) por zona				T <sub>fieira</sub> (° C)	Velocidade (rpm)	Pressão (bar)	Torque (%)
FOSF1	2,5	180	185	190	190	200	150-200	20-30	10
	5								

### 3.2.2 Extrusão por Fusão

A tecnologia de Extrusão por Fusão permite a aplicação de revestimentos a substratos flexíveis e é amplamente utilizada em adesivos sensíveis à pressão (PSA - *pressure sensitive adhesives*). Embora esta tecnologia tenha sido inicialmente

desenvolvida para ser aplicada em substratos flexíveis, algumas alterações permitem a sua aplicação a substratos rígidos [30].

O CeNTI possui uma adaptação que permite a aplicação de revestimentos, pela tecnologia de Extrusão por Fusão, em substratos rígidos. Esta adaptação contempla uma extrusora de composição acoplada a uma bomba de fluxo que controla o débito do material. Esta bomba está ligada a uma mangueira de alta temperatura, que, por sua vez, tem ligação à *slot die*. Esta adaptação permite que a fusão e mistura dos materiais seja feita ao longo da extrusora e, posteriormente, o material fundido seja depositado sob a forma de um filme uniforme através da *slot die*. Contrariamente à aplicação de revestimentos em substratos flexíveis onde o substrato passa através de um sistema de rolos para ser revestido na *slot die* e, nos revestimentos em substratos rígidos, a deposição é feita com recurso de um tapete rolante plano. O revestimento é controlado pelo débito de material e pela velocidade à qual o substrato se desloca sob a *slot die*.

A viscosidade, temperatura e pressão são os parâmetros mais importantes neste processo. Esta tecnologia é muito utilizada uma vez que permite conferir ao substrato diferentes propriedades como, impermeabilidade, elasticidade, texturas, flexibilidade ou rigidez, dependendo do que se pretende do revestimento em serviço [30].

### Condições de Processamento

#### *Substratos Flexíveis*

A produção de revestimentos em substratos flexíveis foi realizada com os aditivos FOSF1 e anti, tendo como polímeros base, a mistura 50% PP e 50% Exact.

As condições de ensaio para os diferentes revestimentos produzidos por esta técnica em substratos flexíveis, têxteis 100% algodão, encontram-se na **Tabela 3**.

**Tabela 3:** Condições de processamento de Extrusão por Fusão, para produção de revestimentos em substratos flexíveis.

Aditivo	Aditivo (% (m/m))	T <sub>Extrusora</sub> (° C)	T <sub>Mangueira</sub> (° C)	T <sub>Slot Die</sub> (° C)	Velocidade (rpm)	Pressão (bar)	Gramagem (g/m)
FOSF1	2,5	180-200	230	230	250-300	20-30	200, 250,300
Anti- Contrafação	1	195-225		240	100		

### Substratos Rígidos

Os revestimentos em substratos rígidos foram obtidos utilizando os aditivos FLU01 e FOSF2 e foi utilizado o EVA como polímero base.

As condições de ensaio para os diferentes revestimentos produzidos por esta técnica em substratos rígidos, cortiça, cerâmica e MDF, encontram-se na **Tabela 4**.

**Tabela 4:** Condições de processamento de Extrusão por Fusão, para produção de revestimentos em substratos rígidos.

Aditivo	Aditivo (% (m/m))	T <sub>Extrusora</sub> (° C)	T <sub>Mangueira</sub> (° C)	T <sub>Slot Die</sub> (° C)	Velocidade (rpm)	Pressão (bar)	Gramagem (g/m)
FLU01	2,5	170	170	190	40-60	30-40	300
FOSF2	2,5						

### 3.2.3 Fiação por Fusão

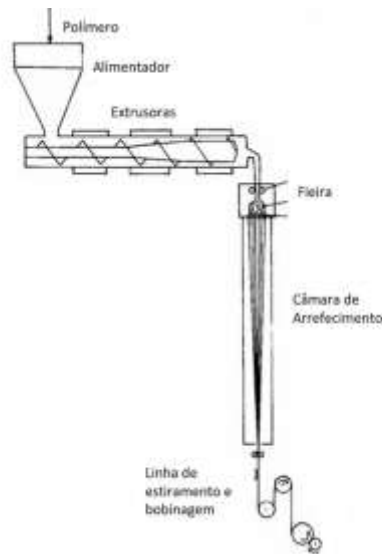
A extrusão de fibras, Fiação por Fusão, é a técnica mais simples das técnicas de produção de fibras que existe, uma vez que não envolve problemas associados com a utilização de solventes [25, 31, 32].

Os grânulos de matéria-prima são introduzidos na extrusora, misturados e fundidos. O fundido homogeneizado é posteriormente impulsionado contra uma fieira, obtendo-se assim a geometria pretendida. Em seguida, passa pela coluna de arrefecimento, onde arrefece sobre a forma de filamentos. Finalmente, os filamentos são estirados e enrolados em bobines, adquirindo resistência mecânica durante o processo de estiramento, passando por rolos que podem ter diferentes velocidades de rotação podendo estes ser aquecidos [24, 33].

Esta técnica é utilizada para diversos polímeros como o PP, nylons e poliésteres-PET, normalmente de baixa viscosidade para facilitar o estiramento dos mesmos. Os polímeros utilizados devem ser termicamente estáveis à temperatura de serviço [33].

Na **Figura 10**, encontra-se um esquema representativo de uma instalação de extrusão de fibras, semelhante á utilizada no presente trabalho. Observando a Figura, visualizamos a constituição habitual, de uma unidade de *Fiação por Fusão*, com três extrusoras. Para a geometria obtida, neste trabalho, apenas foram utilizadas, duas extrusoras. É visível também, a fieira, onde se obtém a forma geometria desejável, a câmara de arrefecimento e linha de estiramento e bobinagem. Esta técnica tem como vantagens o facto de não serem utilizados solventes, evitando-se as etapas de

eliminação dos mesmos, e a possibilidade de ser aplicada a uma enorme variedade de polímeros.



**Figura 10:** Esquema ilustrativo de uma unidade de Fiação por Fusão [32]

### Condições de Processamento

Foram produzidas fibras com geometria *bainha-núcleo*: com as misturas de PP e aditivos FOSF 1 ou anti na bainha, na camada externa, e PP no núcleo. A **Tabela 5** contém informação sobre todas as fibras produzidas, bem como as percentagens mássicas dos materiais usados na sua produção. As condições de processamento encontram-se na Tabela 6.

**Tabela 5:** Composição das fibras produzidas por Fiação por Fusão.

Composição da bainha	% Bainha	Composição Núcleo	% Núcleo	Referência
PP_2,5%FOSF1_gr	10	PP	90	PP_10%FOSF1_fib
	20		80	PP_20%FOSF1_fib
1% Anti-Contrafação	10		90	PP_10%anti_fib
	20		80	PP_20%anti_fib
	40		60	PP_40%anti_fib
	80		20	PP_80%anti_fib

**Tabela 6:** Condições de processamento das fibras produzidas por Fiação por Fusão.

$T_{extrusora}$ (° C)	$T_{fieira}$ (° C)	Débito total (g/min)	$T_{rolos}$ (° C)	Velocidade dos rolos (m/min)		
				1	2	3
205 - 240	230,0	26,3	50	200	900	900



### 3.3 Métodos de Caracterização

Foram utilizados na parte prática deste trabalho, diferentes substratos, substratos flexíveis e substratos rígidos. Assim sendo, foram selecionados os ensaios mais adequados a cada grupo de substratos.

#### 3.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica de análise na qual se regista a variação de massa de uma determinada amostra ao longo do tempo, em função da temperatura, segundo uma taxa de aquecimento definida e numa atmosfera controlada. Esta técnica é utilizada na análise de vários materiais (metais, cerâmicas, polímeros, materiais compósitos, entre outros), os quais são submetidos a um ciclo térmico e o seu perfil térmico registado. A massa de amostra utilizada é na ordem das miligramas e pode estar no estado sólido ou líquido [34, 35].

O resultado da análise efetuada - curva termogravimétrica - representa a variação da fração mássica com a temperatura ou com o tempo, dependendo do ensaio ser dinâmico ou isotérmico. No presente trabalho, foram realizados apenas ensaios dinâmicos [36].

Esta técnica revelou-se de grande interesse para o trabalho experimental, uma vez que permitiu a análise das composições realizadas, para estimar a estabilidade térmica e determinar a temperatura de início de degradação térmica. Este dado é fundamental para a etapa de composição dos materiais por extrusão e de processamento de fibras por fiação por fusão.

#### Condições de ensaio

As análises de TGA foram realizadas no equipamento *Pyris 1 TGA* da *Perkin-Elmer* para todos os aditivos, para os polímeros virgem e para os compostos poliméricos e fibras desenvolvidas. Foi utilizado um cadinho cerâmico e uma quantidade de amostra com uma massa de aproximadamente 5 mg. As amostras foram sujeitas a um ciclo térmico em atmosfera de ar, com início à temperatura ambiente e fim aos 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

A análise das curvas de degradação obtidas foi realizada no próprio programa do equipamento (*Pyris 11.2*) e segundo a norma ISO 11358:1997 - “*Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - General principles*”.

### 3.3.2 Índice de Fluidez (MFI)

O índice de fluidez é definido como a massa de polímero, em gramas, que flui em dez minutos através de um tubo capilar de diâmetro e comprimento especificados, com uma pressão e temperatura prescritas. Este é o método mais reconhecido para avaliação reológica dos polímero e mede a fluidez do polímero fundido [37]. O MFI é uma medida indireta do peso molecular. De um modo geral, quanto maior o peso molecular do polímero mais este resiste ao escoamento e menor é o valor de MFI.

O equipamento onde se realizaram os ensaios, é composto por um cilindro vertical com um capilar de dimensões *standard*, um pistão e diversas cargas. A norma ASTM D 1238 dá informações acerca dos tempos e temperaturas de aquecimento, cargas, diâmetro e comprimento do cilindro e do capilar, de acordo com o material a testar. Antes do início do ensaio ocorre um pré-aquecimento, para garantir que todo o material funde, em seguida o pistão é solto e força o fundido a sair pelo capilar [38].

Com estes ensaios pretendeu-se verificar se os compostos a desenvolver apresentavam um valor de MFI dentro da gama de valores geralmente adequadas a processos de extrusão. Sendo comum utilizarem-se valores de MFI que variam entre os 20 e os 50 g/10 min em processos de extrusão.

#### Condições de ensaio

A medição do MFI foi efetuada no equipamento *Melt Flow Modular Line*, CEAST da ISAZA. Os ensaios seguiram a Norma ASTM D 1238. As amostras ensaiadas tinham uma massa inicial de aproximadamente 8 g e o tempo de pré-aquecimento foi de 120 s. As cargas e temperaturas utilizadas variaram de material para material. A **Tabela 7** contém os parâmetros de todos os ensaios realizados.

*Tabela 7: Parâmetros utilizados durante os ensaios de MFI.*

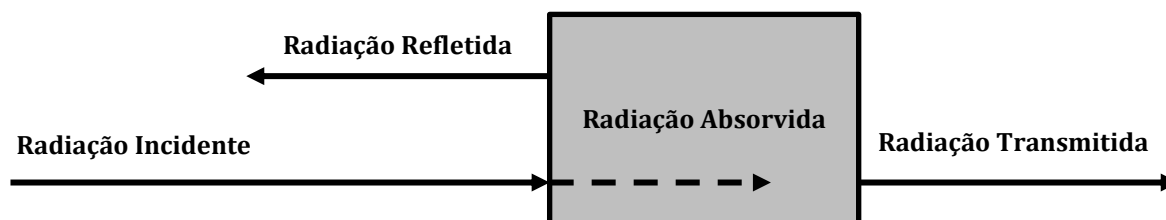
Amostra	Temperatura de Ensaio (° C)	Carga do Ensaio (Kg)
PP PP+Exact PP_2,5%FOSF1_gr PP_5%FOSF1_gr PP+EX_5%FOSF1_rv PP+EX_1%anti_rv	230	2,16
EVA EXACT EVA_2,5%FLUO1_rv EVA_2,5%FOSF2_rv	190	2,16

### 3.3.3 Espectroscopia UV-VIS-NIR

A espectroscopia UV-VIS-NIR é utilizada para determinar a absorvância e refletância de radiação na gama do visível e infra-vermelho aproximado, ou seja, entre os 280 e 2500 nm do espectro eletromagnético [39, 40].

A refletância solar total, do inglês *Total Solar Reflectance* (TSR), é a medida da quantidade de energia refletida pela amostra quando nesta incide radiação solar. Em termos matemáticos, corresponde ao integral de radiação solar refletida pela amostra ao gama de 280 a 2500 nm [39].

Quando a radiação incide na amostra, uma parte da energia é refletida pela amostra, outra parte é absorvida e a restante é transmitida. A radiação absorvida pelo material transforma-se em calor. Na **Figura 11** apresenta-se um esquema ilustrativo destes fenómenos [41].



*Figura 11: Esquema ilustrativo dos fenómenos da luz [41].*

Este ensaio teve como objetivo determinar a TSR dos revestimentos produzidos sobre o substrato têxtil.

#### Condições de ensaio

Os ensaios de UV-VIS-NIR foram efetuados segundo a norma ASTM E 903-96. Utilizaram-se dois provetes de dimensões 15 x 15 mm por amostra e foram efetuadas medições em 4 campos de cada provete.

No ensaio inicial (realizado com o procedimento para amostra opacas), verificaram-se variações bruscas no espectro na gama do visível, indicativo de amostras semi-transparentes nessa região do espectro.

Segundo a norma, para a análise de amostras semi-transparentes, deve ser utilizar-se um suporte (*backing*) que apresente uma refletância inferior ou igual a 3%. Neste trabalho foi utilizado um suporte com 4% de refletância pois o indicado na norma

não estava disponível no laboratório. Para este ensaio, foi obtida, como indicado pela norma, uma linha de base utilizando um padrão com 100% de reflectância e o zero com o suporte usado.

### 3.3.4 Teste do Chuveiro

O teste do chuveiro tem como objetivo avaliar a resistência dos substratos têxteis ao molhamento superficial por água e pode ser aplicável a qualquer tecido [42].

Durante o ensaio, é pulverizada água contra a superfície da amostra esticada sob condições controladas. Após a realização do ensaio, a amostra fica com um padrão molhado na sua superfície cujo tamanho (área molhada) depende da repelência do tecido. A avaliação é feita por meio da comparação do padrão molhado com as imagens padrão da norma AATCC 22-2010 [42].

A realização deste teste serviu para averiguar a molhabilidade das amostras. Os têxteis usados na produção de vestuário (de desporto e de segurança, entre outros) não devem ser completamente permeáveis, devem absorver alguma água sem ficarem completamente encharcados, o que seria desconfortável para o utilizador. Também o contrário é indesejado, se o têxtil for completamente impermeável, o corpo humano transpira, e a evaporação da humidade/transpiração é bloqueada pela roupa, o que também causa desconforto ao utilizador. O têxtil deve ser permeável o suficiente para permitir eliminar a humidade libertada pela transpiração do utilizador mas, não ser tão permeável que fique completamente molhado quando exposto à chuva [42].

#### Condições de ensaio

Os ensaios do teste do chuveiro decorreram de acordo com o método de ensaio AATCC *Test Method* 22-2010. As amostras foram cortadas com dimensões 20 x 20 mm, fixadas no suporte do equipamento e pulverizados com 250 ml de água desionizada.

### 3.3.5 Ângulos de Contato

A medição de ângulos de contato permite detetar a hidrofobicidade dos materiais, ou seja, a sua reação quando molhados por um solvente. Este teste consiste na medição do ângulo que é criado entre uma gota de água e a superfície do substrato sob o qual esta é depositada [43]. Quando o ângulo de contacto entre a gota de solvente e a superfície da amostra é superior a 90 ° a amostra diz-se hidrofóbica, caso contrário, a amostra diz-se hidrofílica [43].

Tal como na técnica anterior, este ensaio permitiu averiguar a hidrofobicidade dos revestimentos em substratos têxteis, uma vez que é desejável que os têxteis sejam hidrofílicos [43].

#### Condições de ensaio

As medições dos ângulos de contacto foram efetuadas recorrendo ao equipamento *Attension Theta Optical Tensiometer*, com uma câmara *Firewire* digital acoplada, com uma resolução de 640 x 480 pixéis e 60 fps.

Para cada amostra foram realizados três ensaios, utilizando apenas água como solvente, uma vez não é previsível que estes substratos possam estar em contacto com outro tipo de solventes.

### **3.3.6 Comportamento a Fogo**

O ensaio de comportamento ao fogo determina a capacidade de ignição de um material quando exposto a uma chama. O comportamento ao fogo é registado de acordo com vários fatores, propagação das chamas, ocorrência de partículas ardentes e gotículas, existência ou ausência de fumo, ignição ou não do papel de filtro [44]. Esta técnica foi utilizada apenas nos substratos rígidos, uma vez que estes poderão ser utilizados na área da construção (pavimento interior e/ou exterior, paredes, entre outros), e, como tal, é importante caracterizar o seu comportamento ao fogo.

#### Condições de ensaio

Para avaliar a resistência à chama dos substratos rígidos foi realizado o teste de comportamento ao fogo. Este teste foi realizado através de um método interno ao Centi, baseado na norma DIN EN 13501-1:2010.

Previamente ao ensaio foi efetuada a marcação de dois traços à distância de 150 mm, que serve como marca de referência para determinar a distância ao longo da qual a chama se propaga. Durante a realização dos ensaios as amostras foram colocadas na posição vertical (perpendicular ao piso), onde é aplicada uma chama, a cerca de 20 mm, numa zona localizada a 40 mm da borda inferior da amostra em análise, com um ângulo de 45° relativamente à superfície da amostra. A **Figura 32** do Anexo D apresenta um esquema ilustrativo deste ensaio. No primeiro ensaio, a chama é aplicada durante 15 segundos e regista-se o comportamento ao fogo após 20 segundos. No segundo ensaio

a chama foi aplicada durante 30 segundos e registou-se o comportamento ao fogo após 60 segundos.

### **3.3.7 Ensaio de Envelhecimento**

Para avaliar a degradação de polímeros nas condições de serviço, é comum recorrer a ensaios de envelhecimento acelerado ou naturais. Os ensaios de envelhecimento acelerado apresentam uma grande vantagem, uma vez que fornecem dados sobre o comportamento do polímero em serviço e o seu tempo de vida útil, num curto espaço de tempo [45].

A radiação ultravioleta é um dos fatores que mais contribui para a degradação de materiais orgânicos, como é o caso dos polímeros. Esta degradação leva à perda de resistência do material e mudança de cor do mesmo [45].

No decorrer destes ensaios as amostras são sujeitas a uma intensidade de radiação muito superior à que estariam sujeitos no quotidiano, de modo a acelerar o processo de degradação [45,46]. Esta técnica teve especial interesse para avaliar os revestimentos produzidos em substratos rígidos, tendo em conta que durante a sua utilização em serviço poderão estar expostos à radiação UV.

#### Condições de Ensaio

As amostras foram submetidas a um ensaio de envelhecimento acelerado em estufa por ação de raios UV, segundo um método interno adaptado da norma DIN EN ISSO 11925-2. O ciclo pré-estabelecido contemplou um período alternado de 7 horas de exposição à radiação e 1 hora de descanso (sem radiação, no escuro), num total de 120 de tempo de incidência de radiação. A temperatura no interior da câmara de envelhecimento manteve-se nos 60 °C durante todo o ensaio.

As amostras foram divididas em duas partes iguais, onde uma parte ficou exposta à radiação e a outra ficou escondida com uma máscara, para que estivesse protegida da radiação. Após o período de exposição, as amostras foram submetidas a uma avaliação visual, a fim de se observar a ocorrência de mudança de cor, resultante da degradação do polímero.

Tal como para os ensaios anteriores, os ensaios de envelhecimento foram realizados apenas nos substratos rígidos, uma vez que se pretende a integração destes materiais na área da construção, estes poderão estar constantemente expostos à

radiação UV. Como tal, este ensaio ajuda a compreender o comportamento da radiação UV nas propriedades dos revestimentos.

### 3.3.8 Ensaios de Tração

Os ensaios mecânicos são cruciais para a análise de amostras e produtos, uma vez que permitem avaliar as suas propriedades mecânicas para, posteriormente, se evitarem falhas em serviço.

No caso das fibras, este ensaio é realizado num equipamento de tração adequado, que possui dois suportes alinhados verticalmente (garras), entre os quais se fixa uma porção de fibra para testar. Dependendo das condições de teste, a garra inferior move-se até que se dê a fratura da fibra [47].

O equipamento determina automaticamente o alongamento, que é dado pela diferença entre o comprimento final e inicial da fibra, a força máxima suportada pela fibra, o valor de força aplicada à fibra no momento da rotura, e a tenacidade, que é dada pela razão entre a força aplicada no momento da fratura e o título da fibra, e é expressa em cN/dTex [55,56]. Sendo o título da fibra determinado em decitex (dTex), com recurso a uma meadeira de acordo com a equação 1:

$$dTex = \frac{m(g)}{10000(m)} \quad \text{(equação 1)[47]}$$

Esta técnica foi muito útil, uma vez que permitiu determinar a tenacidade e o alongamento das fibras produzidas por Fiação por Fusão, permitindo assim determinar se a adição do aditivo alterou as propriedades mecânicas do material.

#### Condições de ensaio

Os ensaios mecânicos tiveram início com a determinação da massa linear das fibras produzidas, de acordo com a norma EN ISSO 2060:1995. Para cada fibra foram realizadas três medições, numa meadeira *Mesdan 161 M*, sendo 100 o número de voltas por ensaio.

Posteriormente, foram realizados os testes de tração, de acordo com a norma EN ISSO 2062:2009. Os ensaios foram realizados utilizando uma distância entre garras de 250 mm, uma velocidade de movimento da garra inferior de 250 mm/min e uma célula de carga de 100 N. Antes do início do ensaio, as fibras receberam uma torção equivalente a 60 voltas por metro, para que se mantivessem completamente esticadas durante o ensaio. Foram realizados 5 ensaios por amostra.

### 3.3.9 Microscopia Ótica

A microscopia ótica (MO) é a técnica de microscopia mais simples, uma vez que consiste na visualização ampliada de um objeto, permitindo avaliar parâmetros como a morfologia, a transparência e opacidade, a cor (refletida e transmitida), os índices de refração, o polimorfismo entre outros, a partir da observação de uma amostra [50].

Esta técnica teve principal relevo na análise da secção transversal de cada uma das fibras processadas por Fiação por Fusão.

#### Condições de ensaio

A análise das fibras produzidas por Fiação por Fusão fez-se com recurso ao microscópio ótico de luz transmitida Leica DM 2500 M, que permite ampliar no máximo até 1500 ou 2000 vezes a imagem da amostra a visualizar. Para que fosse possível a observação das fibras, as mesmas foram imobilizadas num suporte de amostras, e foi feito um corte transversal, para a obtenção das secções transversais.

A captação de imagens foi efetuada por uma ocular e por uma objetiva com um poder de ampliação de 20 vezes. No caso das fibras que contêm o aditivo anti-contrafação, foram obtidas imagens com auxílio do laser apropriado, sendo possível observar o efeito de emissão de luz do mesmo.

### 3.3.10 Ensaio de Adesão

A adesão ao substrato é uma propriedade essencial à durabilidade dos revestimentos.

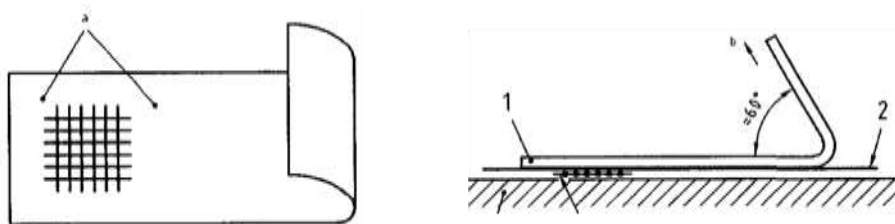
Existem vários métodos para testar a adesão do revestimento ao substrato, sendo o mais simples e expedito o que envolve o corte do revestimento na forma de quadrículas seguido da verificação da resistência do mesmo a um esforço de tração ou corte, realizado por uma fita adesiva apropriada. O grau de aderência do revestimento é avaliado em função da área destacada, por comparação direta com imagens padrão, presentes na norma ASTM D 3359 - 97 [51] .

Este ensaio foi importante uma vez que o principal objetivo deste trabalho, era a produção de revestimentos, assim torna-se importante avaliar a adesão dos mesmos aos substratos.

#### Condições de Ensaio



Os ensaios decorreram de acordo com a norma ASTM D 3359 - 97. Para a realização dos mesmos selecionou-se uma área livre de manchas e imperfeições, e efetuaram-se 6 cortes em ambas as direções, com 2 mm de distância. Em seguida, utilizando fita adesiva adequada, foi imposta uma força sobre a grelha, num ângulo constante de aproximadamente  $60^\circ$ , de forma a retirar a fita adesiva do revestimento. Foram realizados três ensaios por amostra. A **Figura 12** contempla um esquema que permite perceber facilmente, como se procede a este ensaio.



**Figura 12:** Esquema ilustrativo de um ensaio de adesão.

O revestimento foi por fim inspecionado, comparando com imagens padrão, para avaliar o grau de adesão ao substrato. Pretendia-se avaliar através desta técnica qual o adesivo que melhor garantia a adesão do revestimento ao substrato.

### 3.3.11 Ensaios Funcionais

Dado que durante a realização do presente trabalho foram utilizados pigmentos que emitem luz através de um determinado estímulo externo, tornou-se pertinente avaliar esse efeito, após a produção dos revestimentos. Para tal foram efetuados ensaios visuais para os pigmentos cujo efeito só se verifica enquanto expostos à fonte de energia, assim como ensaios visuais e ensaios de luminância às amostras em que a emissão de luz se mantém durante um certo período de tempo após retirada a fonte de luz.

#### 3.3.11.1 Ensaios de Luminância

O ensaio de luminância descreve a medição da quantidade de emissão de luz que passa através ou é refletida a partir de uma superfície depois da exposição da amostra a uma fonte de energia, ou seja, a luminância indica o brilho da luz emitida ou refletida de uma superfície. Esta propriedade pode ser medida de várias formas, sendo a mais frequentemente obtida utilizando um medidor de luminância (fotômetro) e é expressa em candelas por metro quadrado ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), unidades SI [6], [52].

No sentido de determinar esta característica dos materiais processado, e tendo em conta a indisponibilidade de equipamentos que nos permitisse seguir a norma DIN 67510-1: 2009, numa fase inicial (condições de ensaio - método 1) optou-se pela utilização de uma câmara fotográfica do tipo DSLR (que possui um fotómetro integrado) que permitiu a medição das condições de luz e assim calcular a luminância das amostras em função do tempo.

Numa segunda fase (condições de ensaio - método 2), com acesso a um equipamento específico que permite medir a luminância, foi assim possível determinar este parâmetro de forma mais prática e exata.

#### Condições de Ensaio - Método 1

Este ensaio foi realizado segundo um método desenvolvido internamente, especificamente para esta tese, tendo por base a norma DIN 67510-1: 2009.

Foram realizados ensaios nas amostras revestidas com os pigmentos fosforescentes, uma vez que apenas estes mantêm a emissão de luz, após a retirada da fonte. Foram testados os revestimentos em substrato rígido com o aditivo FOSF 2. Também as fibras, grãos e revestimentos em substrato flexível, produzidos com o aditivo FOSF 1, foram alvos deste teste.

As amostras foram acondicionadas numa sala à temperatura ambiente e os ensaios foram realizados da seguinte forma:

1. Cada amostra a analisar foi protegida com uma máscara de forma a deixar apenas uma área de 500 mm<sup>2</sup> visível;
2. Cada amostras foi colocada na vertical, paralela ao equipamento de medição, máquina fotográfica DSLR (Canon EOS 6D);
3. A distância do equipamento à amostra foi mantida constante para todos os ensaios, de forma a haver uma boa focagem da amostra (200 mm);
4. As amostras foram excitadas com uma fonte de luz de 500 W durante 10 min.;
5. Após esse período, foi bloqueada qualquer tipo de iluminação na sala (ficando a sala completamente escura), e foram tiradas fotografias sequenciais ao longo do tempo, durante 5min.;
6. A camara foi regulada de forma a garantir que todas as fotografias obtidas tivessem a mesma exposição, fazendo-se assim variar a velocidade do obturador

da máquina, mantendo todas os outros parâmetros constantes (diafragma a  $f/2.8$  e sensibilidade ISO a 100).

7. Através dos parâmetros de cada fotografia (velocidade do obturador ( $/s$ ), abertura do diafragma ( $/f$ ) e sensibilidade ISO) utilizando a equação 2, foi possível calcular o valor de exposição (EV) a partir do qual se calculou a luminância (L) em  $\text{cd}/\text{m}^2$  utilizando a equação 3.

$$EV = \log_2 \left( \frac{\left( \frac{f^2}{s} \right)}{\left( \frac{ISO}{100} \right)} \right) \quad (\text{equação 2}) [53]$$

$$2^{EV} = \frac{L \cdot ISO}{K} \quad (\text{equação 3}) [53]$$

Onde,

$EV$  é o valor da exposição da máquina fotográfica;

$/f$  é a abertura do diafragma

$/s$  é a velocidade do obturador

$ISO$  é a sensibilidade

$L$  é a luminância

$K$  corresponde a uma constante correspondente à calibração do medidor de luz que no caso de equipamentos Canon corresponde a 12.5.

8. A partir dos valores obtidos anteriormente é possível obter o decréscimo de luminância em função do tempo [53, 54, 55].

### Condições de Ensaio - Método 2

O segundo método de medição, foi realizado recorrendo a um medidor de luminância da *Konica Minolta, Modelo LS-110*, foram realizados ensaios de luminância com este equipamento. O equipamento utilizado na medição da quantidade de emissão de luz das amostras foi um medidor de luminância focal SLR para medir o brilho de fontes de luz e de superfícies [56].

As amostras ensaiadas são as mesmas do método 1. O procedimento para a realização destes ensaios será enumerado de seguida:

1. Cada amostra a analisar foi protegida com uma máscara de forma a deixar apenas uma área de  $500 \text{ mm}^2$  visível;

2. Cada amostras foi colocada na vertical, paralela ao equipamento de medição, medidor de luminância focal SLR;
3. A distância do equipamento à amostra foi mantida constante para todos os ensaios, de forma a haver uma boa focagem da amostra (200 mm);
4. As amostras foram excitadas com uma fonte de luz de 500 W durante 7 min.;
5. Após esse período, foi bloqueada qualquer tipo de iluminação na sala (ficando a sala completamente escura), e o equipamento começou a registrar os valores de luminância (L) até atingir a *baseline* para cada amostra ensaiada;
6. A partir dos valores obtidos anteriormente é possível obter o decréscimo de luminância em função do tempo.

Após a realização dos ensaios, foram construídos os gráficos de luminância em função do tempo, para que fosse possível perceber qual a duração e intensidade do efeito dos pigmentos quando incorporados nas matrizes poliméricas em estudo.

#### 3.3.11.2 Ensaios Visuais

Os ensaios visuais (GO / NON GO), são testes simples e intuitivos que fornecem uma resposta rápida sobre o parâmetro a avaliar. O teste consiste na observação da amostra por um observador.

Uma vez que não foi possível realizar os ensaios de luminância em todos os revestimentos, os ensaios visuais, vieram colmatar essa lacuna. Através da realização destes ensaios foi possível visualizar intensidade do efeito dos pigmentos.

#### Condições de Ensaio

Estes ensaios foram efetuados para todos os pigmentos, onde foram selecionadas algumas amostras, que foram expostas durante 5 minutos a fontes de energia adequadas (para excitar os pigmentos), em seguida foi possível observar e registrar através de imagens o efeito dos pigmentos

## 4 Resultados e Discussão

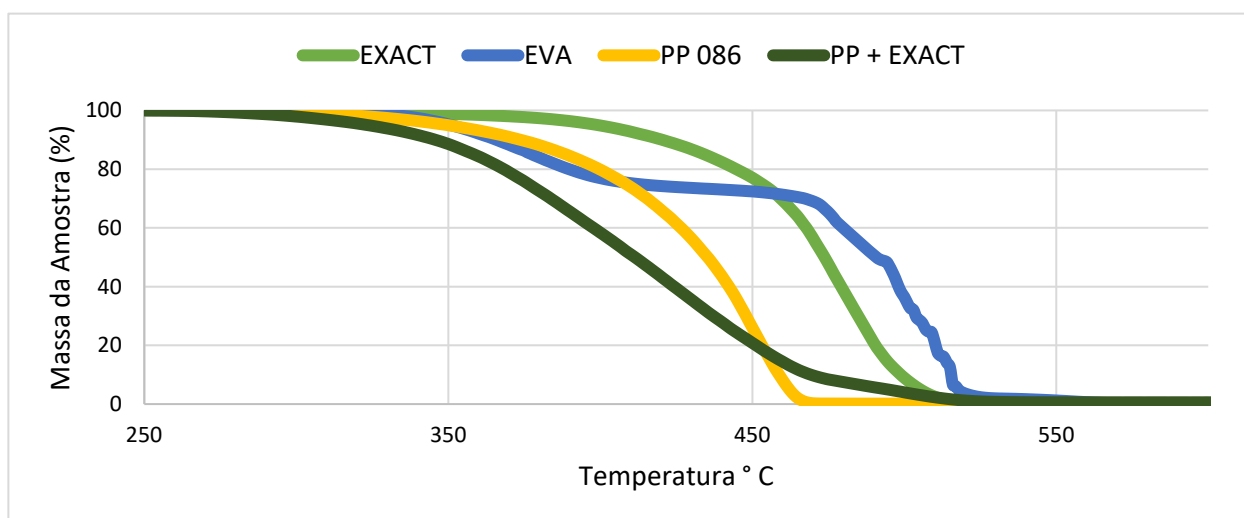
Neste capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados das análises efetuadas em cada etapa do trabalho experimental efetuado.

### 4.1 Caracterização Prévia dos Polímeros e Pigmentos

Ao longo deste tópico são analisados os resultados do estudo prévio efetuado aos polímeros base e pigmentos selecionados. Estes ensaios tiveram como objetivo estudar as propriedades térmicas dos materiais bem como o comportamento reológico dos mesmos.

#### 4.1.1 TGA

A caracterização da estabilidade térmica dos polímeros base e dos pigmentos utilizados constituiu a primeira etapa do trabalho experimental, foi efetuada a análise dos resultados da curva termogravimétrica dos mesmos, fornece importantes informações sobre a sua estabilidade térmica, o que é de extrema importância para as etapas seguintes de processamento. E destas curvas foram retiradas as informações sobre a temperatura de início de degradação, tendo já a esta temperatura o material perdido cerca de 10% da sua massa inicial, a temperatura de fim de degradação térmica e a massa residual no final do ensaio,  $R_{900\text{ }^{\circ}\text{C}}$ , as Tabelas que contém esta informação encontram-se no Anexo B. As curvas de degradação dos polímeros base podem ser observadas na **Figura 13**.



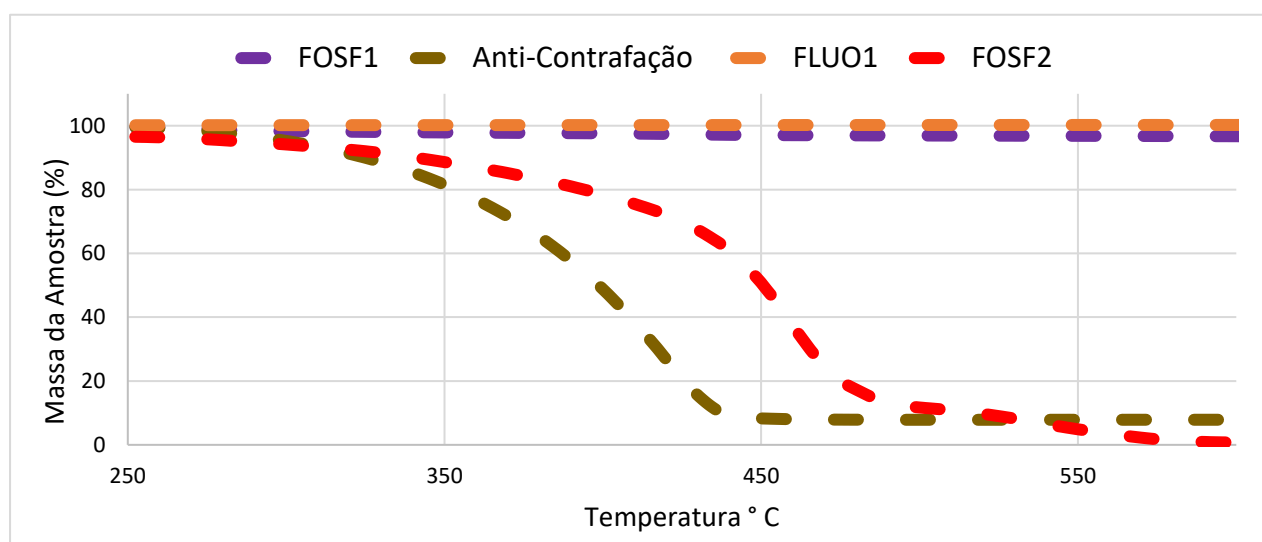
**Figura 13:** Sobreposição das curvas termogravimétricas dos quatro polímeros base utilizados na realização deste trabalho, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

É possível verificar que os todos os polímeros base são estáveis termicamente até temperaturas próximas dos 250 ° C, ver **Figura 13**, uma vez que a temperatura de início de degradação é de, 410 ° C para o PP, 447 ° C para o Exact, 346 ° C para a mistura PP + Exact e 341 ° para o EVA.

À exceção do EVA, todos os outros materiais apresentam uma única fase de perda de massa, de uma forma geral entre 300 e 550 ° C. No caso do EVA, que apresenta duas perdas, uma perda inicial entre os 341 ° C e os 498 ° C, que corresponde à degradação do acetato de vinilo, e uma segunda perda que corresponde à degradação da restante cadeia. É também possível verificar, que todos os polímeros apresentam um resíduo a 900 ° C praticante nulo.

Observa-se, contudo um fato interessante, a curva PP+Exact encontra-se antes das curvas correspondente a cada um destes materiais isolados, o que não era de todo esperado uma vez que a curva do composto devia estar entre as curvas dos dois polímeros. Tal fato pode ser explicado porque o composto sofreu um ciclo térmico prévio o que pode ter adiantado a degradação do mesmo. Assim como o revestimento foi destacado do têxtil, logo pode estar contaminado pelo têxtil.

Após a análise dos polímeros base, foram analisados os quatro pigmentos selecionados para este trabalho. As curvas termogravimétricas obtidas encontram-se na **Figura 14**, abaixo apresentada.



**Figura 14:** Sobreposição dos termogramas obtidos para os pigmentos selecionados no presente trabalho, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 ° C, a 20 ° C/min.

Pela análise da **Figura 14**, verifica-se que, tal como referenciado nas fichas técnicas, os pigmentos: anti e FOSF 2 são de base orgânica, uma vez que perdem praticamente a totalidade da sua massa durante o ensaio,  $R_{900^{\circ}\text{C}}$  Anti-contrafação = 8 % e  $R_{900^{\circ}\text{C}}$ FOSF2 = 0,64 %, enquanto os outros dois mantiveram a estabilidade térmica até aos 900 °C,  $R_{900^{\circ}\text{C}}$ FOSF1 = 95 % e  $R_{900^{\circ}\text{C}}$ FLUO1 = 100 %.

Após esta análise preliminar verificou-se que todos os polímeros-base e aditivos selecionados apresentam estabilidade térmica até os 250 °C, podendo por isso ser utilizados em processos de Extrusão, Extrusão por Fusão e Fiação por Fusão.

#### 4.1.2 MFI

A análise MFI tem como objetivo avaliar propriedades reológicas dos polímeros. A **Tabela 8** contém os resultados MFI aos polímeros base.

*Tabela 8: Resultados dos ensaios MFI.*

Amostra	Valor MFI (g/ 10 min)	MFI de referência * (g/10 min)
PP	32 $\pm$ 3	25
EVA	37 $\pm$ 2	45
Exact	31 $\pm$ 3	30
PP+Exact	30 $\pm$ 2	-

*\*valor indicado nas fichas técnicas*

O EVA apresenta-se como o polímero base mais fluído, uma vez que apresenta um valor de MFI, mais elevado. Sendo que o PP e o Exact apresentam um valor de MFI semelhante, o que facilitou o seu processamento.

Através desta caracterização inicial foi possível perceber que os polímeros selecionados são adequados para processamento por extrusão, e que possuem um comportamento reológico e degradação térmica semelhantes.

Esta análise preliminar será também usada com termo de comparação com as composições produzidas nas etapas seguintes, identificando possíveis alterações de comportamento dos materiais quando combinados.

## 4.2 Estudo das composições e revestimentos

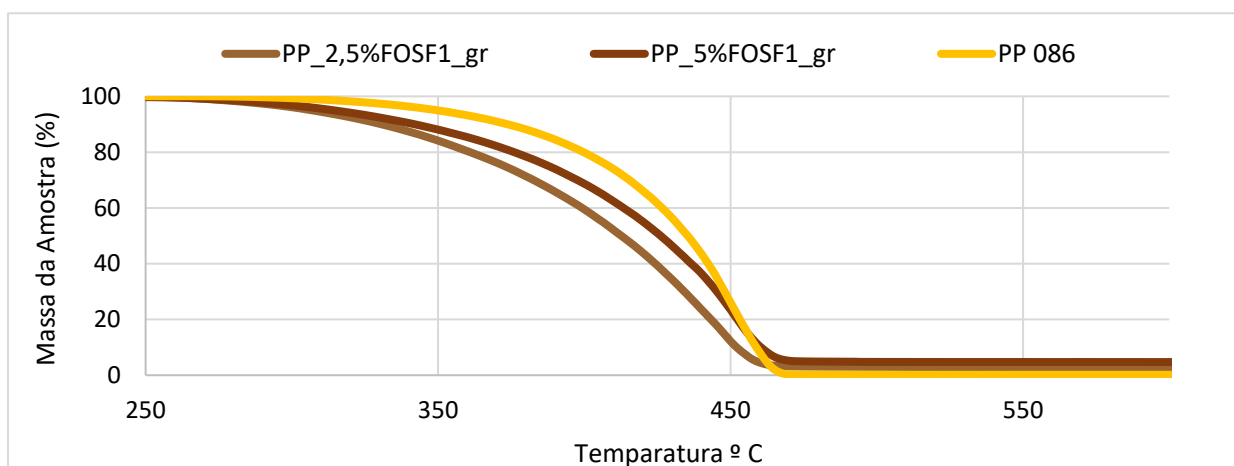
Numa fase inicial, foram produzidos compostos poliméricos utilizando 2,5 e 5 % do aditivo FOSF1 e como polímero base foi utilizado o PP. Este ensaio foi realizado com o objetivo de adquirir conhecimentos na tecnologia de composição por extrusão, assim

como, obter o composto para ser utilizado na produção de fibras por fiação por fusão. Estas composições foram alvo de estudo para averiguar a influência da incorporação do aditivo nas propriedades do material base. Os resultados deste estudo são apresentados e discutidos em seguida.

#### 4.2.1 TGA

##### ➤ Composto polimérico FOSF 1

As curvas de termogravimétricas dos compostos produzidos por são apresentadas na **Figura 15**.



**Figura 15:** Sobreposição das curvas termogravimétricas dos compostos poliméricos produzidos por extrusão, do polímero base e do aditivo utilizado, em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 900 ° C, a 20 ° C/min.

Como é possível verificar através da **Figura 15**, a adição do aditivo FOSF1 ao PP, leva a que a temperatura de degradação térmica seja mais baixa, (410 ° C para o PP puro e no caso PP + FOSF1 265 ° C). Já para os compostos PP\_2,5%FOSF1\_gr e PP\_5%FOSF1\_gr, a perda de massa inicia-se próximo dos 362 ° C e 398 ° C, respetivamente. Assim a adição do aditivo ao polímero base acelera o processo de degradação térmica do mesmo.

É possível também verificar, a partir da mesma Figura, que o PP apresenta um resíduo praticamente nulo  $R_{900^{\circ}\text{C}} = 0,12\%$ , enquanto que no caso dos outros dois compostos aditivados tal já não se verifica,  $R_{900^{\circ}\text{C}}$  (PP\_2,5%FTL1\_gr) = 2,6%, e o  $R_{900^{\circ}\text{C}}$  (PP\_5%FTL1\_gr) = 4,5, , este valor de residual obtido corresponde, aproximadamente, à percentagem de aditivo incorporado.



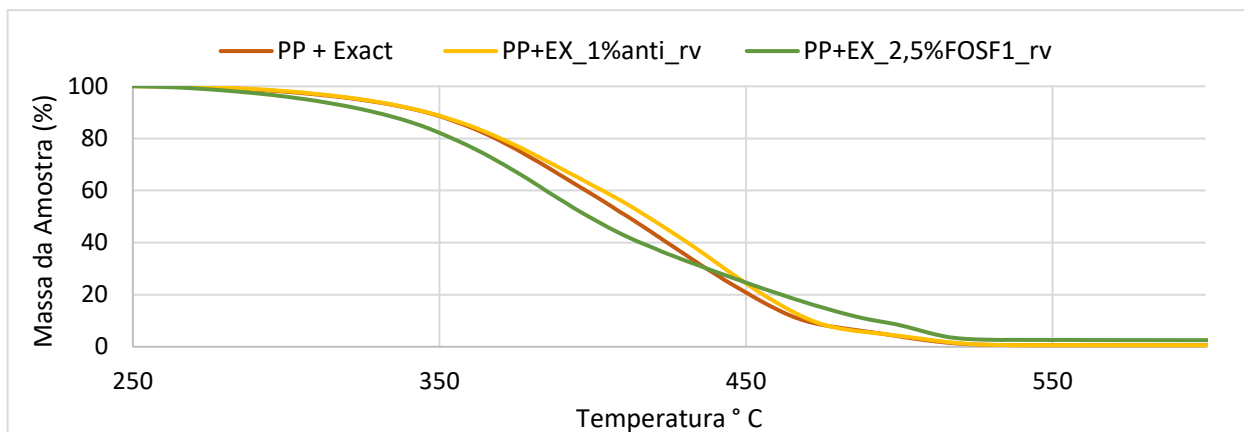
➤ Revestimento Flexíveis FOSF1e Anti-Contrafação

Após a realização das composições poliméricas acima referidas, foram produzidas fibras têxteis com a composição PP\_2,5%FOSF1\_gr e revestimentos em substrato têxtil (100% algodão) com a composição PP\_5%FOSF1\_gr, 1% do aditivo anti-contrafação.

Sendo o PP um polímero termoendurecível e o substrato flexível, a adesão entre as partes apresentou-se desafiante. Assim, foi necessário misturar um polímero que conferisse flexibilidade ao revestimento e desta forma promovesse a adesão ao substrato. Como tal, foi selecionado um polímero com boas propriedades de flexibilidade assim como bom comportamento quando aplicado como revestimento. O material selecionado foi o Exact, polímero compatível com esta poliolefina (PP) e com boa adesão ao PP e ao substrato flexível. Os polímeros foram adicionados em proporções mássicas iguais (1:1 e o aditivo a 5 % (m/m)).

No caso do aditivo anti-contrafação não houve necessidade de produzir composto polimérico, uma vez que o próprio aditivo já se encontrava na forma de masterbatch (de base PP com aditivo anti-contrafação). Assim sendo, o revestimento em substrato têxtil foi produzido diretamente pela tecnologia de Extrusão por Fusão, sem haver a necessidade de uma produção prévia de composto polimérico, logo, sem ocorrer um ciclo térmico prévio. De acordo com recomendação do fornecedor, foi adicionado 1 % de masterbatch à mistura de PP e Exact (1:1), tal como para o caso anterior.

A **Figura 16**, apresenta as curvas termogravimétricas dos revestimentos produzidos e do polímero-base a fim de se verificar a influência da adição de aditivo na estabilidade térmica dos polímeros-base.



**Figura 16:** Sobreposição das curvas termogravimétricas dos revestimentos produzidos por Extrusão por Fusão flexíveis, do polímero base e do aditivo adicionado, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 ° C, a 20 ° C/min.

Observando a **Figura 16**, verifica-se que a adição do aditivo FOSF1 e anti-contrafação ao composto PP+ Exact, não provoca grandes alterações no mesmo, uma vez que a temperatura de início de degradação é de 346 ° C para o PP + Exact, enquanto para os compostos PP+EX\_2,5%FOSF1\_rv e PP+EX1%\_anti\_rv é de 335 e 363 ° C, respetivamente.

É possível também verificar, a partir da análise da **Figura 16**, que o PP + Exact apresenta um resíduo praticamente nulo,  $R_{900^{\circ}\text{C}} = 0,51 \%$ , e que tal já não se verifica no caso dos compostos aditivados,  $R_{900^{\circ}\text{C}}(\text{PP+EX}_2,5\%\text{FOSF1}_{\text{gr}}) = 2,28 \%$  e  $R_{900^{\circ}\text{C}}(\text{PP+EX}_1\%\text{anti}_{\text{rv}}) = 0,61 \%$ , este valor de massa residual corresponde, aproximadamente, à percentagem de aditivo incorporado no composto.

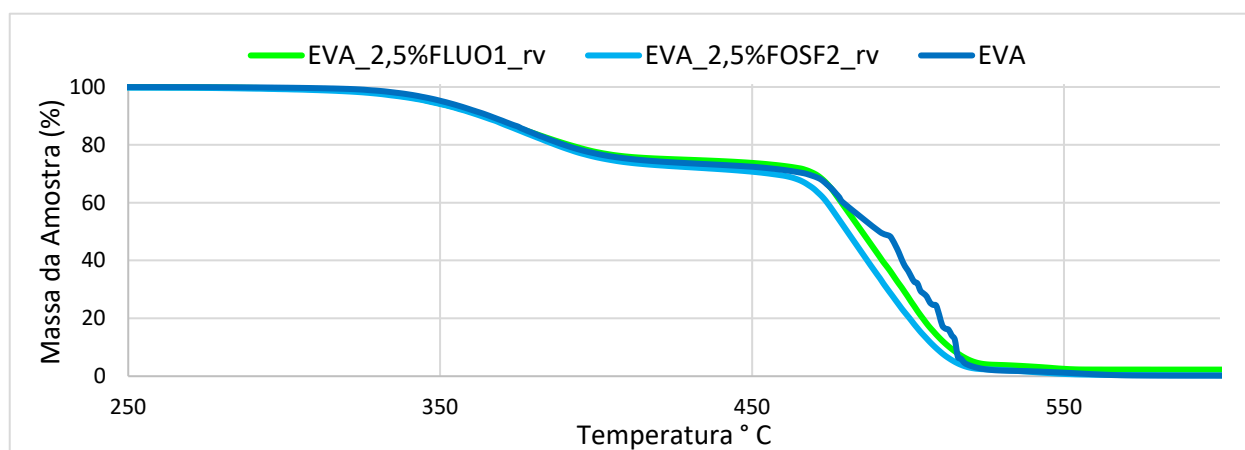
Assim, em termos de degradação térmica, a adição dos pigmentos ao polímero base não acarreta alterações significativas deste. O comportamento térmico dos dois revestimentos é muito semelhante.

#### ➤ Revestimentos FLU01 e FOSF2

Sendo objetivo deste trabalho a produção de revestimentos poliméricos com propriedades decorativas e funcionais, a utilização de um substrato têxtil, não era de todo suficiente. Assim sendo, foram utilizados substratos rígidos como é o caso de substratos de cortiça, cerâmica e MDF. Para estes materiais, a adesão dos polímeros ao substrato revelou-se mais crítica, tornando-se necessário potenciar uma boa adesão,

foram por isso utilizados dois promotores de adesão, EVA e PU-EVA, antes do revestimento.

Tendo em conta os substratos utilizados e, tal como nos substratos têxteis, teve-se em consideração a adesão, flexibilidade e boa processabilidade entre revestimento e substrato. O polímero base eleito foi o EVA, dado ser uma resina recomendada para aplicações Extrusão por Fusão, que apresenta boa adesão, flexibilidade e tenacidade. Foram produzidos revestimentos com uma aditivação de 2,5% (m/m) para cada um dos pigmentos. A **Figura 17** apresenta as curvas de degradação do polímero base e dos revestimentos produzidos.



**Figura 17:** Sobreposição das curvas termogravimétricas dos revestimentos produzidos por Extrusão por Fusão em substrato rígidos, do polímero base e do aditivo adicionado, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 °C, a 20 °C/min.

Observando a **Figura 17**, a adição do aditivo FOSF 2 ao EVA diminui ligeiramente a temperatura de início de degradação dos 341 para os 336 °C. Já no caso da adição do aditivo FLUO 1 a temperatura de início de degradação não sofre alterações. Tal como já foi referido anteriormente, a curva de degradação do EVA apresenta duas perdas, tal como se verifica no caso dos compostos produzidos com o mesmo. Verifica-se, também, a partir da análise da **Figura 17**, que o EVA apresenta um resíduo praticamente nulo,  $R_{900^{\circ}\text{C}} = 0,11 \%$ , tal como acontece no caso do revestimento,  $R_{900^{\circ}\text{C}}$  (EVA\_2,5%FOSF2\_rv) = 0,32 %. Todavia, no caso do composto produzido com o FLUO 1,  $R_{900^{\circ}\text{C}}$  (EVA\_2,5%FLUO1\_rv) = 2,40 %, que corresponde, aproximadamente, à percentagem de aditivo incorporada no polímero, uma vez que este não sofre

degradação ao longo do ensaio. Tal como no caso anterior, o comportamento térmico dos revestimentos é muito semelhante.

De uma forma geral, a realização deste ensaio veio demonstrar que a introdução do aditivo na matriz polimérica não altera significativamente a estabilidade térmica do polímero base.

#### 4.2.2 MFI

Em paralelo à realização dos ensaios de TGA das composições e revestimentos produzidos. Foram realizados os ensaios MFI, estes iniciaram-se com os *composto polimérico* processados com o aditivo FOSF1, seguidos dos ensaios de MFI aos revestimentos flexíveis, produzidos com o aditivo FOSF 1 e anti-contrafação. Os ensaios de MFI terminaram com a análise dos revestimentos em substrato rígido, produzidos com os pigmentos FLUO1 e FOSF2.

A **Tabela 9** apresenta os resultados de todos os ensaios MFI, os resultados foram agrupados tendo em conta o aditivo utilizado.

*Tabela 9: Resultados dos ensaios de MFI realizados aos compostos produzidos acompanhados do valor de MFI referência, o do polímero base.*

Amostra	Valor MFI (g/ 10min)	MFI do polímero base (g/10 min)
PP_2,5%FOSF1_gr	30 $\pm$ 2	32
PP_5%FOSF1_gr	29 $\pm$ 1	32
PP+EX_2,5%FOSF1_rv	29 $\pm$ 3	30
PP+EX_1%anti_rv	26 $\pm$ 1	30
EVA_2,5%FLUO1_rv	30 $\pm$ 1	37
EVA_2,5%FOSF2_rv	28 $\pm$ 2	37

No caso dos *composto polimérico* produzidos com o aditivo FOSF 1, é possível verificar, pela observação da **Tabela 9**, uma ligeira diminuição do valor de MFI com a adição do pigmento, sendo que o valor mais baixo de MFI corresponde à maior percentagem de aditivo MFI (PP\_2,5%FOSF1\_gr) = 30, MFI (PP\_5%FOSF1\_gr) = 29. Estes resultados mostram que a adição deste aditivo ao polímero base torna o PP mais viscoso, podendo ser mais difícil de processar. Esta diminuição do índice de fluidez pode estar relacionada com a degradação térmica que o polímero sofreu devido ao processo de extrusão. Note-se ainda, que o valor de MFI do PP\_5%FOSF1\_gr (MFI = 29 g/10min) e do PP+EX\_2,5%FOSF1\_rv (MFI = 29 g/10min) apresentam o mesmo valor, ou

seja a introdução de Exact não alterou significativamente, as propriedades reológicas do composto.

No caso da introdução do aditivo anti-contrafação na matriz polimérica PP + Exact, verifica-se uma ligeira diminuição do valor, MFI (PP+EX) = 30 g/10min e o do composto MFI (PP+EX\_\_1%anti\_rv ) = 29 g/10min, não sendo, por isso, relevante.

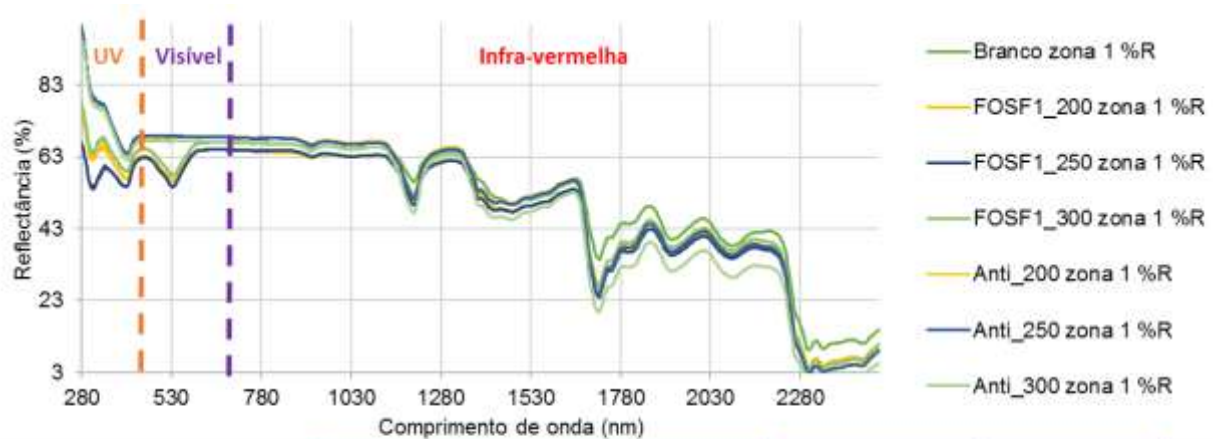
Tal como nos casos anteriores, verifica-se uma diminuição do valor de MFI, quando se adicionam os pigmentos ao polímero base, (MFI = 37 g/10min) e dos compostos EVA\_2,5%FOSF2\_rv (MFI = 28 g/10min) e EVA\_2,5%FLUO1\_rv (MFI = 30 g/10min). Contudo verifica-se que o aditivo FOSF2, confere maior viscosidade ao EVA, quando comparado com o FLUO1, uma vez que para a mesma percentagem de aditivo, apresenta um valor de MFI inferior. Identicamente ao estudo anterior, esta diminuição do valor de MFI, pode ser causada pela adição do aditivo e simultaneamente pelo perfil térmico que ocorreu durante o processamento por Extrusão por fusão.

De uma forma geral constata-se que a incorporação dos pigmentos em matriz polimérica diminui o valor de MFI dos mesmos, ou seja, observa-se um aumento da viscosidade.

### 4.2.3 UV-VIS-NIR

Dado no decorrer deste trabalho de dissertação terem sido produzidos revestimentos em substratos têxteis que, devido às suas possíveis utilizações poderão estar em contato com o utilizador (no caso do vestuário), torna-se indispensável avaliar a refletância dos mesmos para que seja possível prever o comportamento dos revestimentos quando expostos à radiação solar (possibilidade de sofrerem aquecimento com a adição dos pigmentos).

A **Figura 18** apresenta o gráfico e a tabela com os resultados obtidos neste ensaio. Englobando o valor da TSR para todas as amostras, e a percentagem refletida em cada uma das zonas do espectro solar.



	Branco	PP+EX 2,5%FOSF1			PP+EX 18 anti		
		rv_200g	rv_250g	rv_300g	rv_200g	rv_250g	rv_300g
TSR	64,669	60,093	59,977	61,342	64,224	64,416	61,253
(280-399 nm)	71,381	61,869	58,512	62,643	70,954	71,321	67,972
(400 -720 nm)	67,767	61,963	61,923	63,271	67,452	68,102	64,890
(721 -2500 nm)	61,160	58,184	58,301	59,423	60,594	60,345	57,243

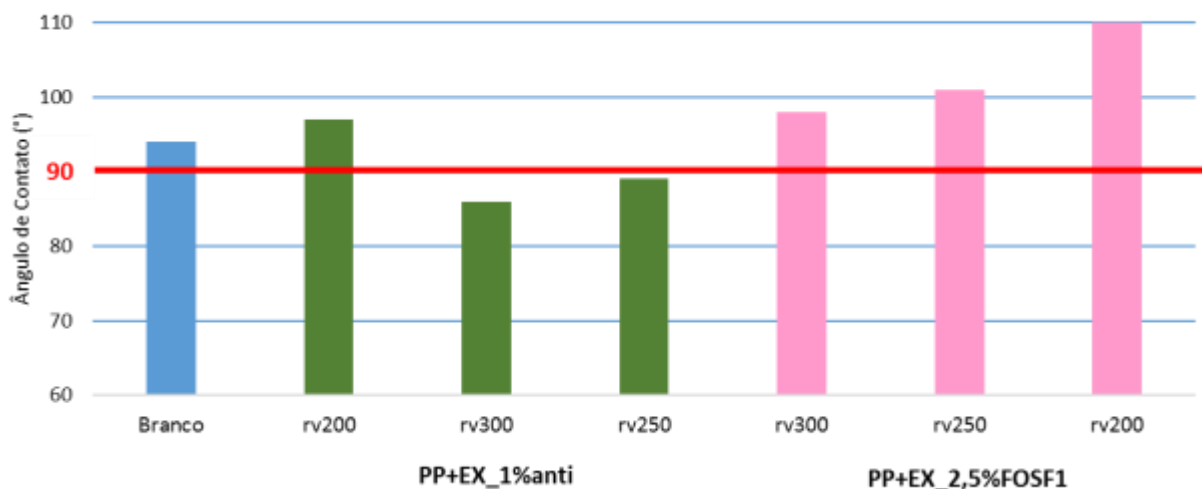
**Figura 18:** Curva de refletância dos revestimentos produzidos em substratos têxtil, desde a gama dos 280 nm até 2500 nm. Valores de refletância total, e da refletância nas diferentes zonas do espectro, para as amostras de substrato têxtil.

Verifica-se, pela análise da **Figura 18**, que na grande maioria das amostras, a região entre os 280-399 nm, região UV, é onde há maior percentagem de luz refletida. Não são visíveis variações significativas no valor da TSR, comparando a amostra Branco (têxtil sem revestimento), com as amostras revestidas, assim sendo, e tendo em conta os conhecimentos adquiridos nos trabalhos anteriormente realizados, significa que não haverá variações significativas na temperatura dos materiais.

A produção de revestimento no substrato têxtil, assim como o aumento da gramagem dos revestimentos, não têm influência significativa temperatura das amostras.

#### 4.2.4 Ângulos de Contato

Estes ensaios tiveram como objetivo quantificar o ângulo de contato entre as superfícies das amostras. A **Figura 19** apresenta o gráfico com os resultados deste ensaio, estando assinalado a vermelho, os 90 °, para ser fácil distinguir, as amostras hidrofóbicas das hidrofílicas.

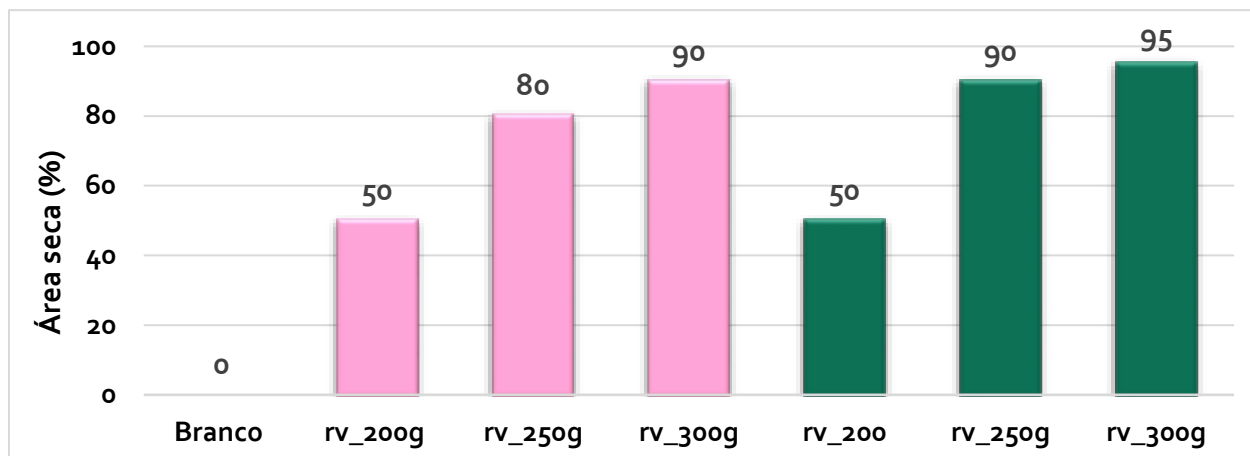


**Figura 19:** Resultados da medição dos ângulos de contato dos revestimentos em substrato têxtil, usando água como solvente.

Pode verificar-se que apenas uma amostra apresenta um ângulo de contacto inferior a  $90^\circ$  (muito próximo desse valor), ver **Figura 19**. Portanto, a maioria das amostras apresentam um comportamento hidrofóbico, repelem a água. O que não é de todo desejável. O que se pretende de um têxtil é que este seja hidrofílico, ou seja, permeável, e que assim ajude a eliminar a humidade resultante da regulação térmica do corpo (transpiração). Os revestimentos com as gramagens mais baixas, são por isso os melhores para aplicações em vestuário, uma vez que para gramagens superiores o revestimento torna-se impermeável.

#### 4.2.5 Teste do Chuveiro

O teste do chuveiro foi realizado com o objetivo de medir a resistência ao molhamento dos tecidos utilizados, com a adição do revestimento. Os resultados dos testes foram obtidos por comparação direta com imagens da norma e podem ser observados na **Figura 20**.



*Figura 20: Resultados teste do chuvaireiro.*

Segunda a norma, as amostras que apresentem o valor '0' apresentam um comportamento completamente permeável, deixando passar toda a água e as amostras com valor de 100 apresentam um comportamento completamente impermeável, apresentando-se a amostra seca no fim do ensaio. A amostra de têxtil, tal como esperado é completamente permeável, uma vez que é 100% algodão. Com o aumento da percentagem da gramagem utilizada para revestir, há um acentuado aumento na impermeabilidade das amostras, o que era esperado uma vez que foi realizado um revestimento polimérico. Assim sendo, pode verificar-se que as amostras revestidas com uma gramagem de 300g são impermeáveis à água.

Neste caso, tal como no interior, não se pretende que as amostras sejam completamente impermeáveis, uma vez que tem de ser possível a eliminação da humidade do corpo do utilizador. Uma solução para este problema seria utilizar revestimentos com gramagens inferiores, que segundo os resultados apresentados, seriam menos impermeáveis à água.

#### **4.2.6 Comportamento ao Fogo**

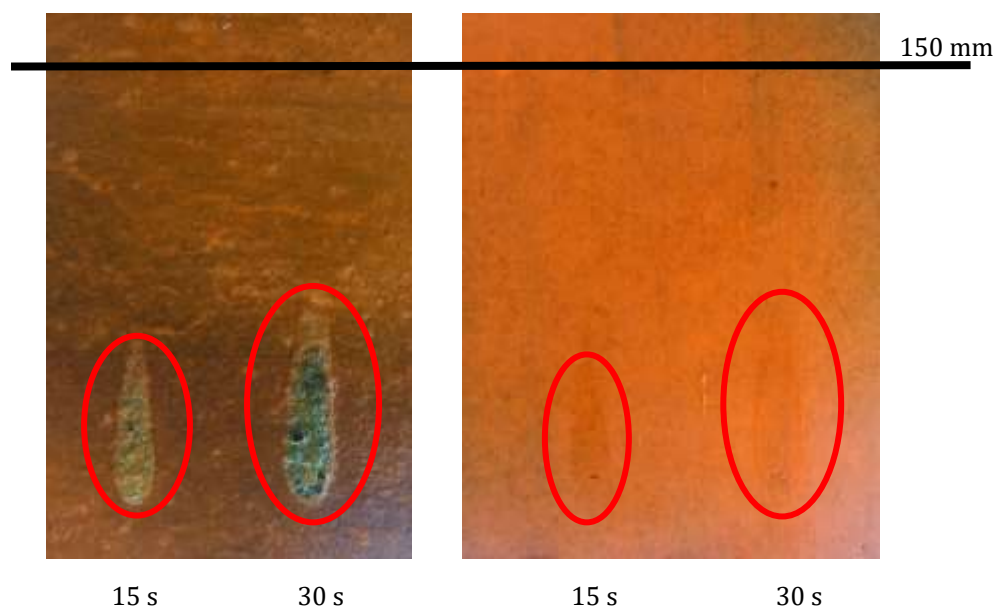
Uma vez que foram utilizados substratos rígidos, como cerâmica, cortiça e MDF, que podem ser utilizados em diversas aplicações na área da construção, é importante avaliar o comportamento das amostras revestidas ao fogo. No primeiro ensaio a amostra esta exposta à chama 15 s, já no segundo ensaio está exposta 30 s.

Não se verificou em nenhum dos ensaios a ignição da amostra, o alcance da marca de 150 mm, nem a ignição do papel de filtro. Já no que diz respeito há formação de gotículas, isto verificou-se para todas as amostras. A **Tabela 17**, presente no Anexo



D contém todos os resultados deste ensaio. A sua análise permite verificar que no caso dos substratos de cortiça há geração de fumo logo no primeiro ensaio, 15 s de exposição já há chama, o que não acontece com os outros substratos.

A **Figura 21** apresenta duas imagens captadas após a realização do ensaio, correspondentes às amostras EVA\_2,5%FLU01\_cc, e EVA\_2,5%FLU01\_cer, onde são visíveis as marcas deixadas pela exposição à chama.



**Figura 21:** Resultados dos ensaios de comportamento ao fogo.

Na Figura acima apresentada, as amostras possuem o mesmo polímero base, EVA, e o mesmo aditivo adicionado, FLU01, apenas diferem nos seus substratos, à esquerda cortiça castanha, à direita cerâmica. Os resultados apresentados na **Tabela 17**, sugerem que o comportamento ao fogo é influenciado pelo substrato, uma vez que como podemos verificar os substratos de cortiça apresentaram uma marca mais acentuada após o ensaio (pior comportamento ao fogo), contrariamente aos substratos de cerâmica que apresentam uma marca mais ligeira (melhor comportamento ao fogo), pelo mesmo teste. Assim sendo, os substratos de cerâmica são os mais indicados para resistir a este tipo de

#### 4.2.7 Teste de Adesão

A realização do ensaio de adesão teve como objetivo avaliar as diferenças entre a utilização dos dois adesivos selecionados, EVA e PU-EVA, assim como avaliar a adesão entre o polímero e o substrato.

Verificou-se, após a realização do teste de adesão que em nenhuma das amostras houve uma percentagem de revestimento destacado superior a 5%, ou seja, a adesão do revestimento ao substrato esta assegurada. Não foi possível identificar diferenças significativas entre os dois adesivos utilizados. No Anexo E, pode ser consultada a **Tabela 18** que contém todos os resultados deste ensaio, bem como a **Figura 33** que contém as imagens padrão presentes na Norma, que serviram de referência para este ensaio.

#### 4.2.8 Ensaio de Envelhecimento

Nos ensaios de envelhecimento é possível estimar qual será o comportamento do revestimento quando exposto à radiação ultravioleta. Na **Figura 22**, pode observar-se a amostra EVA\_2,5%FLUO\_mdf, após ensaio.



*Figura 22: Imagem obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostra com EVA como polímero base e FLUO1 com aditivo adicionado, ao substrato de MDF.*

Analisando a **Figura 22**, consegue verificar-se a ocorrência de degradação das propriedades do filme, uma vez que a parte da amostra que estava desprotegida sofreu uma alteração de cor (escureceu). Esta alteração de cor ocorreu apenas em três amostras que possuíam um revestimento com o aditivo fluorescente. No caso das amostras com aditivo fosforescente 2, não ocorreu nenhuma alteração no filme. É de salientar que a análise destes ensaios foi apenas visual, sendo necessário recorrer a ensaios de colorimetria para ter resultados mais seguros no que toca às alterações de cor dos revestimentos.

No caso das amostras em que se registou alteração de cor, seria conveniente a utilização de um aditivo adicional, anti-radiação ultravioleta, não permitindo assim a degradação das propriedades do revestimento.

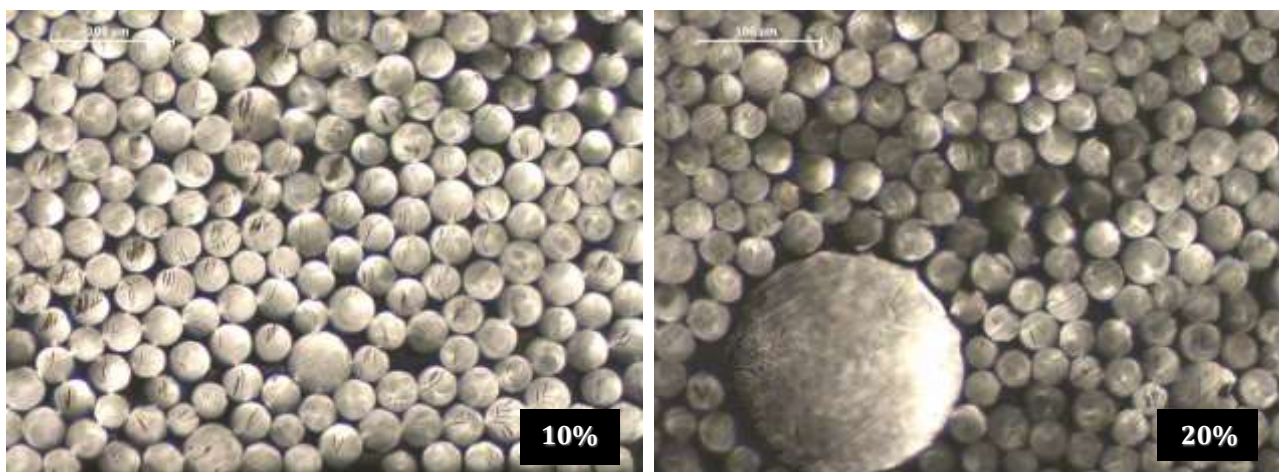
### 4.3 Estudo das Fibras Produzidas por *Fiação por Fusão*

Ao longo do presente ponto de discussão são apresentados e discutidos os resultados das análises de microscopia e ensaios mecânicos efetuados nas fibras produzidas por Fiação por Fusão.

As fibras foram produzidas com uma geometria bainha-núcleo, contendo no seu núcleo PP e na parte exterior, diferentes percentagens da mistura PP<sub>2</sub>,5%FOSF1<sub>gr</sub> com PP. O aumento da percentagem de composto utilizado, de 10 para 20% tornou o processo muito instável, não sendo mesmo possível produzir fibras com percentagens superiores a 20% (na parte exterior da fibra), uma vez que o composto se degradava ainda no interior da extrusora quebrando os filamentos. Foram ainda produzidas fibras com 1% do aditivo anti-contrafação, sendo que neste caso foi possível processar várias percentagens, na parte exterior da fibra, 10, 20, 40 e 80%, sem ocorrência de problemas.

#### 4.3.1 Microscopia ótica

O recurso à microscopia ótica teve como objetivo ver as diferenças na geometria das fibras produzidas, bem como identificar o núcleo e a camada externa das mesmas. Na **Figura 23** é possível observar as imagens obtidas por Microscopia Ótica das fibras produzidas com o aditivo FOSF1.

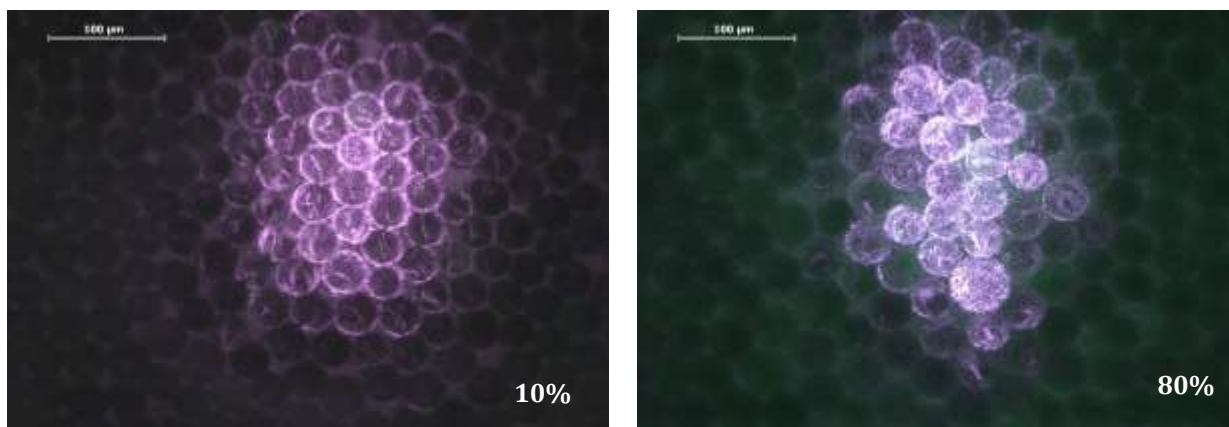


**Figura 23:** Imagens obtidas por microscopia ótica, das fibras produzidas por Fiação por Fusão, contendo PP no núcleo e PP+FOSF1 na camada externa.

Analisando a **Figura 23** apresentada, nota-se que não foi possível distinguir a camada interna, *núcleo*, da camada externa, *bainha*. Fato que pode ser justificado devido ao próprio composto utilizado na parte externa, conter já uma grande

percentagem de PP, resultando numa fibra com um aspeto homogêneo. A imagem da direita pertence à fibra produzida com 20% do FOSF1, PP\_20%FOSF1\_fb. Nesta imagem já se começam a observar os problemas de extrusão de fibras para percentagens superiores, uma vez que já se observam filamentos de elevado diâmetro, resultantes da degradação do composto no interior da extrusora. A existência de filamentos com diâmetros muito distinto torna as fibras quebradiças, sendo por isso, a fibra com 10% do FOSF1, visível no lado direito da **Figura 23**, a mais viável para produção.

Foi também observado e registado o efeito da incidência de uma fonte de luz, adequada das fibras produzidas com 1% do aditivo anti-contrafação, iluminadas pela radiação laser, na **Figura 24** constam as imagens obtidas por MO.



**Figura 24:** *Imagens obtidas por microscopia ótica, das fibras produzidas contendo PP no núcleo, e na camada externa o masterbatch anti-contrafação, tendo no momento da captação da imagem, a incidir sobre elas a fonte de energia adequada.*

A produção de fibras contendo o masterbatch anti-contrafação é um processo muito mais estável que a produção de fibras com o composto PP+FOSF1, uma vez que neste caso foi possível produzir fibras com 10,20,40 e 80%.

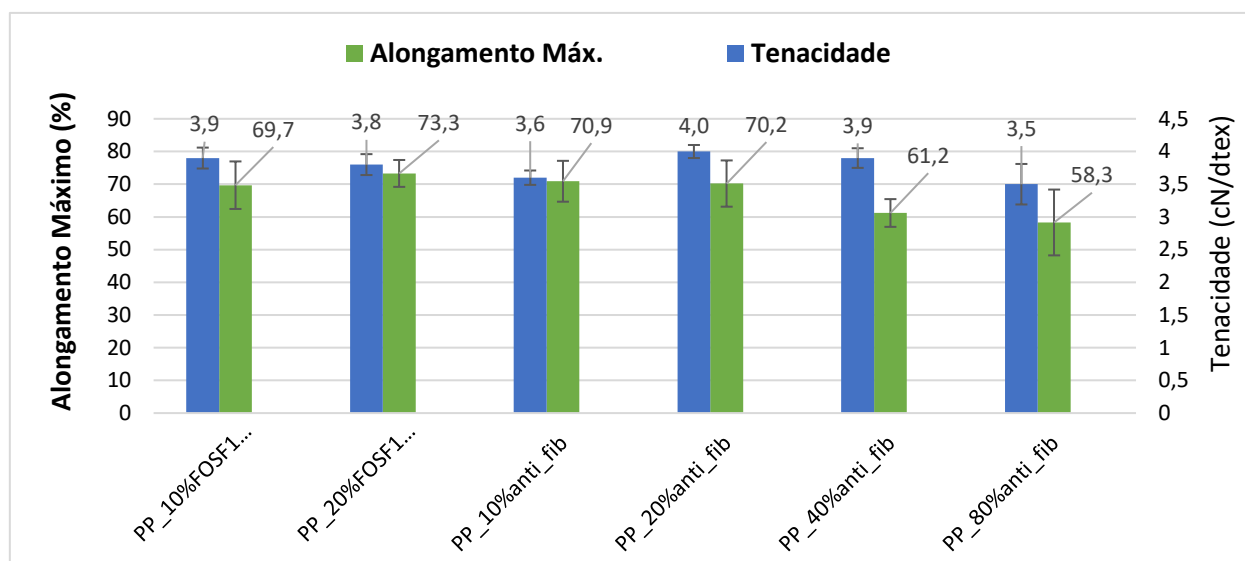
Tal como no caso anterior, também não foi possível distinguir a camada interna da camada externa, para nenhuma das percentagens, pelo mesmo motivo, uma vez que o composto usado nessa camada continha já PP.

A observação da **Figura 24** não permite identificar a intensificação do brilho com o aumento da percentagem de composto utilizada. Era esperado que a fibra PP\_80%anti\_fb, apresentasse um brilho muito mais intenso que a fibra PP\_10%anti\_fb, uma vez que contém uma maior percentagem de composto, mais acentuado seria o seu efeito. O que se verifica é uma intensidade de brilho semelhante para todas as

composições. Assim sendo, para aplicações onde o custo seja relevante, a fibra produzida com 10% de composto será suficiente para que o efeito se faça sentir.

### 4.3.2 Ensaios de Tração

Os ensaios mecânicos às fibras produzidas tiveram como objetivo a sua caracterização em relação ao seu alongamento e tenacidade, para que fosse possível melhor compreender o seu desempenho em serviço. A **Figura 25** apresenta o gráfico com os valores de tenacidade e alongamento das fibras produzidas e estiradas.



**Figura 25:** Tenacidade e alongamento máximo, das fibras produzidas por Fiação por Fusão.

Embora se verifique uma tendência de decréscimo do alongamento máximo e da tenacidade com o aumento da percentagem de aditivo, verifica-se, tendo em conta os limites dos erros associados, que todas as medições realizadas são bastante semelhantes entre si.

A gama de valores e tenacidade situa-se 3,5 - 4 cN/dtex, sendo que o mínimo para a produção de tecidos é 2.

No caso do alongamento, este varia entre 58% - 74%, é um pouco elevado para a produção de tecidos ( $A = 20\%$ ), mas ótimo para a produção de malhas ( $A > 40\%$ ).

Assim sendo todas as fibras podem ser utilizadas para a produção de estruturas têxteis, nomeadamente malhas e tecidos.

Uma vez que os resultados dos ensaios mecânicos são muito idênticos, a seleção das possíveis composições para produção de fibras, passa pelos resultados dos ensaios de luminosidade. O efeito luminoso do aditivo anti-contrafação, manifesta-se logo para

percentagens mais baixas, sendo que para aplicações onde o custo seja relevante, e tendo em conta que a adição de quantidades de percentagens de aditivo superiores é mais dispendiosa, a fibra com 10% de aditivo será suficiente para que o efeito se faça sentir.

## 4.4 Ensaios Funcionais

Uma vez que a função dos revestimentos, desenvolvidos no âmbito do presente trabalho, é a produção de luz, tornou-se importante quantificar essa luz emitida pela amostra. Para tal foram realizados ensaios de luminância e ensaios visuais.

### 4.4.1 Luminância

Os ensaios de luminância permitem calcular a quantidade de luz emitida por um material, ou seja, a intensidade do brilho emitido pela amostra.

Os ensaios de luminância só podem ser aplicados a amostras fosforescentes, que mantenham a emissão de luz, após a retirada da fonte, assim estes ensaios apenas foram aplicados às amostras produzidas com os pigmentos fosforescente 1 e fosforescente 2. De acordo com um teste laboratorial realizado ao mesmo tipo de pigmentos os valores de luminância situam-se na gama de 1,5-1,7 cd/m<sup>2</sup>, dois minutos após a exposição à fonte de luz [52].

#### Resultados Ensaio - método 1

Neste método vão ser analisados apenas os resultados referentes a uma das amostras mais representativas. A abertura do diafragma, 2,8 f e a sensibilidade, 100 ISO, foi a mesma para todos os ensaios. Os resultados do ensaio de luminância à amostra PP+EX\_2,5%FOSF1\_rv, são apresentados de seguida e podem ser consultados na **Tabela 10**.

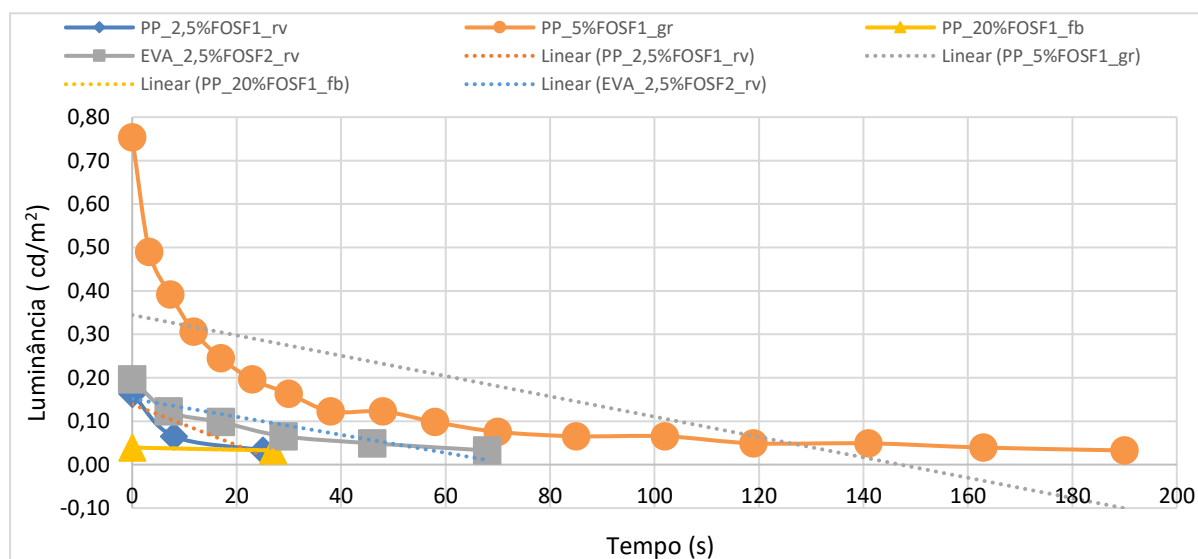


**Tabela 10:** Resultados do ensaio de luminância, realizado de acordo com o Método 1, na amostra PP+EX\_2,5%FOSF1\_rv.

Imagens			
Tempo (s)	0	8	25
Velocidade obturador (s)	6	15	30
Valor de exposição (EV)	0,4	-0,9	-1,9
Luminância (L)	0,2	0,07	0,03

O tempo de exposição, tempo que a câmara demora a captar a imagem, aumenta com a diminuição da intensidade de luz emitida, o que pode ser explicado devido fato da máquina precisar de compensar esta falta de luminosidade.

No caso particular deste pigmento, o valor de luminância obtido é bastante inferior ao do teste laboratorial acima referido ( $1,5-1,7 \text{ cd/m}^2$ ), o que pode ser explicado pela baixa percentagem de aditivo adicionado. A intensidade da radiação emitida mantém-se praticamente igual, no caso aqui apresentado, durante 25 s não se verificando decaimento na emissão de radiação. Os resultados das restantes amostras, encontram-se disponíveis para consulta no Anexo G. Na **Figura 26** encontra-se o gráfico luminância em função do tempo, obtido através do Método 1, para todas as amostras em teste.



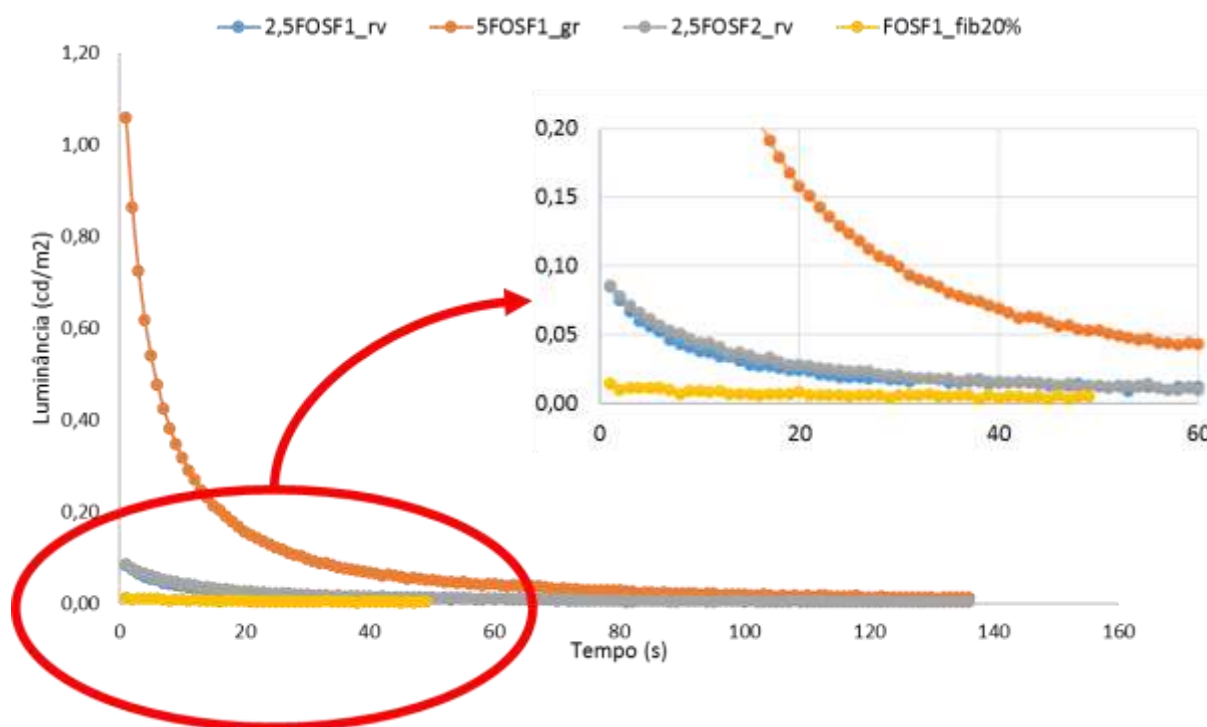
**Figura 26:** Luminância em função do tempo, obtido através do Método 1.

Os valores de luminância máxima observados na **Figura 26**, são muito semelhantes para todas as amostras, à exceção da amostra PP\_5%FOSF1\_gr, o valor de luminância deste composto já se encontra de acordo com os valores encontrados na bibliografia. Também no caso da duração do efeito luminoso esta amostra se destaca de todas as outras, note-se que o efeito se faz sentir até cerca de 190 s de ensaio, enquanto que no caso das outras amostras esta duração não vai além de 60 s.

O destaque desta amostra em relação a todas as outras pode dever-se fato de esta conter uma percentagem de aditivo superior.

### Resultados Ensaio - Método 2

Os resultados dos ensaios de luminância de acordo com o Método 2, são apresentados na **Figura 27**, tendo sido necessário realizar um gráfico sem a curva do PP\_5%FOSF1\_gr, para melhor interpretar os resultados das outras amostras.



**Figura 27:** Luminância em função do tempo, obtido através do Método 2.

Tal como apresentado no método anterior, a amostra PP\_5%FOSF1\_gr exibe o valor de luminância mais elevado, e a amostra PP\_20%FOSF1\_fib, o menos valor. O que é explicado pelas diferentes percentagens de aditivo incorporado. A produção de fibras



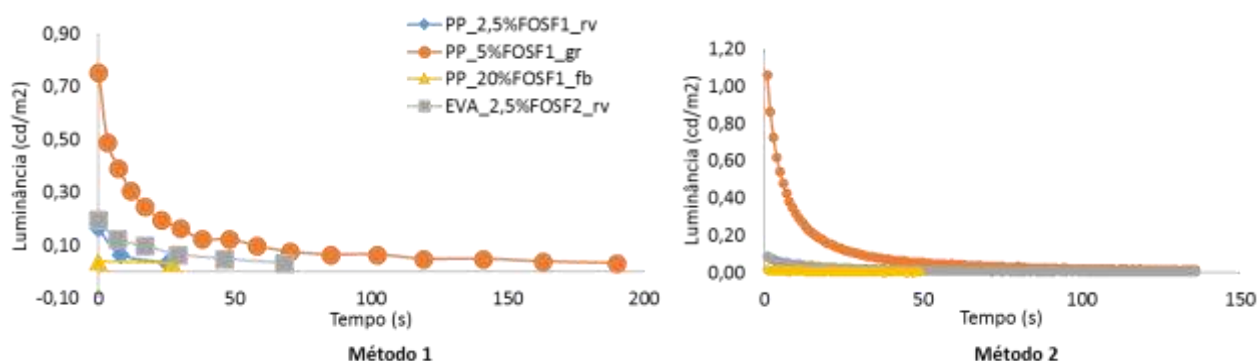
ocorre a partir do composto PP\_2,5%FOSF1, ou seja, o aditivo já se encontra diluído, sendo a sua percentagem no produto final de aproximadamente 0,25%.

Todas as amostras possuem um pico de intensidade de brilho emitida, nos primeiros segundos, seguido de um decaimento dessa intensidade, ficando a amostra a emitir luz, com intensidades inferiores.

No caso das amostras PP\_2,5%FOSF1\_rv E EVA\_2,5%FOSF2\_rv, apesar de serem utilizados pigmentos diferentes, possuem a mesma percentagem aditivo e o mesmo processo de produção. Constata-se que o valor de luminância, apesar de baixo, é muito semelhante para ambas as amostras. No caso de se pretender valores de luminância mais elevados, semelhantes aos encontrados na bibliografia, poderá aumentar-se a percentagem de aditivo no revestimento. O tempo de decaimento das amostras é também, muito semelhante, como podemos ver no corte realizado sobre o gráfico, as curvas praticamente se sobrepõem. Assim este processo mostra-se viável para ser aplicado aos vários substratos, mantendo o efeito ao longo de alguns minutos.

#### Comparação dos dois Métodos

Os ensaios de luminância foram realizados segundo dois métodos distintos, no caso do Método 1, estes valores foram obtidos através de uma máquina fotográfica, com fotómetro acoplado e, no caso do Método 2, através de um medidor de luminância. A **Figura 28** contempla os gráficos, luminância em função do tempo, obtidos por ambos os métodos, para as amostras PP\_5%FOSF1\_gr, PP+EX\_2,5%FOSF1\_rv, PP\_10%FOSF1\_fib e EVA\_2,5%FOSF2\_rv.



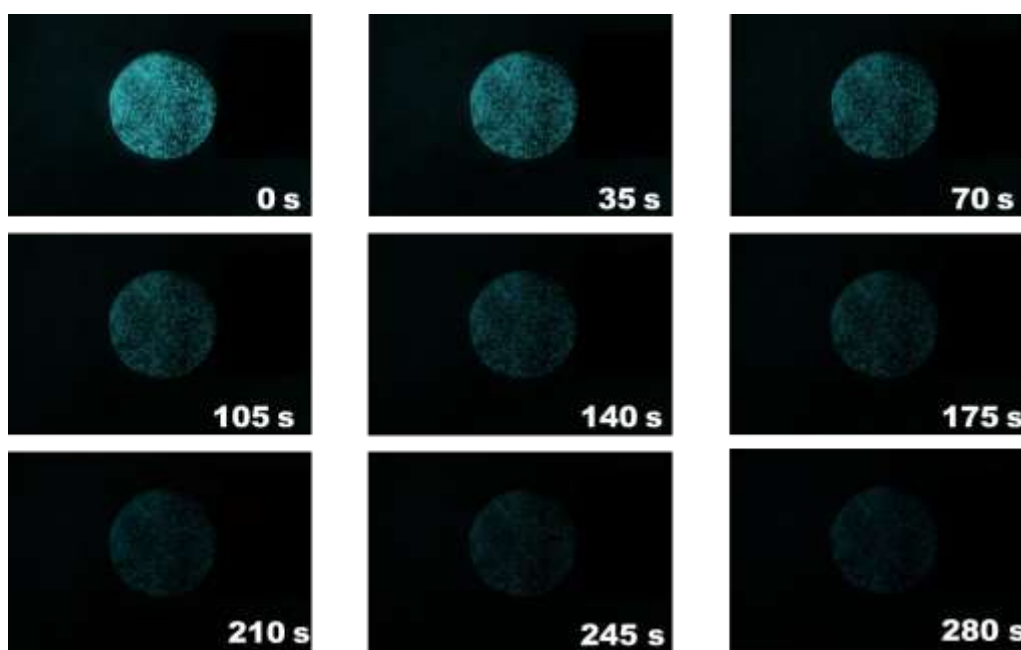
**Figura 28:** Luminância em função do tempo obtidos através do Método 1 e 2.

Observando a **Figura 28**, são visíveis as semelhanças entre os dois gráficos, as curvas representativas de cada amostra apresentam o mesmocomportamento. Todavia nota-se que no Método 2 as amostras apresentam valores de luminância mais elevados,

$L$  (PP\_5%FOSF1\_rv) Método 1 = 0,80 cd/m<sup>2</sup>, enquanto que  $L$  (PP\_5%FOSF1\_gr) Método 2 = 1,10 cd/m<sup>2</sup>, o que pode dever-se ao fato do fotômetro ser mais preciso que a máquina fotográfica.

#### 4.4.2 Ensaio Visuais

Os ensaios visuais serviram para perceber de uma forma rápida e intuitiva qual o efeito da incorporação dos pigmentos na matriz polimérica. A **Figura 29**, contém as imagens referentes à amostra com PP e FOSF2, em substrato rígido EVA\_2,5%FOSF2\_rv.



*Figura 29: Diminuição da intensidade de luz emitida em função do tempo, pela amostra EVA\_2,5%FOSF2, após 5 min de exposição à fonte de radiação.*

Segundo informações contidas na ficha técnica, o efeito dos aditivos podia durar desde minutos até algumas horas, dependendo do tempo que, anteriormente, esteve exposto à fonte de energia, todavia, tal não se verifica no caso dos revestimentos. Neste caso, as amostras apresentam um ponto de saturação, a partir do qual independentemente do tempo que estejam expostos a radiação tal não se revelará, num efeito mais duradouro. Nos segundos iniciais apresentam uma intensidade elevada, contudo rapidamente este efeito decai, ficando a emitir radiação, mas com menor intensidade, tal como acontece no caso da amostra presente na **Figura 29**. Este ensaio foi realizado para todas as amostras produzidas, sendo possível consultar os resultados completos no Anexo H.

### 4.4.3 Simulação 3D

As simulações 3D permitem ao utilizador visualizar, ainda que de forma virtual, o produto final produzido, e incorporá-las nos ambientes desejados.

Assim, e uma vez que o objetivo deste trabalho, centrou-se na produção de revestimentos poliméricos decorativos e funcionais, que seriam utilizados, nomeadamente, na construção de edifícios, foi proposto fazer uma simulação, que mostrasse o efeito da pavimentação de uma sala de estar comum, com cerâmica revestida com pigmentos fosforescentes, assim como o efeito dos pigmentos numa móvel revestido a cortiça. Os resultados dessa simulação são visíveis na **Figura 30**.



*Figura 30: Imagens fotorrealistas, que ilustram uma aplicação pratica dos revestimentos produzidos ao longo deste trabalho.*

A utilização destes pigmentos na área da construção, assume duas funções, como se observa na Figura acima apresentada, uma função decorativa, tornando o ambiente esteticamente mais agradável, e ao mesmo tempo funcional, na ausência de luz, a presença destes revestimentos pode ser muito útil para o utilizador, ajudando-o a movimentar-se e ter a perceção do que se passa á sua volta.

## 5 Conclusões

O objetivo da presente dissertação consistiu no desenvolvimento de revestimentos poliméricos com propriedades decorativas e funcionais que pudessem ser aplicados em substratos dissimilares como, cerâmica, cortiça e MDF, e de uma forma geral, foi possível concluir que a introdução do aditivo na matriz polimérica não afeta significativamente as propriedades do material base.

É possível observar-se o efeito fosforescente e fluorescente em revestimentos poliméricos aditivados com 2,5% de pigmento, em substratos têxteis e rígidos. O efeito luminoso anti-contrafação é visível em revestimentos de PP e Exact com 1% de aditivo.

A duração do efeito fosforescentes dos revestimentos aumenta com o tempo de exposição à fonte de iluminação, até ao ponto de saturação. A intensidade de emissão de luz dos revestimentos fosforescentes e fluorescentes aumenta com o tempo de exposição à fonte de iluminação e com o aumento da frequência da radiação incidente.

As fibras aditivadas com 10% do aditivo FOSF 1 apresentam fosforescência. Não é possível produzir fibras com 20% deste aditivo devido à degradação desta. As fibras aditivadas com 10, 20 e 40 % de aditivo anti-contrafação apresentam efeito luminoso semelhante.

A produção de revestimentos poliméricos em substratos têxteis torna-os impermeáveis e hidrofóbicos á agua, mas não altera a sua taxa de refletância solar.

Os revestimentos produzidos em substrato rígido apresentam resistência ao fogo e ao envelhecimento por exposição á radiação.

### 5.1 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação do presente trabalho, prendeu-se com o fato de não ter sido possível obter no mercado pigmentos cromáticos.

Como sugestões para trabalhos futuros seria interessante, no caso dos substratos flexíveis seria interessante testar revestimentos com gramagens menores, tornando-os mais permeáveis e assim mais aptos para serem aplicados em têxteis. Já no caso dos revestimentos em substratos rígidos seria interessante, recorrer a ensaios no colorímetro para analisar se as coordenadas de cor sofreram alteração durante os ensaios de envelhecimento.

## Referências

- [1] Peter Bamfield, "*Chromic Phenomena: The Tehnological Applications of Colour Chemistry*." Cambridge, 2001.
- [2] "Investigadores portugueses desenvolvem pulseira para detectar febre em bebês.," *Público*, 2013.
- [3] Marvin C. Goldberg and Eugene R. Weiner, "*The Science of Luminescence in Luminescence Applications*". American Chemical Society Symposium Series, Washington, DC, pp 1-22, 1989.
- [4] Larissa P. Bilhalba, "*Os Fenômenos da Luminescência*," Relatório da Disciplina de Física Moderna da Licenciatura em Física, Universidade Federal de Pelotas, Brasil, 2011.
- [5] "O que é o Fotoluminescente?" [Online]. Available: <http://www.sinalux.eu/pt/produtos/o-que-e-o-fotoluminescente/>. [Accessed: 29-Aug-2016].
- [6] "Luminância vs. Iluminância" [Online]. Available: <http://sensing.konicaminolta.com.br/201n5/09/luminancia-vs-iluminancia/>. [Accessed: 28-Sep-2016].
- [7] A Guide to Photoluminescence," Brochura da Rowmark, "pp. 4-5, 2011.
- [8] Bernard Valeur and Mário Berberan-Santos, "*A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory*," *Chemical Education*, pp. 731-738, 2011.
- [9] "*An Introduction to Phosphorescence Spectroscopy*," Brochura PerkinElmer, 2000.
- [10] Anna Köhler, Joanne S. Wilson, and Richard H. Friend, "*Fluorescence and Phosphorescence in Organic Materials*," *Advanced Engineering Materials*, no. 7, pp. 453-459, 2002.
- [11] José Pedro Donoso, "*Espectroscopia Eletrônica: Espectros de emissão e luminescência*", *Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil*.
- [12] Dipika Bansal, Swathi Malla, Kapil Gudala, "*Anti-Counterfeiting Technologies: A Pharmaceutical Industry Perspective*," *Scientia. Pharmaceutica*, pp. 1-13, 2013.
- [13] "Anti Counterfeiting" [Online]. Available: [http://www.bpf.co.uk/plastipedia/additives/Anti\\_Counterfeiting.aspx](http://www.bpf.co.uk/plastipedia/additives/Anti_Counterfeiting.aspx). [Accessed: 23-May-2016].
- [14] "*Anti-counterfeit additives for brand protection*," Brochura Addmaste enviada junto com os aditivos.
- [15] "*Verimaster 1297*," Brochura Addmaster, vol. 44, no. 3947927, p. 3947927, 2006.
- [16] "*Verimaster Technology*." [Online]. Available: <http://www.addmaster.co.uk/verimaster/verimaster-technology>. [Accessed: 04-Apr-2016].
- [17] Arno Seeboth, Ralf Ruhmann, and Olaf Mühlhing, "*Thermotropic and Thermochromic Polymer Based Materials for Adaptive Solar Control*," *Materials*, pp. 5143-5168, 2010.
- [18] Arno Seeboth, Detlef Lotzsch and Ralf Ruhmann "*First example of a non-toxic*

- thermochromic polymer material-based on a novel mechanism,” Journal of Materials Chemistry*, vol. 1, no. 16, 2013.
- [19] John C. Crano and Robert J. Guglielmetti, *“Organic Photochromic and Thermochromic Compounds,”* vol. 2, United State of America, 1999.
- [20] Arno Seeboth, Detlef Loetzsch, and Ralf Ruhmann, *“Piezochromic Polymer Materials Displaying Pressure Changes in Bar-Ranges,” American Journal of Materials Science*, vol. 1, no. 2, pp. 139-142, 2011.
- [21] *“United States Patent - Photoluminescent Textile Materials”*, Philippe. E. Gravisse and Jacques F. Van Schoote, pp. 1-5, 1980.
- [22] *“United States Patent - Photoluminescent Fibers and Fabrics With High Luminance and Enhanced Mechanical Properties”*, Behnam Pourdeyhimi and Trevor J. Little, pp 1-14, 2006.
- [23] *“United States Patent - Anti-Counterfeiting System”*, Lewis J. Moore and Padget. Parrish Ct. Charlote, pp 1-17, 1997.
- [24] *“Fibre and Filament Production”* [Online]. Available: <http://www.tikp.co.uk/knowledge/technology/fibre-and-filament-production/melt-spinning/>. [Accessed: 18-May-2016].
- [25] Rudolf Hufenus, *“Fiber development by multicomponent melt- spinning,”* Research Gate, 2011.
- [26] Mahammed Maniruzzaman, Joshua S. Boateng, Martin J. Snowden, and Dennis Douroumis, *“A Review of Hot-Melt Extrusion,” IJIRSET*, vol. 2012, 2012.
- [27] *“Hot Melt Extrusion,”* Brochura Particle Science, vol. 3, 2011.
- [28] Ankif Patel, Deepak Sahu, Ashok Dashora, Rahul Garg, Piyush Agraval, Patrik Patel, and Gaurang Patel, *“A Review of Hot Melt Extrusion Technique,”* vol. 2, no. 6, pp. 2194-2198, 2013.
- [29] *“Produt Specification: 21 mm twin screw coumpounding line,”* Data Sheet Rondol 2015.
- [30] *“Tecnologia Hotmelt - Método de Ensaio Interno,”* Manual do Centi, Centro de Nanotecnologia e Materiais Inteligentes,2016
- [31] Young Jeon and Christopher L. Cox, *“Simulation of Multifilament Semicrystalline Polymer Fiber Melt-Spinning,”* vol. 4, no. 1, pp. 34-43, 2009.
- [32] *“Manufactured Fibre Technology.”*, V. B Gupta and V. K. Kothari, London, 1997.
- [33] *“Polymer Processing.”* [Online]. Available: <http://www.polymerprocessing.com/>. [Accessed: 29-Jul-2016].
- [34] Gabriela B. Denari e Éder T. G. Cavalheiro, *“Princípios e Aplicações de Análise Térmica,”*Instituto de Química de São Carlos, Universidade De São Paulo, Brasil, 2012.
- [35] *“Thermal Characterization of Polymeric Materials,”* Edith A. Turi, Academic Press, London, 1981.

- [36] Norma ISO, “ISO 11358:1997 - *Plastics - Thermogravimetry (TG) of Polymers - General Principles*,” 2014.
- [37] Marisa C.G. Rocha, Fernanda M.B. Coutinho e Stephen Balke “*Índice de Fluidez : Uma Variável de Controle de Polipropileno por Extrusão Reativa*,” *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 1994.
- [38] Norma ASTM “*ASTM D 1238- 04: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*,” ASTM International, 2004.
- [39] Tony Owen, “*Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy*.” Agilent Technologies 2000, Germany.
- [40] Norma ASTM “*ASTM E 903-96: Standard Test Methor for Solar Absorptance, Reflectance and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres*.” ASTM International, 1996.
- [41] “Optotherm: Thermal Imaging.” [Online]. Available: <http://www.optotherm.com/emiss-physics.htm>. [Accessed: 28-Aug-2016].
- [42] “*TM022-TM22-TM 22 Water Repellency: Spray Test*,” Developed in 1941 by American Association of Textile Chemists and Colorists by Committee RA63, 2010.
- [43] Taís. L. Ogeda, “*Ângulos de Contato*,” Relatório experimental sobre ângulo de contato. Disciplina de Físico-Química Experimental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo pp. 1-6.
- [44] “*Comportamento ao Fogo: Método de Ensaio Interno*,” Manual do Centi, Centro de Nanotecnologia e Materiais Inteligentes, 2016.
- [45] Leonardo. P. S. Rodrigues, “*Efeitos do Envelhecimento Ambiental Acelerado em Compósitos Poliméricos*,” Dissertação Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Grau em Mestre em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.
- [46] Saron C, Felisberti M. I. e Sanchez M. S., “*Construção de um Simulador Ambiental para Envelhecimento Acelerado de Polímeros*”, Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (anais), São Pedro, 2000,
- [47] “*Troficolor: Textile Pocesess-and Textile Fibres*.”, [Online]. Available: [www.troficolor . pt/pt/download/troficolor-textile-processes-textile-fibres.pdf](http://www.troficolor.pt/pt/download/troficolor-textile-processes-textile-fibres.pdf)
- [48] Magaly Pittoli, “*Sistemas de Titulação dos materiais têxteis*.”
- [49] Norma ISO, “*EN ISO 2060 : Textiles - Yarn from packages - Determination of liner density (mass per unit length) by the skein method*,” 1995.
- [50] “*Microscopy*.” [Online]. Available: [http://www2.hendri x.edu/biology/Cel lWeb/Techniques/Microscopy.html](http://www2.hendrix.edu/biology/CelWeb/Techniques/Microscopy.html). [Accessed: 17-Jun-2016].
- [51] Norma ASTM “*ASTM D3359 - Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test*,” ASTM International 1997.
- [52] “*Luminance Test*,” Relatório Experimental, Wronz Laboratory, Germany, 2016.

- [53] Rastislav Lukac, "*Computational Photography: Methods and Applications.*" CRC Press, 2011.
- [54] Elizabeth Allen and Shophie Triantaphillidou, "*The Manual of Photography and Digital Imaging.*" Focal Press, New York and London, 2009.
- [55] "*Advances in Multimedia Information Processing - PCM 2008*", Y.-M.R. Huang, C. Xu, K.-S. Cheng, J.-F.K. Yang, M.N.S. Swamy, S. Li, J.-W. Ding (Eds.) 9th Pacific Rim Conference on Multimedia, Tainan, Taiwan, December 9-13, 2008, Proceedings
- [56] "*Medidor de Luminância LS- 100*" [Online]. Available: <http://sensing.konicaminolta.com.br/products /ls-100-luminance-meter/>. [Accessed: 28-Aug-2016].



# Anexos

## Anexo A – Nomenclatura das Amostras

Tabela 11: Nomenclatura das Amostras utilizados no decorrer do trabalho prático.

Composto	%	Polímero Base	%	Produto Final	Gramagem	Substrato	Adesivo
<b>Granulos</b>							
FOSF1	2,5	PP	97,5	PP_2,5%FOSF1_gr			
FOSF1	5	PP	95	PP_5%FOSF1_gr			
<b>Revestimentos Flexíveis</b>							
PP_5%FOSF1_gr	50	Exact	50	PP+EX_2,5%FOSF1_rv_200	200	Têxtil	
PP_5%FOSF1_gr	50	Exact	50	PP+EX_2,5%FOSF1_rv_250	250	Têxtil	
PP_5%FOSF1_gr	50	Exact	50	PP+EX_2,5%FOSF1_rv_300	300	Têxtil	
<b>Fibras</b>							
anti	1	PP + Exact	99	PP+EX_1%anti_rv_200	200	Têxtil	
anti	1	PP + Exact	99	PP+EX_1%anti_rv_250	250	Têxtil	
anti	1	PP + Exact	99	PP+EX_1%anti_rv_300	300	Têxtil	
<b>Revestimentos Rígidos</b>							
PP_2,5%FOSF1_gr	10	PP	90	PP_10%FOSF1_fib			
PP_2,5%FOSF1_gr	20	PP	80	PP_20%FOSF1_fib			
1%anti	10	PP	90	PP_10%anti_fib			
1%anti	20	PP	80	PP_20%anti_fib			
1%anti	40	PP	60	PP_40%anti_fib			
1%anti	80	PP	20	PP_80%anti_fib			
<b>Revestimentos Rígidos</b>							
FLUO1	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cc		Cortiça Castanha	EVA
FLUO1	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cc		Cortiça Castanha	PU-EVA
FLUO1	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cm		Cortiça Madeira	EVA
FLUO1	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cm		Cortiça Madeira	PU-EVA
FLUO1	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_mdf		MDF	EVA
FLUO1	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_mdf		MDF	PU-EVA
FLUO1	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cer		Cerâmica	EVA
FLUO1	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cer		Cerâmica	PU-EVA
<b>Revestimentos Rígidos</b>							
FOSF2	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cc		Cortiça Castanha	EVA
FOSF2	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cc		Cortiça Castanha	PU-EVA
FOSF2	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cm		Cortiça Madeira	EVA
FOSF2	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cm		Cortiça Madeira	PU-EVA
FOSF2	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_mdf		MDF	EVA
FOSF2	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_mdf		MDF	PU-EVA
FOSF2	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cer		Cerâmica	EVA
FOSF2	2,5	EVA	97,5	EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cer		Cerâmica	PU-EVA

## Anexo B – Resultados Ensaios TGA

*Tabela 12: Resultados dos ensaios de degradação aos polímeros base utilizados, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 ° C, a 20 ° C/min.*

Amostra	Temperatura de início de degradação (° C)	Temperatura de fim de degradação (° C)	Perda de Massa (%)	Massa residual a 900 ° C (%)
EVA	341	510	99,89	0,11
PP	410	463	99,88	0,12
EXACT	447	580	100,00	0,00
PP + EXACT	346	477	99,49	0,51

*Tabela 13: Resultados dos ensaios de degradação aos pigmentos utilizados no presente trabalho, em atmosfera de ar entre a temperatura ambiente e 900 ° C, a 20 ° C/min.*

Amostra	Temperatura de início de degradação (° C)	Temperatura de fim de degradação (° C)	Perda de Massa (%)	Massa residual a 900 ° C (%)
FOSF 1	265	800	5,00	95,00
Anti-Contrafação	359	435	92,00	8,00
FOSF 2	420	600	99,36	0,64
FLUO 1	-	-	0,00	100,00

*Tabela 14: Resultados dos ensaios de degradação térmica aos composto polimérico produzidos com o FOSF 1, em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 900 ° C, a 20 ° C/min.*

Material	Temperatura de início de degradação (° C)	Temperatura de fim de degradação (° C)	Perda de Massa (%)	Massa residual a 900 ° C (%)
PP	410	463	99,88	0,12
PP_2,5%FOSF1_gr	362	457	97,40	2,60
PP_5%FOSF1_gr	398	452	95,50	4,50

**Tabela 15:** Resultados dos ensaios de degradação térmica aos revestimentos produzidos por Extrusão por Fusão flexíveis, em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 900 ° C, a 20 ° C/min.

Material	Temperatura de início de degradação (° C)	Temperatura de fim de degradação (° C)	Perda de Massa (%)	Massa residual a 900 ° C (%)
PP + EXACT	346	477	99,49	0,51
PP+EX_2,5%FOSF1_rv	335	463	97,72	2,28
PP+EX_1%anti_rv	363	477	99,39	0,61

**Tabela 16:** Resultados dos ensaios de degradação térmica efetuados aos revestimentos produzidos por Extrusão por Fusão rígidos, em atmosfera de ar, desde a temperatura ambiente até 900 ° C, a 20 ° C/min.

Material	Temperatura de início de degradação (° C)	Temperatura de fim de degradação (° C)	Perda de Massa (%)	Massa residual a 900 ° C (%)
EVA	341	51	99,89	0,11
EVA_2,5%FOSF2_rv	336	515	99,68	0,32
EVA_2,5%FLUO1_rv	343	512	97,6	2,4

Anexo C - Resultados Teste do chuvaireo.

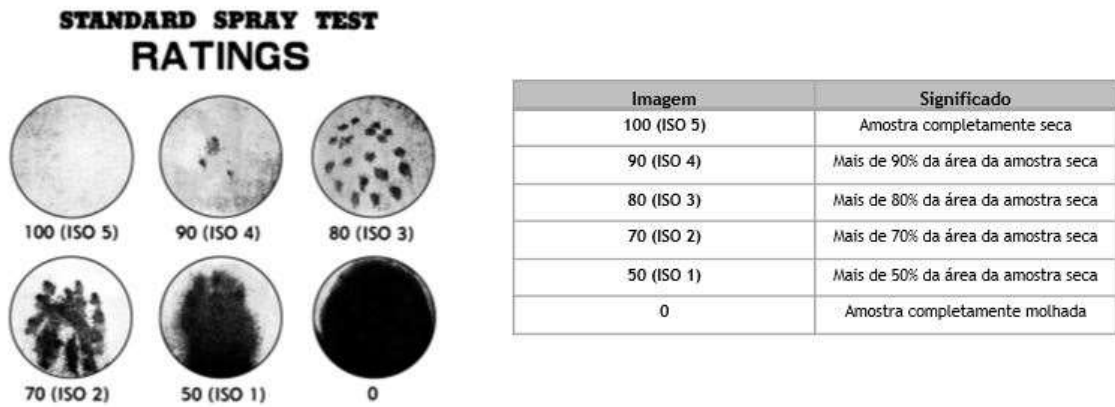


Figura 31: Tabela retirada da norma AATCC 22-2010, com as imagens padrão, utilizadas durante o teste do chuvaireo.

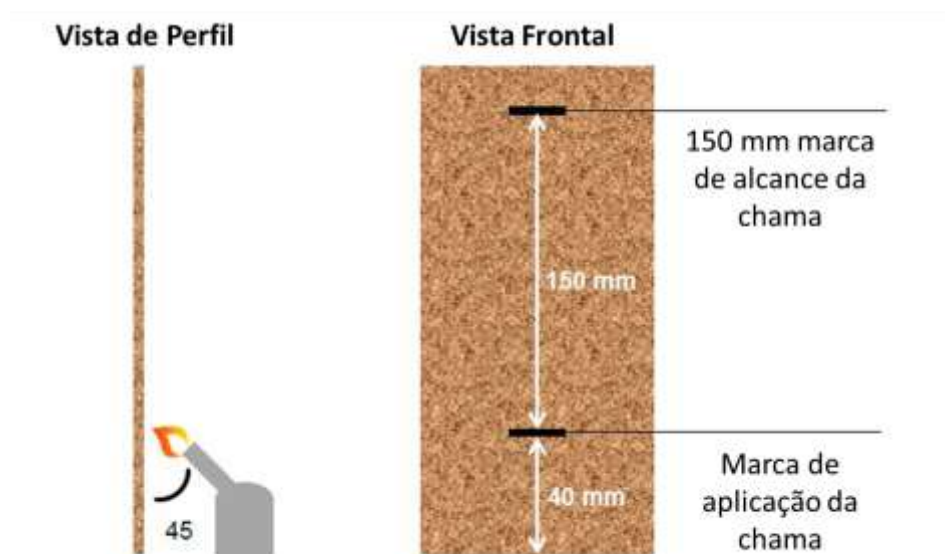
**Anexo D - Resultados comportamento ao fogo.**


Figura 32: Esquema representativo do ensaio de comportamento ao fogo.

Tabela 17: Resultados dos ensaios de comportamento ao fogo.

Amostra	Tempo de exposição		Ignição da amostra		Alcance da marca de 150 mm		Formação de gotículas		Ignição do papel de filtro		Fumo gerado	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cc	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim
EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cc	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim
EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cc	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim
EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cc	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim
EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cm	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim
EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cm	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim
EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cm	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim
EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cm	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Sim
EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_mdf	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não	Sim
EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_mdf	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não	Sim
EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_mdf	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não	Sim
EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_mdf	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não	Sim
EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cer	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não	Não
EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cer	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não	Não
EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cer	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não	Não
EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cer	15	30	Não	Não	Não	Não	Sim	Sim	Não	Não	Não	Não

Anexo E - Resultados Ensaio de Adesão

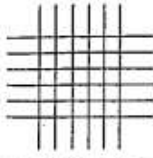
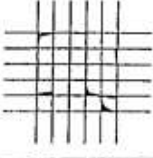
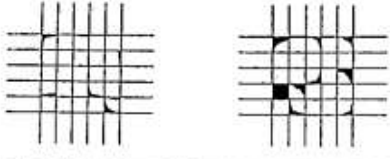
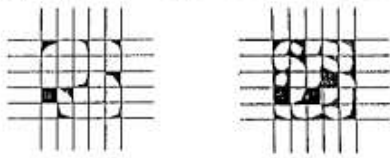
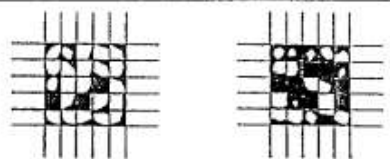
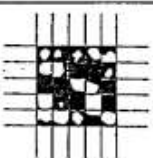
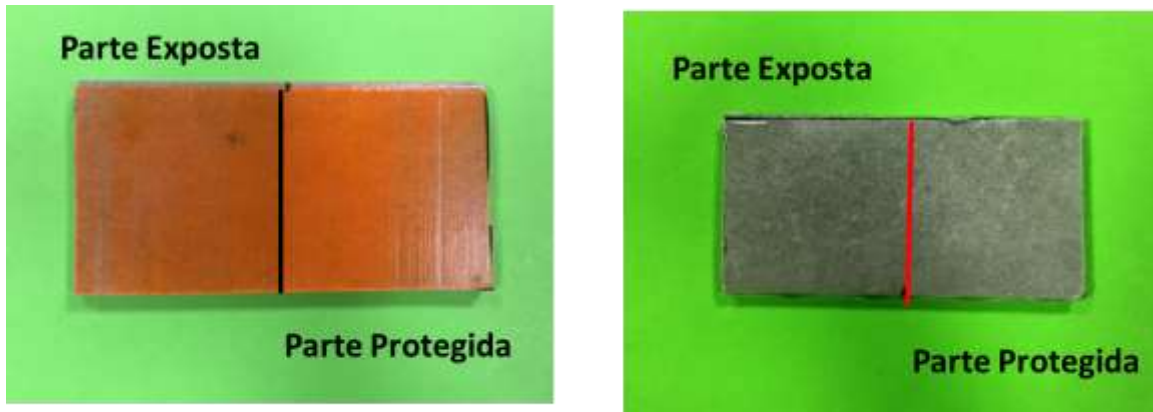
CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Tabela 18: Resultados dos ensaios de adesão.

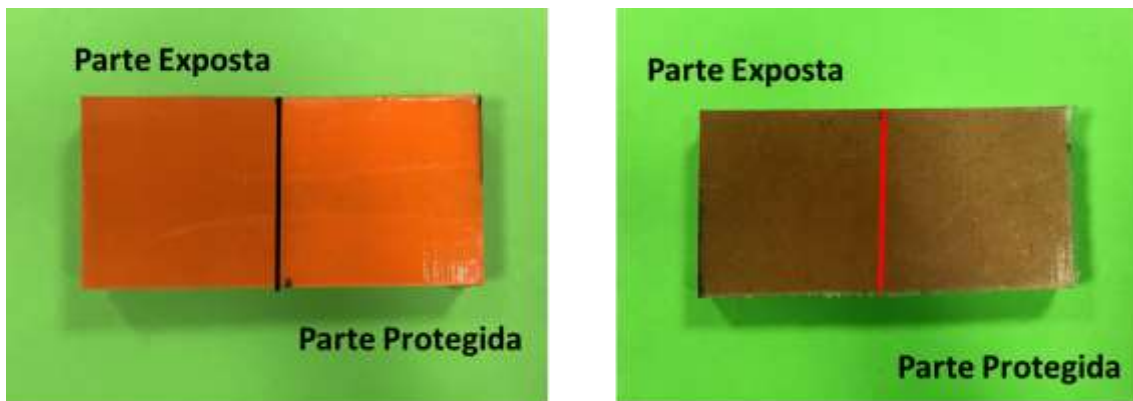
Amostra	% de revestimento arrancado
EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cc	Menos que 5%
EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cc	Menos que 5%
EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cc	Menos que 5%
EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cc	0
EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cm	0
EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cm	0
EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cm	Menos que 5%
EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cm	0
EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_mdf	Menos que 5%
EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_mdf	0
EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_mdf	Menos que 5%
EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_mdf	Menos que 5%
EVA_2,5%FLUO1_rv_EVA_cer	Menos que 5%
EVA_2,5%FOSF2_rv_EVA_cer	Menos que 5%
EVA_2,5%FLUO1_rv_PUEVA_cer	0
EVA_2,5%FOSF2_rv_PUEVA_cer	0

Figura 33: Tabela retirada da norma ASTM D 3359 - 97, com as imagens padrão, utilizadas durante o ensaio de adesão.

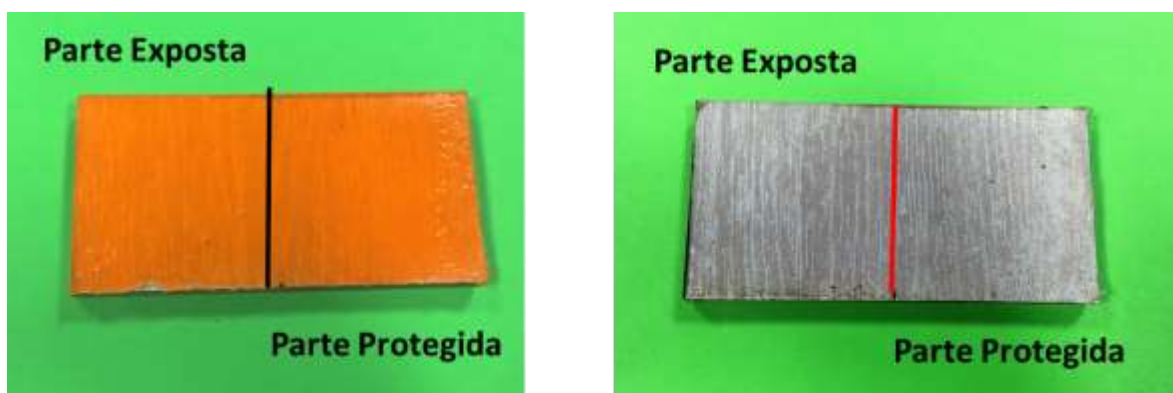
## Anexo F – Resultados Ensaio de Envelhecimento



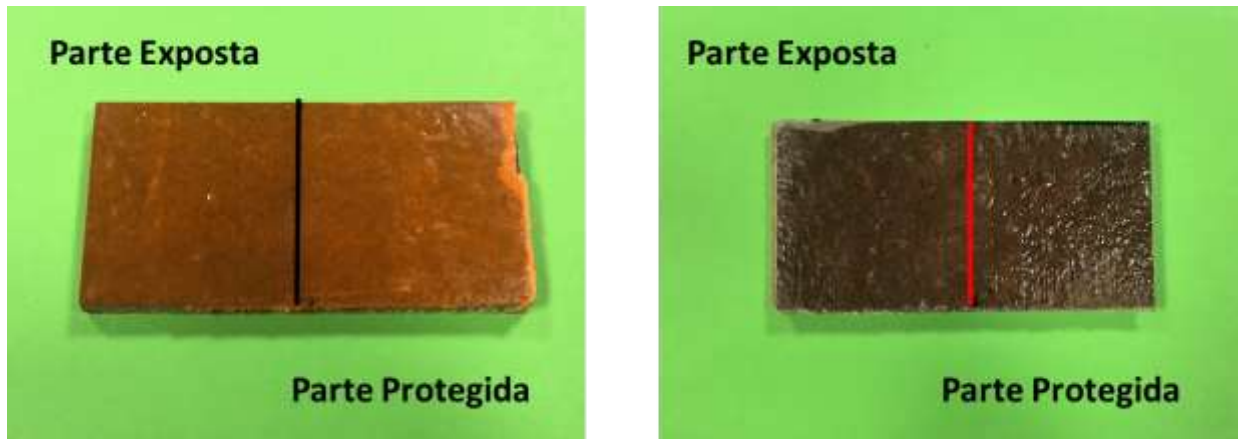
*Figura 34: Imagens obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostras com EVA e como polímero base e incorporado o aditivo FLU01 (à direita) e FOSF 2 (à esquerda) nos substratos de cerâmica.*



*Figura 35: Imagens obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostras com EVA e como polímero base e incorporado o aditivo FLU01 (à direita) e FOSF 2 (à esquerda) nos substratos MDF.*



*Figura 36: Imagens obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostras com EVA e como polímero base e incorporado o aditivo FLU01 (à direita) e FOSF 2 (à esquerda) nos substratos de cortiça madeira.*



*Figura 37: Imagens obtida após o ensaio de envelhecimento. Amostras com EVA e como polímero base e incorporado o aditivo FLU01 (à direita) e FOSF 2 (à esquerda) nos substratos de cortiça castanha.*



**Anexo G – Resultados dos Ensaios de Luminância**







*Tabela 19: Resultados do ensaio de luminância, realizado de acordo com o Método 1, na amostra PP\_5%FOSF1\_gr.*

Imagens																	
Tempo (s)	0	3	7	12	17	23	30	38	48	58	70	85	102	119	141	163	190
Velocidade Obturador (s)	1,30	2,00	2,50	3,20	4,00	5,00	6,00	8,00	8,00	10,00	13,00	15,00	15,00	20,00	20,00	25,00	30,00
Valor de Exposição (EV)	2,59	1,97	1,65	1,29	0,97	0,65	0,39	-0,03	-0,03	-0,35	-0,73	-0,94	-0,94	-1,35	-1,35	-1,67	-1,94
Luminância (L)	0,75	0,49	0,39	0,31	0,25	0,20	0,16	0,12	0,12	0,10	0,08	0,07	0,07	0,05	0,05	0,04	0,03

*Tabela 20: Resultado do ensaio de luminância, realizado de acordo com o Método 1, na amostra PP\_20%FOSF1\_fib.*

Imagens		
Tempo (s)	0	27
Velocidade obturador (s)	25,00	30,00
Valor de Exposição (EV)	-1,67	-1,94
Luminância (L)	0,04	0,03

**Tabela 21:** Resultados do ensaio de luminância, realizado de acordo com o Método 1, na amostra PP\_2,5%FOSF2\_rv.

Imagens						
Tempo (s)	0	7	17	29	46	68
Velocidade do obturador (s)	5,00	8,00	10,00	15,00	20,00	30,00
Valor de Exposição (EV)	0,65	-0,03	-0,35	-0,94	-1,35	-1,94
Luminância (L)	0,20	0,12	0,10	0,07	0,05	0,03

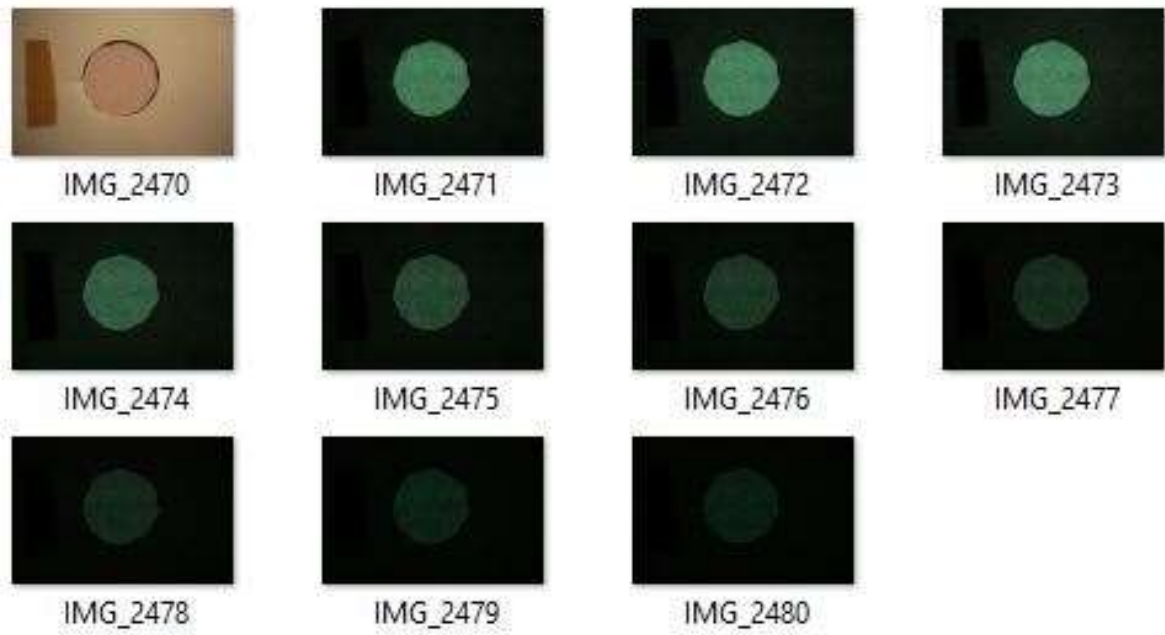
## Anexo H – Resultados Ensaio Visuais



*Figura 38: Imagens obtidas após, 5 minutos de tempo de exposição à fonte de radiação, para a amostra PP\_20%FOSF1\_fib.*



*Figura 39: Imagens obtidas após, 5 minutos de tempo de exposição à fonte de radiação, para a amostra PP\_5%FOSF1\_gr.*



*Figura 40: Imagens obtidas após 5 minutos de tempo exposição à fonte de radiação, para a amostra PP+EX\_2,5%FOSF1\_rv.*