



Desenvolvimento de um artigo de Silicone para Contract

RUTE ISABEL PEREIRA DE SOUSA

Outubro de 2019



Desenvolvimento de um artigo de Silicone para *Contract*

Mestrado em Engenharia Química- Qualidade

ORIENTADORES:

Doutora Anabela Guedes (ISEP)

Engenheira Gisela Ferreira (Monteiro Ribas-Revestimentos)

CO-ORIENTADOR:

Doutor António Ribeiro (ISEP)

Realizado por: Rute Sousa

16 de Outubro de 2019

Agradecimentos

Após muita luta e determinação chegou a hora de celebrar e olhar para o futuro com esperança. A concretização deste projeto tornou-se possível com o apoio de várias entidades, sendo todas elas merecedoras do meu reconhecimento e agradecimento.

À Engenheira Sónia Claro, que tornou possível a realização da minha dissertação na Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A.

À Engenheira Gisela Ferreira, minha orientadora por parte da empresa, por todo o apoio prestado bem como toda a motivação que me proporcionou durante estes meses. A si agradeço toda a dedicação e orientação assim como os conhecimentos partilhados.

À Engenheira Anabela Guedes, orientadora no ISEP, por todo o apoio prestado ao longo da realização da presente dissertação. Ao Engenheiro Alfredo Crispim, como meu coorientador, por toda a disponibilidade em prestar ajuda neste projeto.

A todos os colaboradores da Monteiro, Ribas – Revestimentos, S.A., por toda a ajuda prestada, pela partilha de conhecimentos e pela vossa disposição. À Engenheira Carolina por toda a força prestada e motivação quando os ensaios não me corriam como esperado.

Ao meu namorado, por todo o carinho e compreensão. Por me fazer sentir melhor quando as coisas corriam menos bem, por me fazer acreditar e ir em frente.

À minha família, por todo o apoio que me deram ao longo destes anos e por nunca me deixarem ir abaixo. Em especial à minha mãe guerreira, que nunca desistiu de mim e permitiu que eu me tornasse no que sou hoje.

E por último, mas não menos importante a todos os meus amigos, em especial à Filipa Brandão por ser sempre aquela fonte de inspiração. Por todos os desabafos e noites em claro. A sua força tornou-se fundamental.

Resumo

O presente trabalho foi realizado na empresa Monteiro Ribas S.A-Revestimentos, e teve como principal objetivo o desenvolvimento de um revestimento de silicone para estofos *contract*.

Inicialmente, foram realizados ensaios laboratoriais com diferentes formulações de resinas de silicone e respectivos catalisadores. Estudaram-se vários fatores tais como: temperatura de catalisação, massa de silicone e tipo de papel de gravação. Posteriormente foram realizados ensaios à escala piloto, nas melhores condições operatórias encontradas nos ensaios laboratoriais. Verificou-se que a temperatura ótima de catalisação do silicone é de 180°C, e o papel de gravação utilizado tem bastante impacto no desenvolvimento do artigo. O silicone possui bastante aderência ao papel de gravação, não sendo possível a descolagem do mesmo. Também foi possível verificar que em todas as formulações testadas, após a mistura das matérias-primas, havia a formação de bolhas de ar, permitindo concluir que, numa escala industrial será necessário proceder à extração de ar, antes da sua utilização. De todos os papéis estudados, o papel F, foi o que permitiu um melhor *release* com todas as resinas testadas e, após diversos ensaios laboratoriais, verificou-se que a formulação que permitia a obtenção de melhores resultados foi a mistura de 50% resina RA, 50% resina RB, e 4,25% catalisador C.

Este trabalho permitiu concluir que a substituição da camada top de PVC/PU por uma camada de silicone não é fácil. O papel de gravação tem de possuir uma superfície não siliconada, de modo a não aderir à camada de silicone. Neste trabalho, não foi possível o desenvolvimento de um artigo de silicone, com camadas semelhantes a um artigo convencional de poliuretano (PU) ou de policloreto de vinilo (PVC), devido à falta de aderência entre eles. Para ultrapassar este problema, seria necessário a aplicação de um primário antes da aplicação da camada de espuma. No entanto, esta solução implicaria custos adicionais para a empresa, na aquisição de equipamentos. O artigo de silicone produzido, quanto à sua caracterização física e química cumpre os requisitos de um artigo para *contract* com exceção na abrasão.

Palavras Chave: Silicone, resinas de silicone, policloreto de vinilo, poliuretano, adesão

Abstract

This work was carried out at Monteiro Ribas S.A- Revestimentos, and its main objective was the development of a silicone pholstery for *contract*.

Initially, laboratory tests were performed with different formulations of silicone resins and their catalysts. Several factors such as catalyst temperature, silicon mass and type of recording paper were studied. Subsequently, pilot scale tests were performed under the best operative conditions found in the laboratory tests. The optimal catalyzing temperature of the silicone has been found to be 180°C, and the recording paper used has a great impact on the development of the article. The silicone has a good adhesion to the recording paper, it is not possible to take off. It was also possible to verify that in all formulations tested, after mixing the raw materials, air bubbles were formed, allowing to conclude that, on an industrial scale, air extraction will be necessary before its use. Of all the papers studied, F paper, from all of them, was the one that allowed a better *release* with all tested resins and, after several laboratory tests, it was verified that the formulation that allowed to obtain better results was the mixture of 50% RA resin, 50% RB resin, and 4.25% C catalyst.

This work concluded that replacing the top layer of pvc / pu with a silicone layer is not easy. The embossing paper must have a non-silicon surface so as not to adhere to the silicone layer. In this work, it was not possible to develop a silicone article, with layers similar to a conventional polyurethane (PU) or polyvinyl chloride (PVC) article, due to the lack of adhesion between them. To overcome this problem, it would be necessary to apply a primer before applying the foam layer. However, this solution would entail additional costs for the company to purchase equipment. The silicone article produced, in terms of its physical and chemical characterization, meets the requirements of a *contract* article with the exception of abrasion.

Keywords: Silicone, silicone resins, polyvinyl chloride, polyurethane, adhesion

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivo do trabalho	1
1.4 Organização da Dissertação	3
2. A indústria dos revestimentos	5
2.1 Policloreto de vinilo (PVC)	5
2.3 Resinas de Poliuretano (PU)	8
2.4 Processo de fabrico dos revestimentos	9
2.4.1 Cozinha das Pastas	9
2.4.2 Moagem	9
2.4.3 Recobrimento	9
2.4.4 Acabamento	11
2.5 Equipamento e Materiais	12
2.6 Caracterização do produto final	15
3. Desenvolvimento de um artigo de silicone	20
3.1 Silicone e resinas de silicone	20
3.2 Ensaios realizados à escala laboratorial	24
3.2.1 Alteração das diferentes resinas de silicone	24
3.2.2 Alteração do papel <i>release</i>	25
3.2.3 Alteração do suporte têxtil	25
3.3 Ensaios à escala piloto	26
3.4 Resultados obtidos nos ensaios laboratoriais	27
3.5 Resultados obtidos dos ensaios à escala piloto	37
3.6 Caracterização do produto final	38
4. Conclusões e oportunidades de melhoria	43
Referências Bibliográficas:	45
Anexo A-Ensaios efetuados laboratorialmente	1

Índice de Figuras

Figura 2.1-Molécula de PVC	5
Figura 2.2- Diferentes etapas do processo industrial	9
Figura 2.3-Representação esquemática do processo constituído por 3 unidades.	10
Figura 2.4-Diferentes métodos de aplicação Mathis a) revestimento por faca, b) revestimento por rolos.....	12
Figura 2.5-Estufa Mathis LabDryer	13
Figura 2.6-Diferentes tipos de textura e brilho conferidos pelo papel release	14
Figura 2.7-Diferentes tipos de suportes	15
Figura 2.8-Flexómetro de Bally	18
Figura 2.9-Ensaio de resistência á abrasão- Abrasímetro Martindale	19
Figura 3.1- Algumas das diferentes aplicações do silicone	21
Figura 3.2-Diferentes unidades do silicone, a) Unidade monofuncional, b) Unidade difuncional; c) Unidade trifuncional d) Unidade tetrafuncional.....	22
Figura 3.3- a) Estrutura química do silicone b) exemplo de aplicação.....	23
Figura 3.4- Procedimento adotado no desenvolvimento do artigo de silicone com suporte.	26
Figura 3.5- Processo à escala Piloto: A-Aplicação da resina, B- Secagem na Estufa, C- Aplicação do suporte	27
Figura 3.6- Bolhas de ar presentes na resina de silicone	27
Figura 3.7- Exemplo da falta de adesão da camada de silicone á camada de PVC ...	29
Figura 3.8-Exemplo da adesão da camada de silicone ao papel release.....	31
Figura 3.9-Exemplo do artigo de silicone: a) não adere ao suporte b)adere ao suporte	33
Figura 3.10-Influência do promotor de adesão na adesão entre o silicone e os papéis de gravação (F,G,H).	36
Figura 3.11-Teste à combustibilidade do artigo de silicone	39
Figura 3.12-Resultados do ensaio efetuado à abrasão	41
Figura 3.13-Resistência às manchas de café e caneta (artigo com laca)	42

Índice de Tabelas

Tabela 2.1-Principais aditivos usados na produção de pastas e respectivas funções	7
Tabela 3.1-Ensaio efetuados à escala piloto.....	26
Tabela 3.2- Aderência das resinas de silicone a diferentes papéis de gravação	31
Tabela 3.3- Adesão das novas resinas de silicone a diferentes papéis de gravação	32
Tabela 3.4.Aderência aos diversos tipos de suporte	33
Tabela 3.5- Aderência das novas resinas ao papel de gravação	35
Tabela 3.6-Resultados obtidos para a resistência à tração e ao rasgamento.	39
Tabela 3.7-Resultados obtidos na resistência à flexão no artigo de silicone.	40
Tabela 3.8-Resultados obtidos na resistência à abrasão do artigo de silicone.....	40
Tabela A.1-Resultados obtidos experimentalmente para artigo com suporte alterando diversos parâmetros.	1
Tabela A.2-Resultados obtidos para artigo sem suporte fazendo variar a percentagem de catalisador.	2
Tabela A.3- Resultados obtidos na variação dos diferentes tipos de papel para a resina A e resina B.....	2
Tabela A.4- Resultados obidos na variação das diferentes resinas, testando em diferentes papéis.....	3

1. Introdução

1.1 Enquadramento

A globalização, nas últimas décadas tem vindo a tornar-se numa necessidade por parte das empresas, atuando na procura competitiva de mercado [1]. A inovação, de uma maneira geral, é considerada como essencial para a sobrevivência das empresas num cenário cada vez mais competitivo e globalizado.

No setor de couros sintéticos e enquadrando-se na inovação, surgiu a oportunidade de desenvolver um artigo de silicone para *contract*, sendo este o tema da presente dissertação. Entende-se como artigo *contract*, aquele que é utilizado no setor público, como por exemplo em estofos de equipamentos para hotéis, restaurantes, entre outros.

O artigo em causa, trata-se de um artigo apenas produzido na China e nos Estados Unidos, sendo dessa forma pioneiro na Europa. O silicone, abrange diversos benefícios, sendo que para o caso, o principal interesse é a sua capacidade de conferir uma maciez ao toque. De modo a garantir a qualidade do artigo em estudo, torna-se relevante efetuar ensaios físicos, nomeadamente a resistência às manchas, resistência à flexão, abrasão, entre outros.

1.2 Objetivo do trabalho

O presente trabalho foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio, do 2º ano do Mestrado em Engenharia Química, no ramo de Qualidade, do Instituto Superior de Engenharia do Porto. O principal objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de um artigo de silicone para *contract*, substituindo as matérias-primas atualmente utilizadas na empresa (PVC e PU).

Numa fase inicial, tornou-se de extrema importância conhecer o processo industrial dos revestimentos bem como dos seus constituintes e respetivas funções. Uma vez que o tema da presente dissertação se enquadra na área do desenvolvimento da empresa, e não sendo esta possuidora de nenhum artigo em silicone foi imprescindível a pesquisa de mercado da resina.

Numa segunda fase, foram realizados diversos ensaios laboratoriais, de modo a averiguar o comportamento das resinas selecionadas mediante diferentes condições de trabalho. Após a determinação das condições operatórias, desenvolveu-se o artigo numa

escala piloto, de modo a poder simular a produção a nível industrial. Após o artigo produzido, procedeu-se à sua caracterização química e física, para comparar as propriedades de um artigo de silicone face a um artigo convencional da empresa.

1.3 Apresentação da Empresa

A Monteiro Ribas – Indústrias S.A, é uma empresa fundada há mais de 50 anos, situada na Estrada Exterior da Circunvalação do Porto. Foi fundada em 1937, a partir da antiga Companhia Portuguesa de Curtumes, tendo iniciado a sua atividade na década de 50 e tornando-se numa empresa líder no setor de curtumes. Na década de 60, a empresa alargou horizontes, aumentando a gama de produtos provenientes do seu principal mercado, a indústria do calçado.

Tendo a preocupação com os impactos ambientais vindo a aumentar ao longo dos anos, e com o avanço tecnológico a permitir a obtenção de alternativas ao couro a menor custo, a importância dos curtumes foi perdendo valor. Apostando na expansão do seu mercado, em 1967, a Monteiro Ribas inicia o fabrico de couro artificial, destinado ao mercado de marroquinaria, vestuário, estofos entre outros [2]. Devido às alternativas aos curtumes, em 2004 o Grupo acaba por encerrar a unidade de acabamentos no Porto e em 2010 vende a segunda e última unidade deste tipo inaugurada em 1993 e localizada em Alcanena [3].

Atualmente, a Monteiro Ribas encontra-se formada por um conjunto de empresas, pertencentes ao mesmo grupo que são geridas e estruturadas de forma independente, com mercados e estratégias próprias [2]. A sua constituição engloba a Monteiro Ribas - Indústrias, S.A. (responsável pela Produção de Borracha bem como de Componentes Técnicos de Borracha) , a Monteiro Ribas, Revestimentos, S.A. (produção de Couros Artificiais para calçado e estofos), a Monteiro Ribas, Embalagens Flexíveis, S.A (produção de embalagens flexíveis para indústria alimentar) e a Monteiro Ribas Produção e Distribuição de Energia, Lda. (Unidade de Cogeração).

A empresa de principal destaque e interesse para a presente dissertação, é a Monteiro, Ribas–Revestimentos, S.A. Uma organização dedicada à produção de couro artificial, quer em artigos de policloreto de vinilo (PVC), quer em artigos de poliuretano (PU), ou ainda a combinação de ambos. A nível de transações comerciais cerca de 90% destina-se a Europa, sendo apenas 10% destinado ao mercado interno [2].

1.4 Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em quatro capítulos.

No capítulo 1, encontra-se um breve enquadramento desta dissertação, o tema e objetivo do trabalho, bem como uma apresentação da empresa onde este foi realizado.

No capítulo 2 são descritos todos os fundamentos teóricos associados ao projeto em causa. É feita uma breve introdução acerca do PVC e do PU, assim como da produção de pastas dos mesmos.

No capítulo 3, encontra-se informações acerca do silicone e resinas de silicone, sendo este o principal material estudado nesta dissertação. É feita ainda uma descrição de todos os materiais e métodos que se encontram associados ao projeto.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões do presente trabalho e as oportunidades de melhoria.

2. A indústria dos revestimentos

Na atualidade, os revestimentos mais comumente utilizados pelo Homem, derivam diversas etapas e indústrias, desde a produção da matéria-prima até o produto final. De modo a uma melhor percepção daquilo que é a indústria dos revestimentos, segue-se nas seções seguintes uma breve descrição do processo industrial.

2.1 Policloreto de vinilo (PVC)

Atualmente, os produtos com base de PVC têm vindo a ganhar um importante papel na indústria dos revestimentos.

O PVC trata-se de um termoplástico, sendo este o mais versátil (figura 2.1). Em virtude da sua estrutura molecular, o PVC é obtido a partir de 57% de matéria-prima proveniente do sal marinho ou da terra (sal-gema), e 43% da matéria provém de fontes não renováveis como o petróleo e o gás natural [3].

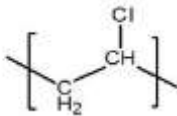


Figura 2.1 -Molécula de PVC [3].

O PVC, trata-se de um pó muito fino, com coloração branca e totalmente inerte [3]. Este acarreta consigo diversas vantagens, tais como o fato de ser atóxico, resistente a fungos e bactérias, impermeável, leve entre muitos outros. O cloro presente na sua estrutura, torna-o num polímero naturalmente resistente à propagação de fogo. Perante esta propriedade, o PVC torna-se adequado para o uso em aplicações na qual o retardamento à chama é um fator desejável. Para além desta propriedade, a presença de cloro torna a molécula de PVC numa molécula polar. A polaridade irá conduzir ao aumento da sua afinidade e permitir a sua mistura com uma gama de aditivos bastante superior que a de qualquer outro termoplástico.

As resinas deste tipo sofrem uma plastificação diferente da maioria dos termoplásticos. Neste caso, antes de ocorrer uma fusão completa ocorre uma etapa designada por gelificação. Uma etapa de extrema importância dado permitir que as resinas de PVC se tornem uma massa fundida e processável [3].

No processo de gelificação, existem parâmetros que dão origem à desintegração de vários níveis morfológicos da resina de PVC, bem como ao desenvolvimento de um fundido homogéneo, que após arrefecimento promove uma cristalização secundária: temperatura, pressão e tensão. Em suma, as resinas quando expostas a temperaturas entre os 180 e os 200°C tornam-se numa massa homogénea. Após sofrer um arrefecimento, transformam-se num sólido que se mantém na forma do suporte em que foi aplicado [4].

A nível mundial, aproximadamente 80% do PVC consumido é produzido por meio da polimerização do monómero cloreto de vinilo em suspensão. Existem outros processos de polimerização, tal como a polimerização em emulsão e micro-suspensão, correspondendo a 10 e 15% do consumo mundial respetivamente [3].

2.2 Pastas de PVC

O início da preparação das pastas PVC dá-se com a pesagem dos diferentes componentes. Numa fase posterior os componentes são misturados num tanque durante o tempo necessário para que a mistura fique homogénea (este tempo varia de acordo com o produto e pode ser entre 10 a 20 minutos). De seguida são ainda adicionados à mistura os aditivos [4]. Na tabela 2.1, encontram-se representados os diferentes aditivos disponíveis para serem usados no fabrico do PVC, bem como o seu papel na formulação. [4].

Na produção de revestimentos de couro sintético, a resina de PVC deve respeitar um conjunto de requisitos para que possam ser utilizadas na produção de pastas, nomeadamente:

- ✓ Possuir uma baixa porosidade e película emulsificante, de modo a não permitir a absorção de plastificante à temperatura ambiente;
- ✓ Possuir dimensões reduzidas e um formato regular esférico, permitindo deste modo a existência de uma menor área superficial. Desse modo, existe uma menor área de contacto com o plastificante e, conseqüentemente, apresenta uma maior dificuldade em penetrar nas partículas de PVC. [5].

Tabela 2.1-Principais aditivos usados na produção de pastas e respectivas funções

Plastificantes	Melhorar a processabilidade e a flexibilidade de produtos acabados; Reduzir a viscosidade do sistema aumentando a mobilidade das macromoléculas; Provocam um deslocamento da Tg para temperaturas mais baixas.
Estabilizantes	Redução das estruturas das cadeias instáveis e tornar lenta a velocidade de todos os processos de decomposição iniciados durante o processamento ou uso do produto.
Retardantes de Chama	Aumentar o tempo que um material polimérico leva para iniciar o seu processo de combustão ou tornam a propagação da chama mais lenta, depois do início da combustão.
Cargas	Diminuir o custo do material; Conferir propriedades desejáveis no PVC, tais como melhorar as propriedades mecânicas, elétricas ou térmicas, aparência e da sua superfície.
Pigmentos e Corantes:	Coloração do PVC.; Um dos pigmentos normalmente utilizado é o dióxido de titânio que promove tanto a brancura como a opacidade dos produtos.

Para que se torne possível respeitar todos os requisitos anteriormente mencionados, recorre-se ao uso de mecanismos de polimerização em emulsão e micro-suspensão. Neste caso, as partículas que são sintetizadas através de polimerização em emulsão e micro-suspensão, apresentam um diâmetro que pode variar entre 0,1 μm - 1 μm . Estas partículas, tratam-se de partículas vítreas, sem sinais de porosidade e são designadas por partículas primárias do PVC. O PVC plastificado pode, assim, ser considerado um sistema de duas fases compostas pelo domínio cristalino rígido e pela fase amorfa flexível [5].

Durante o processamento, o aumento da temperatura induz diversas alterações na pasta de PVC. Quando se atinge a temperatura de transição vítrea (Tg), na fase amorfa, ocorre um aumento da mobilidade molecular das cadeias do polímero. Em consequência da mobilidade molecular, ocorre a interação entre o plastificante e a resina, as partículas de

PVC começam a absorver plastificante e o plastisol torna-se numa pasta sólida. Quando a temperatura se encontra a uma temperatura superior a T_g ocorre a absorção total do plastificante, e o material vai adquirindo a consistência de um sólido [5].

No que diz respeito à cristalinidade, esta vai aumentando de uma forma progressiva à medida que ocorre o aumento da temperatura. Aquando o arrefecimento, forma-se uma nova região cristalina em virtude da recristalização das microcristalites. Este tipo de cristalinidade designa-se por cristalinidade secundária, sendo que é menos perfeita que a cristalinidade primária [5].

2.3 Resinas de Poliuretano (PU)

Os poliuretanos tiveram origem na década de 30 em consequência da descoberta de novos materiais. Esta descoberta visava a tentativa de competição com as fibras de poliamida que, na época, eram comercialmente bem sucedidas. Embora a vasta aplicabilidade destes materiais, apenas na década de 40 é que estes foram produzidos industrialmente. Durante a 2ª Guerra Mundial os poliuretanos eram usados como revestimento térmico e acústico de submarinos e aviões [4].

Em 1950, os poliuretanos passaram a ser comercializados sob forma de camadas, adesivos, elastómeros e espumas rígidas. O término desta década foi marcado com o início da comercialização de espumas flexíveis. O desenvolvimento tecnológico permitiu que as formulações, aditivos e técnicas de processamento, tenham sofrido ligeiras alterações. O poliuretano é sintetizado a partir de uma reação de poliadição em etapas, com compostos hidroxilos (OH) e isocianatos (NCO) [4].

Devido às suas excelentes propriedades, os poliuretanos foram capazes de abrir novos horizontes na sua reutilização e reciclagem, uma vez que estes podem ser usados na formulação de materiais adesivos. A título de exemplo, tem-se a resina de poliuretanos, que funciona como uma espécie de cola, que permite que vários materiais possam ser ligados (madeira, borrachas, entre outros). Os revestimentos de PU, são essencialmente formados por aditivos e outros dois componentes: um material aglutinante (responsável pela formação do revestimento) e uma mistura de líquidos voláteis (normalmente de tolueno e álcool isopropílico). Estes últimos componentes, possuem como principal objetivo promover uma adequada viscosidade, sendo numa fase posterior eliminados por evaporação [4].

2.4 Processo de fabrico dos revestimentos

A figura 2.2, representa um diagrama genérico do processo produtivo de um revestimento.

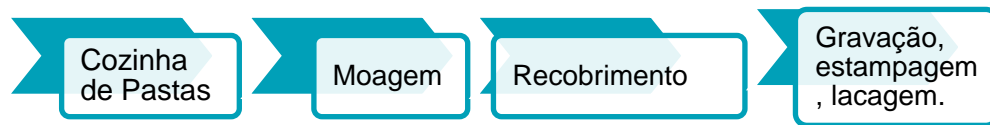


Figura 2.2 - Diferentes etapas do processo industrial

2.4.1 Cozinha das Pastas

A produção de artigos com revestimentos em PVC e/ou PU tem início na cozinha das pastas. Numa fase primordial, torna-se necessário proceder à pesagem das matérias-primas seguidas dos componentes em pó, como o PVC, a carga ou o retardante de chama. Após o término de todas as pesagens necessárias, torna-se fundamental proceder à homogeneização da mistura, de modo a obter-se uma pasta homogénea. Esta homogeneização é efetuada com o auxílio de um misturador de alta velocidade [4].

2.4.2 Moagem

A etapa de moagem tem como principal objetivo a diminuição do tamanho das partículas e promover a homogeneização da pasta. Para tal, a moagem é realizada em moinhos tricilíndricos com uma abertura maior ou menor, consoante o tamanho das partículas pretendidas [4].

Em determinados casos, aquando preparação da pasta, verifica-se a retenção de bolhas de ar na mesma. Estas, quando não retiradas, podem conduzir a diversos entraves, como por exemplo problemas de transparência, zonas sem pasta devido ao rebentamento das bolhas, entre outros. Posto isto, torna-se indispensável sujeitar a pasta a um processo de extração a vácuo, de forma a impedir o surgimento de problemas posteriores [4].

2.4.3 Recobrimento

A etapa que segue a moagem, é o recobrimento, sendo esta etapa dividida em três unidades, como se pode observar pela figura 2.3 [6].

- Unidade de cabeça e rolo, onde a pasta é depositada;
- Unidade de gelificação e fusão da pasta;

- Unidade de arrefecimento.

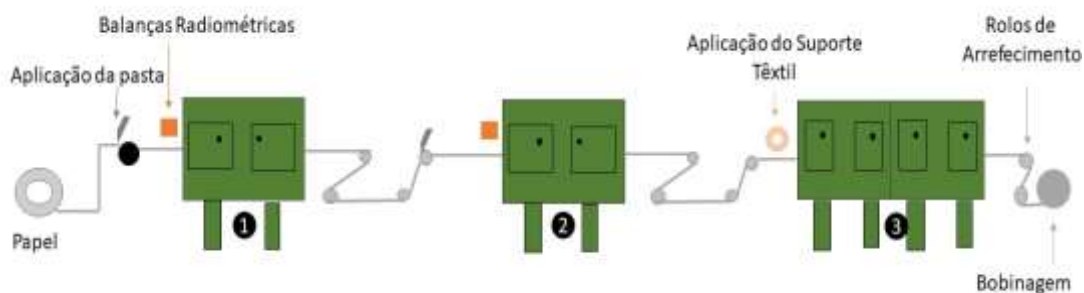


Figura 2.3- Representação esquemática do processo constituído por 3 unidades.

Inicialmente, a pasta é depositada sobre uma superfície de papel, podendo este ser gravado ou liso. A pasta é então dispersa sobre o papel com o auxílio de uma faca, com massa e espessura definidas de antemão, sendo este fator da responsabilidade do chefe de máquina. Nesta etapa, são controlados a presença de riscos, a espessura e a massa, sendo a última efetuada com o auxílio de balanças radiométricas. A camada obtida é designada como **top**, e é encaminhada para a estufa 1. Nesta, ocorre o aquecimento até uma temperatura de aproximadamente 150°C, ocorrendo o processo de gelificação. Terminando a passagem na estufa, a camada passa por meio de um sistema de cilindros, de forma a ocorrer o arrefecimento do filme que entretanto foi formado. Todo este processo é refeito para a segunda camada, que é designada de **espuma**. Esta, irá solidificar e arrefecer acima da camada top. Todavia, o processo de gelificação para a segunda camada difere do da primeira camada no que diz respeito à temperatura necessária, aplicando-se cerca de 200°C (estufa 2) e o tempo de permanência na estufa é superior [6].

Por último, tem-se a terceira camada, designada por camada adesiva, que irá ser sobreposta pelo suporte têxtil selecionado pelo cliente, por meio de cilindros [6]. Após colocado o suporte, a camada é enviada para a estufa 3, que se encontra a uma temperatura de 200°C. À medida que o processo vai ocorrendo, vão sendo efetuados de forma periódica alguns desvios das diferentes camadas, com o objetivo de averiguar se a massa vai de acordo com o estipulado [6].

Na etapa de recobrimento, existem parâmetros a considerar, tal como a espessura da camada e o tempo de permanência dentro da estufa. O tempo dentro da estufa trata-se de um parâmetro de elevada importância em diversos níveis. Este garante uma boa adesão

entre a última camada e o suporte em causa, assegura um correto processo de gelificação da primeira camada (camada top) e expansão da segunda camada (espuma) e ainda a secagem da laca, caso exista [6].

A temperatura, irá permitir que ocorra boa secagem, a total expansão da segunda camada bem como a adesão da camada ao suporte têxtil. A etapa do recobrimento dá-se como terminada após todas as etapas anteriores serem executadas [6].

2.4.4 Acabamento

O processo de acabamento trata-se da última etapa do processo, podendo este ser realizado através de gravação, lacagem ou estampagem [7].

O processo de **gravação** pode ser executado de diferentes formas. Uma das formas em que este pode ser realizado, é através do próprio papel usado no recobrimento, uma vez que este já se encontra com uma gravação. Outra alternativa, é o uso de cilindros de gravação. Estes, irão gravar a superfície do artigo, podendo as gravações auferir diferentes níveis, mediante o aperto e temperatura aplicadas. O uso de elevadas temperaturas pode ser uma condicionante para evitar a queima do artigo. De modo a suavizar este aquecimento provocado pela prensa de infravermelhos, e dessa forma prevenir que ocorra a queima do artigo, existe uma fase de pré-aquecimento. Esta, é executada por meio de um tambor onde circula no seu interior um termofluído [7].

Outro dos fatores a ter em conta é o aperto a empregar, uma vez que um aperto em demasia pode levar à queima da superfície, ou ainda levar ao surgimento da coloração da segunda camada, em consequência da primeira camada perder a cor, sendo em ambos os casos, motivo de estragar o produto. O sistema de arrefecimento é outro dos fatores cruciais neste processo. Este é efetuado com água gelada, após a passagem pelo cilindro de gravação. Desta forma, assegura-se uma correta gravação do artigo, em virtude do choque térmico que é provocado [7]. Esta etapa também engloba o controlo da largura do artigo, sendo este ajustado por meio de lâminas.

A **estampagem** é outra das alternativas de acabamento e ocorre por meio do contacto entre o artigo e dois ou três cilindros, consoante a máquina. Este processo ocorre em regra geral a seguir ao recobrimento, ou da gravação, caso esta exista. Baseia-se num circuito de roldanas na qual irá passar o artigo a estampar, entrando de imediato em contacto com

os cilindros de estampar. O primeiro cilindro trata-se do cilindro estampado, sendo este atravessado pelo rolo do artigo que se pretende estampar. O segundo cilindro, é aquele que entra em contacto com um reservatório que contém tinta ou laca, consoante o caso. É através deste segundo cilindro que se irá realizar o estampado. O artigo é raspado na sua superfície com o auxílio de uma faca, com o intuito de garantir a sua uniformidade ao retirar o excesso de laca ou tinta. Tal como em todas as fases anteriormente mencionadas, na estampagem também existem fatores que têm de ser alvo de controlo. Um dos principais fatores a controlar neste processo é a tonalidade da cor do artigo comparando com a amostra [7].

O processo de **lacagem** ocorre na grande parte dos artigos de PVC, podendo em alguns casos também existir em artigos de PU. Neste processo é aplicada uma laca, e esta confere algumas propriedades ao artigo tal como o toque, brilho e proteção [4].

2.5 Equipamento e Materiais

Para o fabrico de artigos de PVC e/PU torna-se necessário o uso de um conjunto de equipamentos e materiais. Nas secções seguintes encontram-se descritos alguns dos principais equipamentos e materiais utilizados a nível laboratorial. A nível industrial, os equipamentos e os materiais a usar, são em todo semelhantes, no entanto com dimensões superiores.

- **Estufa mathis labdryer**

As máquinas da MATHIS AG, empresa com sede na cidade suíça perto de Zurique, têm sido utilizadas em laboratórios desde 1968. A MATHIS AG desenvolve e constrói máquinas para diversos processos de aplicação. Os principais métodos de aplicação utilizados pela empresa são os de revestimento por faca e por rolos como observado na figura 2.4 [8].

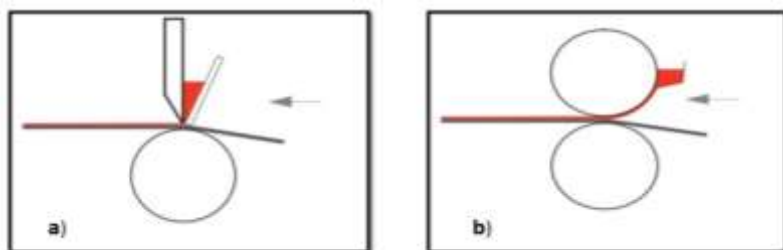


Figura 2.4 -Diferentes métodos de aplicação Mathis a) revestimento por faca, b) revestimento por rolos [8].

A estufa Mathis, permite proceder à secagem, termofixação e polimerização de produtos e amostras. Esta possui uma câmara de secagem com ar forçado de ventilador e aquecimento elétrico de modo a proporcionar um fluxo de ar por cima e por baixo da amostra em estudo. Este tipo de estufa, permite ajustar a temperatura bem como o tempo de permanência e do fluxo de ar, encontrando-se um exemplo ilustrado na figura 2.5 [8]



Figura 2.5 -Estufa Mathis LabDryer [8]

Este tipo de estufa deve simular todas as etapas do recobrimento, desde a aplicação de lacas até à aplicação do suporte. Desta forma, torna-se possível estudar o artigo a nível laboratorial, por forma a simular o mais possível o que acontece a nível industrial.

Para proceder à simulação do couro sintético, a pasta de silicone será então colocada sobre um papel, estando este fixado num quadro que é transportado para o interior da estufa. As pastas são, então, submetidas ao calor fornecido pela estufa durante um determinado período de tempo, sendo estes dois parâmetros pré-definidos pelo operador. A espessura de aplicação das pastas é outro dos parâmetros possíveis de ser controlado através de relógios comparadores micrométricos, e é ajustada mediante o peso da camada de pasta pretendido [9].

- **Papel release**

A pele sintética usada na indústria do calçado, automóvel, marroquinaria entre outros, possuem diversas texturas. Os diversos produtos provenientes de couro sintéticos, muitas das vezes apresentam uma textura proveniente do papel *release*[10]. Os papéis release na atualidade são utilizados no fabrico de tecidos revestidos, laminados, entre outros. Estes produtos tornar-se-ão parte dos componentes necessários para o fabrico de estofos, malas, sapatos, entre outros. Este tipo de papel, além da aparência de couro, permite obter uma diversa gama de texturas. Trata-se ainda de um papel exclusivo que atua como uma

espécie de molde na produção de tecidos revestidos conferindo a textura desejada bem como diferentes níveis de brilho, tal como observado na figura 2.6 [10].

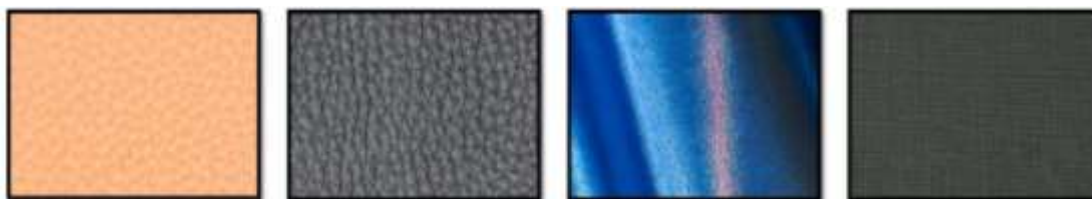


Figura 2.6 -Diferentes tipos de textura e brilho conferidos pelo papel release [10].

As pastas de PU ou PVC são aplicadas sobre o papel, e estes são submetidos ao calor. O papel é então separado da camada de PVC e/ou PU, e pode ser reutilizado várias vezes. No entanto, a sua reutilização é limitada, devido à camada de silicone existente na sua superfície que após as sucessivas passagens na estufa vai-se deteriorando, podendo levar a alterações nas características do artigo, como por exemplo na sua coloração [10].

Os diferentes tipos de papéis mais comumente utilizados na empresa são siliconados. A presença de silicone na superfície do papel *release*, permite a libertação da camada do papel que se encontra subjacente.

- **Suporte têxtil**

Tradicionalmente, os principais suportes usados na indústria dos revestimentos são: malhas, tecidos, tecidos não tecidos, microfibras e coagulados [11].

As malhas podem apresentar diversas composições: algodão, poliéster e misturas de poliéster-algodão. Tratam-se de tecidos que podem ser normais ou cardados (com pêlo levantado e tesourado).

Os tecidos não tecidos (TNT), tratam-se de estruturas planas e flexíveis. Possuem uma superfície porosa constituída por um véu, mantas de fibras ou filamentos [11].

As microfibras tratam-se de fibras sintéticas muito finas com um diâmetro médio de 10 µm e possuem na sua constituição poliéster (4 a 5 partes) e poliamida misturada com poliuretano. As microfibras dispõem de diversas vantagens desde o seu toque suave e macio, permite a respirabilidade, elevada durabilidade e resistência, solidez às cores, elevado conforto e estabilidade dimensional [11]. Os coagulados de PU, possuem uma

superfície lisa, sendo esta aplicada diretamente sobre a camada de PU do revestimento. Na figura 2.7 encontram-se alguns dos diferentes suportes que podem ser utilizados.



Figura 2.7 -Diferentes tipos de suportes

2.6 Caracterização do produto final

Após a produção do artigo torna-se necessário proceder à sua caracterização. Para uma melhor compreensão de todo o trabalho realizado, segue-se uma breve descrição dos ensaios físicos realizados, equipamentos utilizados, bem como os procedimentos adotados e as respectivas normas.

- **Massa por unidade de área e espessura**

A massa por unidade de área e a espessura tratam-se de parâmetros cuja determinação segue a norma ISO 2286-2 e 2286-3 respetivamente.

A massa por unidade de área, é determinada com o auxílio de um cortadante, com capacidade de cortar uma amostra com $100 \text{ cm}^2 \pm 1 \text{ cm}^2$ [12]. O artigo é cortado em 3 amostras, uma em cada extremidade com uma distância de 5cm das bordas, e outra no centro. Seguidamente, pesam-se as 3 amostras, anotando os valores.

A espessura é determinada com o auxílio de um medidor de espessura. Para tal, repete-se o processo anterior, no entanto, em vez de se proceder à pesagem das amostras, realiza-se a leitura da sua espessura com o auxílio do medidor. Usualmente, as amostras utilizadas para a determinação da massa, são as mesmas para a determinação da espessura.

- **Resistência à adesão do revestimento**

O ensaio de adesão tem como principal objetivo a determinação da força necessária para a separação da camada polimérica do suporte têxtil. Este ensaio é efetuado com o auxílio de um dinamómetro (Shimadzu) e baseia-se na norma de adesão ao revestimento,

ISO 2411. Para a sua execução, torna-se necessário proceder ao corte das amostras. Estas têm dimensões de 5 cm por 20 cm, e são cortadas com o auxílio de um cortadante para o efeito, e são cortadas quer no sentido da trama (sentido transversal do artigo), quer no sentido da teia (sentido longitudinal do artigo).

De seguida, num recipiente com acetato de etilo, vai-se molhando uma das extremidades da amostra de modo a amolecer e conseguir uma separação manual da camada polimérica do suporte têxtil até metade do comprimento da amostra. Após as amostras estarem secas, estas são colocadas no dinamómetro e inicia-se o ensaio. O ensaio é realizado em triplicado, quer para as amostras cortadas no sentido da teia, quer para as cortadas no sentido da trama.

- **Resistência ao Rasgamento**

O rasgamento é umas das formas mais comuns de destruição de inúmeros materiais, incluindo o couro. Desse modo, e para garantir a qualidade do produto final, é de extrema importância o conhecimento da resistência do material. A resistência ao rasgamento é definida como a força média que é necessária exercer para o rasgamento da amostra em estudo. Este ensaio, é realizado com o auxílio do dinamómetro.

A execução deste ensaio requer a preparação das amostras. Estas possuem dimensões de 25cm por 5 cm, e possuem um corte de 10 cm de altura e 2,5 cm de largura. Os provetes são cortados quer no sentido da teia quer no sentido da trama da malha do suporte. Depois dos provetes todos recortados, procede-se à execução do ensaio à resistência ao rasgamento, segundo a norma ISO 4674-1.

- **Resistência à Tração**

A resistência à tração é a força necessária para provocar a rotura de uma amostra, quando sujeita a uma carga ou força de tração. Inicialmente torna-se necessário proceder ao corte das amostras quer no sentido da teia, quer no sentido da trama da malha do artigo. O corte é executado com o auxílio de uns cortantes com dimensões normalizadas segundo a ISO 1421. O ensaio é executado num dinamómetro, tal como acontece no ensaio à resistência ao rasgamento e é realizado em triplicado, sendo, portanto, necessários 3 provetes cortados no sentido da teia e 3 no sentido da trama.

- **Combustibilidade**

O ensaio de combustibilidade tem como principal objetivo avaliar a resistência do produto à chama. A realização deste ensaio tem por base a norma FMVSS 302 que especifica os requisitos de resistência à queima dos materiais utilizados nos compartimentos dos ocupantes dos veículos a motor [13]. Para a realização deste ensaio prepararam-se 2 provetes cujas dimensões são de 10 cm por 35 cm. Estes foram cortados quer no sentido da trama quer no sentido da teia da malha do artigo. Após os provetes estarem recortados, estes são marcados com 3,8 cm a partir das bordas.

O ensaio realiza-se dentro de uma câmara, onde a amostra é colocada horizontalmente de modo a que ambos os lados e uma extremidade fiquem presos numa estrutura em forma de U, e uma das extremidades esteja nivelada com a extremidade aberta da câmara. De seguida, com o auxílio de um Bico de Bunsen é induzida a queima do provete na extremidade que ficou voltada para a abertura da câmara. Após a chama entrar em contacto com a amostra, inicia-se a cronometragem durante 20 segundos. No caso de nesses 20 segundos o provete tenha sido queimado até a marca estabelecida com os 3,8 cm, então o artigo é considerado auto extingüível. Em caso contrário, se este progrediu com a queima, mesmo após retirar o artigo em contacto com a chama, deve-se cronometrar o tempo até este se apagar. De seguida deve-se calcular a taxa de queima, expressa em mm/min segundo a seguinte equação [13]:

$$\text{Taxa de queima} = 60 \times \frac{d}{t} \quad 2.1$$

Onde:

d- distância da chama percorrida (mm)

t- tempo em segundos em para a chama percorrer d milímetros.

- **Resistência a flexão**

A resistência à flexão consiste numa flexão constante da amostra durante um determinado número de ciclos a uma dada temperatura, segundo a norma ISO 5402 e recorrendo ao equipamento flexómetro de Bally (figura 2.8).

As amostras sujeitas ao ensaio, são preparadas com dimensões de 4,5 cm por 7 cm, sendo os provetes cortados quer no sentido da trama quer no sentido da teia. O ensaio foi executado em triplicado, sendo, portanto necessários 3 provetes.

Os provetes são dobrados e apertados e posteriormente colocados num movimento provocado pelo movimento axial de um dos grampos. O número de ciclos para cada ensaio foi de 150 000 e a temperatura utilizada para todos os ensaios foi a temperatura ambiente.



Figura 2.8 -Flexómetro de Bally

- **Resistência a abrasão**

A resistência à abrasão tem como principal objetivo avaliar o desgaste provocado num determinado produto quando este é sujeito a um movimento rotativo provocado por pesos.

Este ensaio é executado num abrasímetro “*Martindale*”, como representado na figura 2.9, e baseia-se na norma ISO 5470-2. Este possibilita a avaliação do desgaste quer pela perda de peso quer pela alteração da aparência geral do material. O material abrasivo é friccionado contra a amostra em estudo que é fixada sobre os pratos de abrasão inferior. O ensaio termina quando a amostra em estudo atinge um determinado grau de desgaste ou após um número de ciclos selecionados. Após o término dos ciclos, prossegue-se a avaliação dos provetes numa escala da I a IV, classificando como sem modificações ou com modificações muito graves.



Figura 2.9 -Ensaio de resistência á abrasão- Abrasímetro Martindale

- **Resistência às manchas**

A resistência às manchas é um parâmetro de grande importância. Não é de todo satisfatório a aquisição de um artigo, como por exemplo um sofá ou uma carteira, que não seja possível remover manchas.

Assim sendo, foram estudadas as resistências às manchas de café e de caneta. Este ensaio consiste em fazer 3 manchas de café e de caneta (marca standadr do mercado), e proceder à sua remoção com o auxílio de malha, água e sabão natural. O ensaio é executado ao fim de 5 minutos, 1 hora e 3 horas aquando a formação da mancha.

3. Desenvolvimento de um artigo de silicone

O desenvolvimento de um artigo de silicone, trata-se de um projeto inovador para a empresa. Como tal, para o desenvolvimento deste artigo, foi necessário numa fase inicial proceder à compreensão de todo o processo de desenvolvimento de um artigo de pele sintética, desde o fabrico das pastas ao processo industrial. Não sendo a empresa possuidora de resinas de silicone, numa fase inicial tornou-se fundamental proceder à pesquisa destas no mercado. Assim, e com base nas exigências ao nível do desempenho do produto final, procedeu-se à análise e seleção da matéria-prima.

As exposições térmica, química e à radiação, em simultâneo com as condições de cura requeridas e as propriedades físicas necessárias, são alguns dos fatores que influenciam a escolha do sistema aglutinante. A resina de silicone contribui para uma resistência térmica, química e resistência à radiação UV da formulação do revestimento. No entanto, a combinação do silicone com outros aglutinantes orgânicos conduz a diversos atributos de desempenho e ao aumento das propriedades físicas. A dureza, trata-se de um parâmetro que é beneficiado com a conjugação de fenóis e melaminas. No entanto, para a presente dissertação, não é de todo favorável uma resina com elevada dureza. Este fator levaria à formação de um artigo duro, contrariamente aquilo que é pretendido, que é um artigo maleável e suave ao toque. A adição de acrílicos conduz ao aumento da secagem ao ar, e com os grupos epóxis torna-se possível o aumento da resistência à corrosão, entre outros [14].

Após análise de todos os requisitos pretendidos, bem como das fichas técnicas e de dados de segurança disponibilizadas pelos fornecedores, procedeu-se à seleção das resinas a testar. Para a presente dissertação, os parâmetros de maior importância são a baixa dureza, temperatura de inflamação, viscosidade, temperatura de cura bem como a sua resistência à temperatura.

3.1 Silicone e resinas de silicone

No decorrer das últimas décadas, o uso de tecnologias utilizando o silicone no mercado de revestimentos tem vindo a evoluir. Dessa forma torna-se possível a criação de revestimentos diferenciados dos demais e com elevado desempenho para proteção, bem como decoração.

Os silicões tratam-se de uma família de materiais sintéticos extremamente versáteis, podendo ser usados em diferentes objetos. Os elastómeros de silicone conferem diversos benefícios nomeadamente: resistência a elevadas temperaturas, flexibilidade a baixas temperaturas, estabilidade contra envelhecimento por UV, ozono e intempéries, aplicabilidade na indústria alimentar, passível de ser contactado com a pele, elevada hidrofobicidade e baixa energia superficial, odor, sabor e cor neutros e confere maciez ao toque. Na figura 3.1, é possível observar algumas das diferentes aplicações onde este material pode ser utilizado [15].

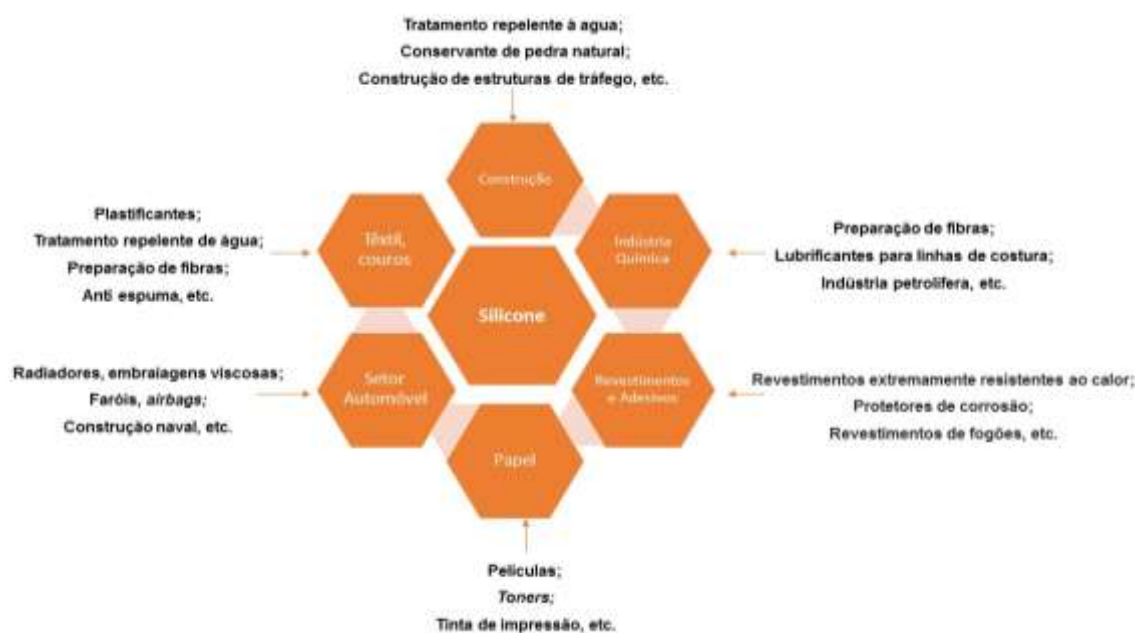


Figura 3.1 -Algumas das diferentes aplicações do silicone.

Relativamente à estrutura química, os silicões encontram-se bastante relacionados ao dióxido de silício (SiO_2) como quartzo ou areia. No entanto, possuem resíduos orgânicos, que originam a quebra da rede tridimensional inflexível. A interligação de Si-O-Si inorgânico é o principal fator que origina as propriedades exclusivas dos silicões. Estes podem ser encontrados com quatro unidades estruturais diferentes, como representado na figura 3.2 [15].

- ✓ Unidades monofuncionais- permitem a terminação em cadeia;
- ✓ Unidades difuncionais- formam a espinha dorsal de cadeias macromoleculares e compostos de anéis;
- ✓ Unidades Trifuncionais- produzem moléculas ramificadas e formam a base das resinas;

- ✓ Unidades Tetrafuncionais - conduzem às estruturas reticuladas similares aos Silicatos.

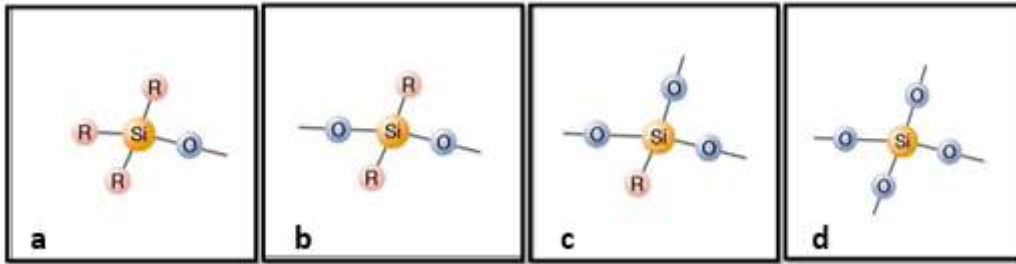


Figura 3.2 -Diferentes unidades do silicone, a) Unidade monofuncional, b) Unidade difuncional; c) Unidade trifuncional d) Unidade tetrafuncional [16].

Existem diversas fórmulas versáteis para a estrutura química dos silicones, o que permite que estes sejam produzidos de diversas formas. Ao utilizar unidades de siloxano com diferentes valências, os produtos podem ser gerados com diferentes propriedades, tal como: oleosas, poliméricas, resinosas ou reticuladas. Em simultâneo os grupos orgânicos vinculados ao silício abrem caminho para uma diversificada gama de modificações [16].

Os silicones possuem ainda diversas características que os permitem ser usados em várias áreas. Tratam-se de materiais extremamente elásticos possuindo assim uma boa elasticidade e são ainda hidrofóbicos. A sua impermeabilidade permite a que a água não molhe os tecidos que possuam silicone, sendo este parâmetro bastante vantajoso [16].

Um outro parâmetro de extrema importância para o artigo de revestimento é a resistência ao fogo. Os silicones possuem uma elevada resistência ao fogo, uma vez que a sua temperatura de autoignição é de aproximadamente 430°C. inerentemente polímeros resistentes ao fogo. Na ocorrência que um incêndio, o silicone é revertido a dióxido de silício (que se acumula como cinza branca) e os gases formados são não corrosivos nem tóxicos [16].

Outro benefício que os silicones apresentam é a sua resistência à lavagem, sendo este outro parâmetro de extrema importância para o artigo que se encontra a ser desenvolvido. Estes podem formar ligações com uma diversidade de substratos tornando os têxteis mais duradouros. Para além dos benefícios já referidos, os silicones também possuem uma boa resistência química, resistência UV, propriedades elétricas, entre outros [17].

- **Resinas de Silicone**

As resinas de silicone tratam-se de polímeros com uma estrutura siloxano (Silício-Oxigênio) como representado na figura 3.3, sendo esta ligação química a mais abundante no planeta[16].

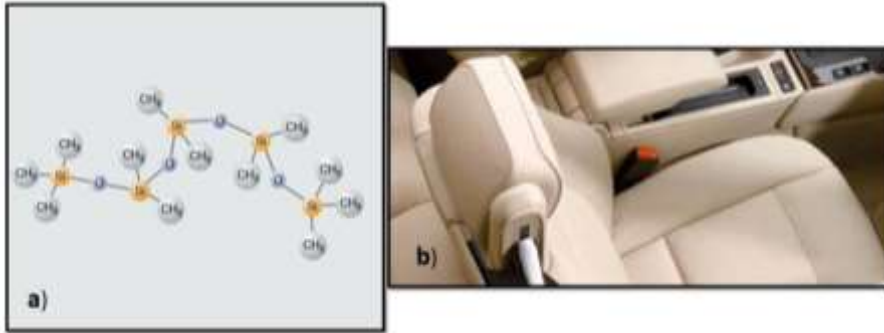
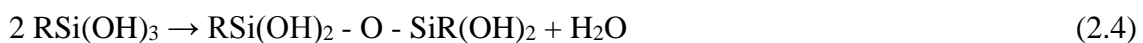


Figura 3.3-a) Estrutura química do silicone b) exemplo de aplicação [15].

Estas podem ser produzidas através da hidrólise de misturas de clorossilanos ou de alcoxi-silanos para formar grupos silanol extremamente reativos tal como representado na seguinte reação [12].



Os grupos reativos, inicialmente sofrem uma condensação formando estruturas de siloxano oligomérico [12].



Nesta fase, surge uma nova condensação onde se irá formar ligações moleculares tridimensionais do siloxano. Para tal, torna-se necessário a aplicação de calor e de um catalisador que irá conduzir a um aumento do peso molecular e a um incremento das propriedades físicas bem como na subida da viscosidade do polímero requerendo uma maior adição de solvente [12].

As resinas convencionais, possuem normalmente uma estrutura carbono-carbono. As resinas de silicone, quando comparadas com as demais apresentam melhores características, como por exemplo uma maior resistência à degradação térmica e por

radiação, e possuem ainda uma maior durabilidade devido à forte ligação entre o silicone e o átomo de oxigênio[12].

A adição de substitutos orgânicos conduz a linearidade do polímero de siloxano, modificando dessa forma as propriedades físicas (por exemplo, flexibilidade) e o desempenho. Os grupos fenil, quando associados à estrutura das resinas de silicone contribuem para a compatibilidade orgânica, tenacidade e estabilidade térmica duradoura em temperaturas moderadas (250°C). Os grupos metil proporcionam uma cura rápida, resistência ao choque térmico e menor perda de massa em temperaturas extremas [12].

3.2 Ensaios realizados à escala laboratorial

De modo a antever os problemas que poderiam surgir à escala industrial, foram realizados diversos ensaios laboratoriais alterando diversos fatores, de forma a verificar as condições ótimas para o produto desejado.

3.2.1 Alteração das diferentes resinas de silicone

Após o estudo de mercado, foram seleccionadas quatro resinas de silicone (RA, RB, RC e RD) bem como dois agentes de cura (CX e CY) necessários para auxiliar na catalisação da resina.

O primeiro ensaio consistiu no uso de uma mistura de 50% RA+50%RB e 4,25% do agente de cura x (CX). As percentagens usadas foram baseadas nas fichas técnicas dos produtos, no entanto estas foram alvo de variações ao longo dos ensaios efetuados. Após proceder à pesagem de todos os componentes procedeu-se à homogeneização dos mesmos. Uma vez homogeneizados, segue-se a produção do artigo a nível laboratorial. Para tal, foi necessário o uso da estufa Mathis, descrita na secção 2.

Inicialmente foi colocado o papel selecionado para o efeito no quadro, e de seguida procedeu-se ao ajuste da massa. Posteriormente, procede-se à colocação da mistura de resinas de silicone sobre o papel através de um movimento longitudinal com o auxílio da faca. Após catalisada a 1º camada, executa-se o *release* da camada de silicone do papel e determina-se a massa seca da camada. Mediante a massa obtida, os relógios comparadores são ajustados consoante a massa pretendida.

De seguida, sobre a 1º camada de silicone foi aplicada a 2º camada, sendo esta de PVC ou PU.

Este procedimento foi efetuado fazendo variar a temperatura, bem como as de resinas e catalisadores.

3.2.2 Alteração do papel *release*

O papel *release* confere características importantes ao artigo, como já foi referido na secção 2. Uma vez que, o principal objetivo deste projeto foi conferir maciez ao artigo, foram estudados diferentes papéis *release*, de modo a perceber até que ponto as diferenças de brilho e textura afetam ou não a maciez conferida ao artigo. O procedimento adotado foi semelhante ao descrito na secção 2, alterando somente o papel a utilizar.

3.2.3 Alteração do suporte têxtil

Os suportes são de extrema importância nos revestimentos de pele sintética, uma vez que são estes que conferem estrutura ao artigo. Como já referido, existe uma variedade de suportes no mundo dos revestimentos, e todos eles diferem nas suas características e propriedades. Desse modo, após efetuar ensaios do artigo de silicone sem suporte, foram selecionadas as condições operatórias com melhores resultados e estas foram repetidas, no entanto com suporte. Foram executados ensaios com diferentes suportes, todos eles com alguma maciez na sua superfície. O procedimento adotado, é em todo semelhante ao usado no artigo sem suporte, no entanto aquando a aplicação da 2º camada esta não é submetida de imediato à catalisação. O suporte é aplicado diretamente na 2º camada, exercendo uma pequena força ao longo do suporte e só depois é que se efetua a catalisação, consoante a figura 3.4.



Figura 3.4-Procedimento adotado no desenvolvimento do artigo de silicone com suporte.

3.3 Ensaios à escala piloto

Os ensaios realizados à escala laboratorial permitem prever a forma como o artigo se irá comportar à escala industrial, e quais as condições operatórias a serem utilizadas. No entanto, os ensaios à escala laboratorial não são 100% fidedignos, e, portanto, torna-se necessário realizar os ensaios à escala piloto.

A máquina piloto permite que as condições operatórias, como o tempo de residência na estufa, a temperatura de catalisação entre outros, se assemelhem o mais possível ao processo realizado à escala industrial. Os ensaios realizados encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1-Ensaios efetuados à escala piloto

Resina	Temperatura (°C)	Galga (mm)		Papel	Suporte
		1° Camada	2° Camada		
50% RA + 50% RB + 4,25% CX	165	20	20	F	SA e SC
		30	30		
100% RC + 1% CX	165	20	30		
		30	30		
RC 10:1 Parte A/Parte B	120	20	20		
		30	30		

O processo adotado nos ensaios à escala piloto são em todo semelhantes aos da escala laboratorial, desde a aplicação da 1° camada, seguida da 2° camada e por fim a aplicação do suporte, tal como afigurado em 3.5.



Figura 3.5- Processo à escala Piloto: A-Aplicação da resina, B- Secagem na Estufa, C- Aplicação do suporte

3.4 Resultados obtidos nos ensaios laboratoriais

Neste capítulo, são descritos todos os resultados que foram obtidos a nível laboratorial, para as diferentes variáveis em estudo.

- **Preparação da pasta de silicone**

Tal como se encontra descrito na secção 2, a primeira fase consistiu na preparação da mistura da resina com o catalisador e posterior homogeneização. A obtenção de resultados começou desde logo na homogeneização da mistura, uma vez que se verificou o aparecimento de bolhas de ar, tal como se pode verificar na figura 3.6. Este efeito verificou-se em todos os ensaios que foram realizados, e permitiu perceber que as resinas em estudo, a nível industrial, terão de ser submetidas a uma extração de ar por vácuo. A nível laboratorial não se torna possível proceder à sua extração uma vez que não existem meios para tal.

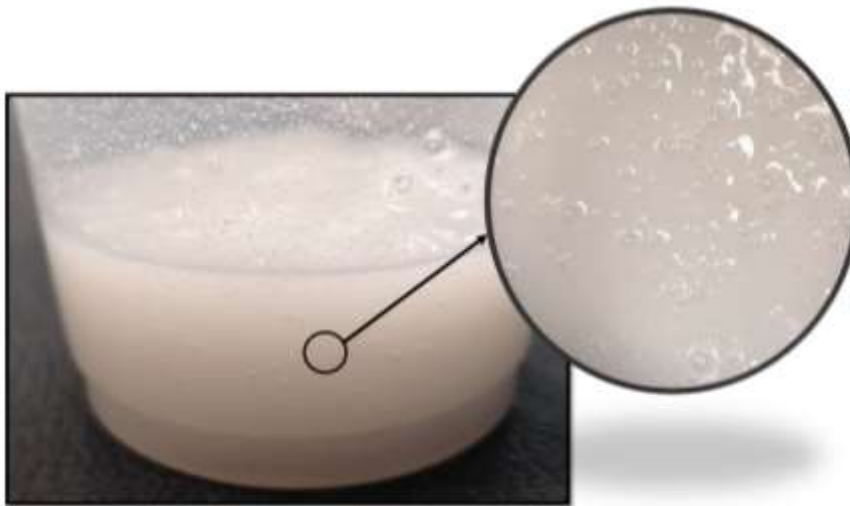


Figura 3.6 -Bolhas de ar presentes na resina de silicone

- **Influência da temperatura**

Tal como observado na tabela A.1, a temperatura foi um dos fatores alvo de variação. As temperaturas seleccionadas foram 165°C e 200°C. A temperatura de 165°C foi escolhida, uma vez que esta era dada como a temperatura de catalisação na ficha técnica do produto, e a temperatura de 200°C, devido a ser a temperatura de catalisação do PVC. A nível laboratorial não foram verificadas diferenças significativas com a variação deste parâmetro, entre as temperaturas de 165 e 200°C, sendo que a principal diferença residia no tempo de cura necessário.

- **Aderência ao PVC e/ou PU e papel *release***

O artigo a desenvolver irá em todo ser semelhante a um artigo convencional na empresa e será constituído por 2 camadas poliméricas. A primeira é designada como camada top, e é esta que irá possuir os diferentes relevos e texturas. A segunda é designada como espuma, e é esta que confere uma dada espessura ao artigo devido ao agente expensor nela existente. Após a aplicação da camada de silicone, aplicar-se-ia então uma 2ª camada com uma agente de expansão, com vista a conferir uma dada espessura ao artigo. Este teste foi executado inicialmente com a mistura de 50%RA+50%RB+4,25CX, contudo os resultados não foram os esperados. Verificou-se que o silicone não possuía qualquer adesão com o PVC, e com o PU o comportamento era análogo. Este comportamento pode ser visualizado na figura 3.7.

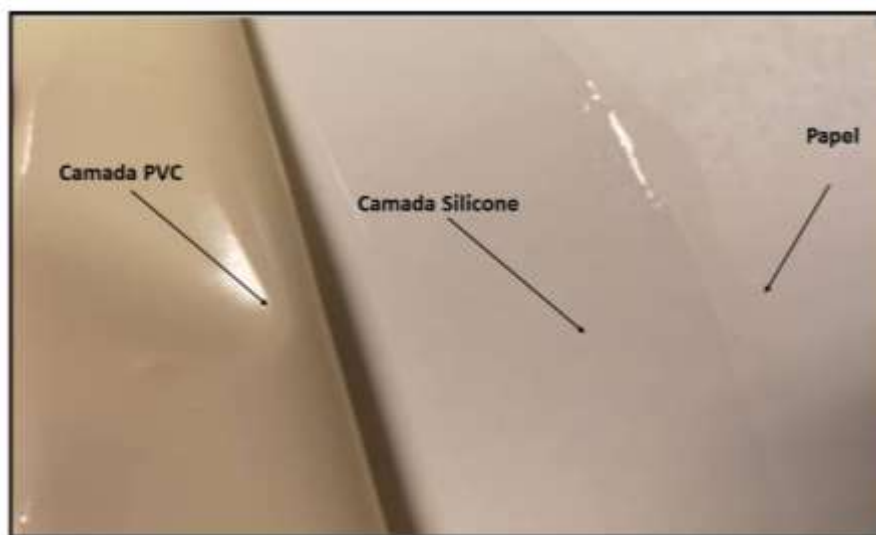


Figura 3.7- Exemplo da falta de adesão da camada de silicone á camada de PVC.

Para além da falta de adesão entre o silicone e as pastas de PU e PVC, verificou-se que o silicone possui uma elevada afinidade com o papel de gravação. Este inconveniente, permitiu perceber que o processo de fabrico do artigo de silicone a desenvolver não poderia ser semelhante a um artigo de PVC convencional na empresa. Foram testadas diferentes pastas de PVC e de PU, e o comportamento manteve-se em todas elas.

Numa tentativa de contrariar esta objeção, a camada de PVC e PU foi aplicada antes da camada de silicone catalisar por completo. Contudo, não surgiram melhorias na adesão entre as camadas. Perante estes resultados laboratoriais, foi possível concluir que o artigo

a desenvolver teria de ser 100% silicone, devido à falta de adesão com as pastas convencionais. Contudo, a produção do mesmo, acarreta alguns inconvenientes, nomeadamente o seu custo acrescido quando comparado ao custo de um artigo de PVC.

De modo a promover a adesão entre o silicone e o PVC, teria de existir a aplicação de um primário entre estas duas camadas. O primário seria aplicado sobre a camada de silicone à temperatura ambiente e reativado à temperatura de 150°C. Após a reativação do primário, ter-se-ia de aplicar de imediato a pasta de PVC e proceder à sua catalisação. A nível industrial, não se torna possível a aplicação do mesmo, uma vez que a produção do artigo é entre os 150°C e os 200°C num processo contínuo.

- **Influência da massa de silicone na camada top**

A massa foi outro dos parâmetros que foram alvo de estudo, tendo este um papel de grande importância. Como já mencionado, o silicone confere propriedades suavizantes aos produtos. Assim sendo, a quantidade de silicone aplicada sobre o papel pode ou não ter influência no grau de maciez conferido ao artigo. Desta forma, ao aumentar ou diminuir a massa nos relógios comparadores, a camada obtida terá maior ou menor massa, consoante o caso. Verificou-se que de facto, à medida que a massa da camada de silicone aumenta, o grau de maciez também aumenta.

- **Alteração da formulação da pasta de silicone**

Foram realizados diversos ensaios, fazendo variar as proporções de resinas e catalisador. Os dois primeiros ensaios efetuados presentes na tabela A.1, consistiram numa mistura de 50% de ambas as resinas e de 4,25% do CX e 4,25% do CY respetivamente, usando o papel A. À temperatura de 200°C foi possível retirar a camada de silicone do papel, ainda que este tivesse de ser executado de forma lenta, pois caso contrário a camada de silicone partia, devido ainda à adesão existente entre o silicone e o papel. Verificou-se que à temperatura de 165°C o *release* já não se tornou possível, e que à medida que se diminuía a massa húmida da camada de silicone, a dificuldade em retirar a camada de silicone do papel aumentava.

Outro dos ensaios efetuados, ensaio 3, foi uma mistura de 80%RA + 20%RB + 4,25% CX. O catalisador CY não foi testado, dado que se constatou que este não era viável, mediante os resultados obtidos nos dois primeiros ensaios. Com a referida mistura, observou-se que a camada de silicone não saía do papel, partia-se com muita facilidade e apresentava uma superfície bastante pegajosa.

Realizou-se ainda a diluição da mistura, usando um solvente apropriado para o efeito. Usou-se uma diluição de 4% e 10%, na mistura de 50% RA + 50 % RB + 4,25% CX, uma vez que, até ao momento, era a mistura que proporcionava melhores resultados.

Com uma diluição de 4%, verificou-se que era possível retirar a camada de silicone do papel, à medida que aumentávamos a sua massa húmida. Contudo, não se notou uma diferença significativa na aderência ao papel. O *release* tem de ser feito devagar, caso contrário a camada de silicone parte-se à semelhança do que acontece sem existência de diluição. Observou-se ainda a intensificação do odor conferido à camada, sendo um aspeto negativo, uma vez que a mistura de resinas, por si só já apresentam um odor característico.

Testou-se ainda a diluição de 10% não usando mistura de resinas. Este ensaio foi realizado usando a uma mistura composta por 100% resina + 4,25% de CX, para as diferentes resinas em estudo. Contudo os resultados foram todos semelhantes aos já discutidos, o silicone sai do papel, mas parte-se muito facilmente.

No decorrer dos ensaios, constatou-se que a mistura com melhores resultados obtidos foi 50% RA + 50%RB + 4,25%CX, e que um dos principais inconvenientes, para além da falta de aderência com as pastas de PVC e PU, é a elevada aderência ao papel. Como tal, usando a presente mistura, foram alterados os papéis *release*.

- **Alteração do papel release**

Tal como observado na tabela A.1, foram estudados 5 tipos de papéis, todos eles com características diferentes entre si. Verificou-se que a camada de silicone possuía bastante aderência aos papéis *release* convencionalmente usados pela empresa, e em alguns casos nem se tornava possível o seu *release*. Este sucedido pode ser visualizado na figura 3.8. Noutros casos, foi possível a separação da camada de silicone do papel, contudo esta teria de ser realizada cuidadosamente, pois caso contrário a camada de silicone partia-se devido à adesão existente entre o silicone e o papel.

Este comportamento, à primeira vista poderá ser justificado pela presença de silicone na superfície do papel *release*. O silicone do papel poderá estar a sofrer uma reação com a resina de silicone, criando assim uma compatibilidade que não permite a remoção da camada de silicone do papel. Uma vez que não é possível retirar a camada de silicone do papel, também não se torna possível de realizar a pesagem da respetiva camada.

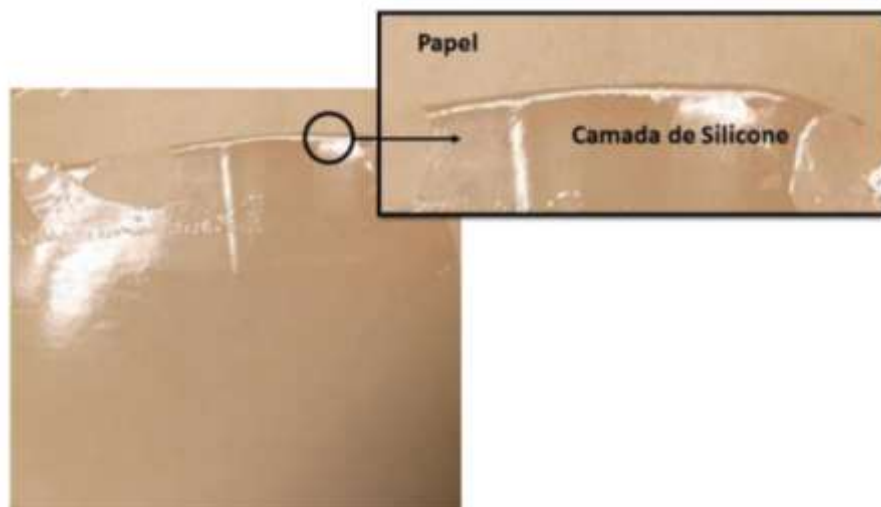


Figura 3.8-Exemplo da adesão da camada de silicone ao papel release.

De modo a observar este comportamento, foram realizados ensaios com diferentes tipos de papel com diferentes brilhos e gravados, consoante a tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Aderência das resinas de silicone a diferentes papéis de gravação

Ensaio	Papel					Resina		Catalizador		Aderência
	A	B	C	D	E	RA(%)	RB(%)	CX(%)	CY(%)	
1	X					50	50	4,25		Moderada
2						50	50		4,25	Elevada
3						80	20	4,25		Elevada
4						100	-	4,25		Elevada
5						-	100	-	4,25	Elevada
6		x				50	50	4,25		Elevada
7										
8			X			50	50		4,25	Elevada
9				x		50	50	4,25		Elevada
10					X					

Os papéis A e B tratam-se de papéis siliconados, sendo que o papel B possui um maior brilho. Verificou-se que a nível de dificuldade de remoção da camada de silicone do papel, esta é inferior no papel A, contudo a adesão continua a ser demasiado elevada.

Os papéis C,D e E, tratam-se de papéis não siliconados e possuem entre eles diferentes graus de brilho e de textura. Através dos ensaios realizados, verificou-se que o papel C e E são aqueles onde é possível a remoção intacta da camada de silicone, ainda que esta seja efetuada muito lentamente. Contudo, apesar de os resultados obtidos serem mais satisfatórios em alguns papéis, continua a existir uma elevada adesão entre o silicone e o papel de gravação, e portanto, não é viável o uso de nenhum dos 5 papéis testados.

Uma vez que os resultados obtidos não foram de todo satisfatórios, tornou-se de extrema importância realizar um estudo de todos os fatores que poderão estar a influenciar os resultados. Desse modo, numa fase posterior do projeto foram testados mais 3 tipos de papéis. Os ensaios foram executados com diferentes tipos de resinas, de modo a observar o comportamento dos papéis com as mesmas. Os resultados encontram-se na tabela 3.3, encontrando-se mais pormenorizados na tabela A.3.

Tabela 3.3 - Adesão das novas resinas de silicone a diferentes papéis de gravação

Ensaio	Papel			Massa (g)	Temperatura (°C)	Resina		Catalisador		Aderência
	F	G	H			RA(%)	RB(%)	CX(%)	CY(%)	
1	X			134	165	50	50	4,25		Baixa
		X		ND						Elevada
			X	ND						Elevada
2	X			194						Baixa
		X		ND						Elevada
			X	ND						Elevada

Os resultados obtidos, foram semelhantes aos anteriores, com exceção de um dos papéis (papel F). Neste, constatou-se uma diminuta adesão entre a sua superfície e a camada de silicone permitindo assim o *release* do silicone com alguma facilidade. No meio de todos os papéis anteriormente testados, o papel F, é de todos eles, o que permite a obtenção de um melhor *release* do silicone. Deste modo, a realização dos ensaios numa escala piloto foram feitos com este papel.

- **Alteração do tipo de suporte têxtil**

Uma vez que o intuito deste projeto é o desenvolvimento de um artigo com uma suavidade ao toque, não era de todo conveniente o uso de suportes que possuíssem alguma rugosidade e, portanto, os suportes para estudo foram selecionados tendo em conta este fator. O ensaio foi efetuado com a mistura de 50%RA+50%RB+4,25CX, com suportes de diferentes origens. Na tabela 3.4, encontram-se os resultados obtidos com os diferentes suportes têxtil testados.

Tabela 3.4 -Aderência aos diversos tipos de suporte

Ensaio	Papel			Galga (mm)	Temperatura (°C)	Suporte			
	C	D	E			SA	SB	SC	SD
1	X			10+10	165	X	X	X	X
2				20+20		X	X	X	X
3				10+10	200	X	X	X	-
4				20+20		X	X	X	-

Observando a tabela 3.4, verifica-se que a camada de silicone não tem adesão ao suporte D (SD), encontrando-se o resultado na figura 3.9. Tratando-se este de uma microfibras, e uma vez que é constituído por fibras de poliamida e resina de PU, pode estar a gerar incompatibilidade com o silicone, tal como sucedido com o PVC e PU.

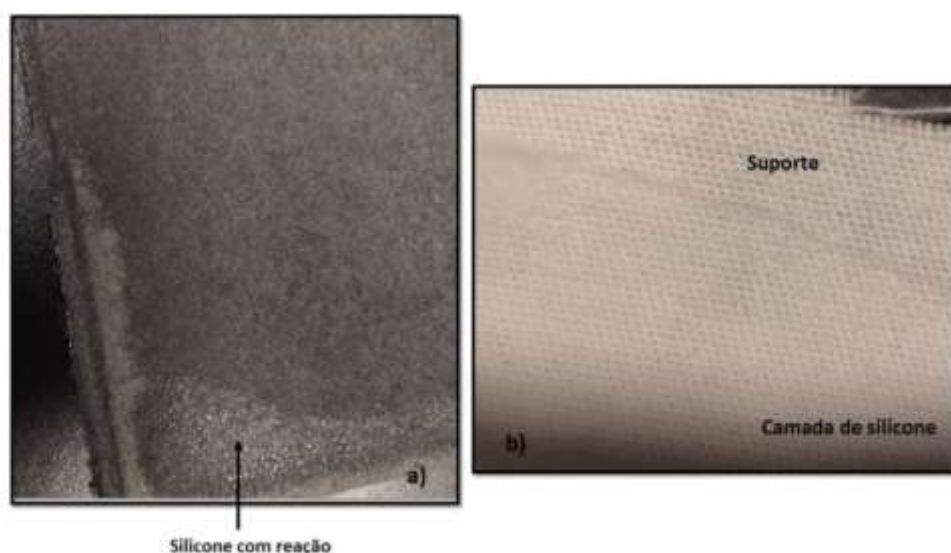


Figura 3.9 -Exemplo do artigo de silicone: a) não adere ao suporte b) adere ao suporte

Os restantes, apresentam adesão com o silicone, contudo, a nível sensorial existem diferenças entre eles. Mediante o tipo e natureza do suporte, a suavidade ao toque altera, sendo os suportes SA e SC, aqueles que apresentam melhores resultados.

- **Alteração da percentagem de catalisador**

Uma vez que em todos os ensaios laboratoriais executados não foram obtidos os resultados esperados, torna-se importante encontrar alternativas que possam ser capazes de ultrapassar os problemas surgidos. Dessa forma, foram realizados ensaios onde os fatores a variar seriam a percentagem de catalisador e a massa de silicone. Os resultados obtidos experimentalmente encontram-se tabelados em A.2. Estes foram executados com o papel F, uma vez que este era o que aparentava possuir uma menor adesão à camada de silicone.

Neste ensaio, também foi testada a temperatura de 100°C, uma vez que apesar de a temperatura de catalisação do silicone ser a 165°C segundo as fichas técnicas do produto, a temperatura de inflamação dos catalisadores ocorre aos 100°C. Desse modo, realizou-se ensaios a 100°C de modo a perceber se ocorriam diferenças significativas nos resultados obtidos. A esta temperatura, constata-se que a camada de silicone não catalisa e torna-se necessário um tempo de residência no interior da estufa bastante extenso.

A alteração da percentagem de catalisador, a nível de adesão no papel não obteve qualquer melhoria. No entanto, no ensaio 12, verificou-se que aquando da catalisação da camada de silicone, esta ficava com uma superfície pegajosa. Provavelmente, o CY não é compatível com a RB resultando numa aderência ao papel e a sua superfície pegajosa. Esta suspeita de incompatibilidade é justificada pelo facto de que com a mistura de RA + CY, ensaio 14, os resultados foram em todo semelhantes aos anteriormente descritos, alguma adesão ao papel e a camada parte-se. Com a adição da RB à mistura anterior, ocorre a completa aderência ao papel e a superfície pegajosa, o que permite concluir a existência de alguma reação entre o RB e CY.

- **Estudo de novas resinas e de promotor de adesão**

Numa fase inicial deste projeto, apenas foram testadas duas resinas, a resina A e a resina B. Posteriormente, em virtude da obtenção de maus resultados, foram testadas mais duas novas resinas de silicone, encontrando-se os resultados tabelados em 3.5, encontrando-se uma versão mais detalhada na tabela A.4.

Tabela 3.5 - Aderência das novas resinas ao papel de gravação

Ensaio	Papel			Resina		Promotor de adesão	Aderência aos papéis	
	E	F	G	RC(%)	RD(%)	PA(%)		
1	X			100		-	Baixa	
2				100		0,5	Elevada	
3				100		1	Elevada	
4				100		5	Elevada	
5					90g parte A + 9g parte B		-	E-Moderado F-Elevado G-Elevado
6					90g parte A + 9g parte B		-	Moderado

Os ensaios 1,2,3 e 4 dizem respeito à resina C sendo os restantes correspondentes à resina D. O ensaio 1, foi realizado com 100% da resina C e com 1% do CX a uma temperatura de 200°C. Este ensaio foi repetido fazendo variar o tipo de papel de gravação, usando para isso o papel E, F e G. Constatou-se que o papel que conduziu à obtenção de um melhor *release* foi o papel F. Os restantes, demonstraram um comportamento bastante semelhante aos papéis anteriormente estudados. Conferiram aderência ao silicone, não sendo desse modo possível de proceder à remoção da camada de silicone do papel de gravação. Este ensaio, também permitiu concluir que a resina C, de igual modo à resina A e B, não possui adesão quer ao PVC quer ao PU.

Os ensaios 2, 3 e 4, foram realizados de igual modo ao ensaio 1, no entanto, neste foi introduzido um promotor de adesão (PA) com o intuito de promover a adesão entre o silicone e o PVC e PU.

A percentagem de promotor não foi constante. Realizou-se ensaios com 0,5%, 1% e 5%, de modo a observar o impacto deste na adesão entre o silicone e o PVC e PU. Contudo, à medida que se aumenta a percentagem de promotor, verifica-se que a aderência entre o silicone e o papel de gravação aumenta e continua a não existir aderência com o PVC e o PU, como observado na figura 3.10.

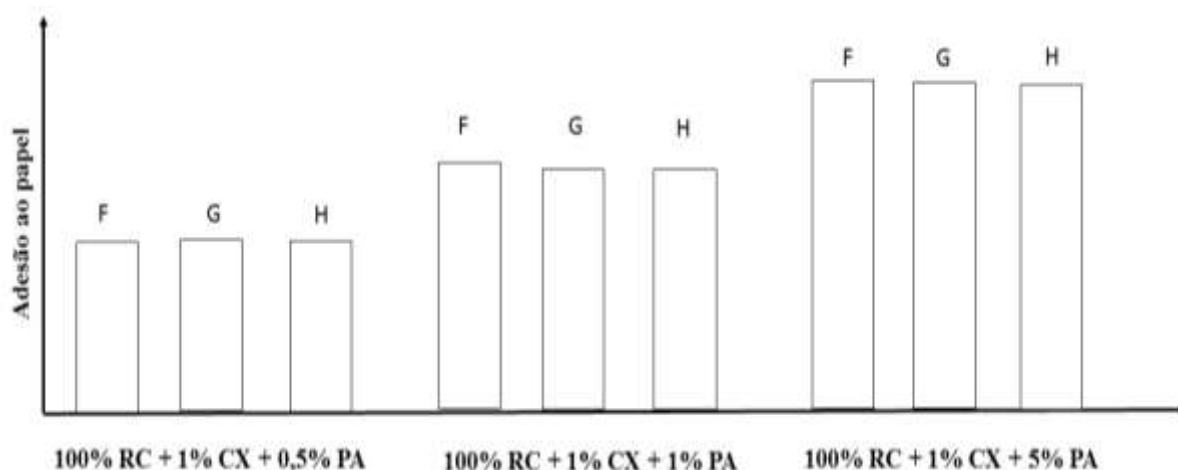


Figura 3.10 -Influência do promotor de adesão na adesão entre o silicone e os papéis de gravação (F,G,H).

A introdução do promotor de adesão na resina, não conduziu a melhorias no processo. A sua incorporação na resina levou a que não fosse possível remover a camada de silicone do papel de gravação F, fator que se tornou possível antes da sua introdução. Posto isto, nos ensaios posteriores, o promotor de adesão não foi utilizado devido a causar um efeito contrário ao pretendido.

Os ensaios 5 e 6 foram executados com a resina D, constituída por uma parte A e uma parte B, e foram realizados a uma temperatura de 120°C. Verifica-se que para esta resina, a temperatura de catalisação foi bastante inferior. Isto, deve-se ao facto da temperatura de inflamação da mesma ocorrer a uma temperatura superior a 100°C, não sendo a mesma quantificada pelo fabricante.

Para tal, optou-se por realizar os ensaios a uma temperatura não muito superior a 100°C, no entanto suficiente para promover a catalisação da resina, tendo sido seleccionada uma temperatura de 120°C. Uma vez que a resina é constituída por duas partes, procedeu-se a uma mistura das mesmas, numa proporção de 10:1, tal como tabelado em 3.5 Nestes ensaios observou-se que o tempo de catalisação foi ligeiramente superior aos restantes ensaios, fator de pode advir da temperatura empregue nos ensaios. O papel F, continua a ser o que permite a obtenção de um melhor *release* do silicone, no entanto não tão fácil como com a resina A B e C. Um inconveniente do uso da resina D, para além do *release* não ser tão eficaz, é o odor que a mesma possui. As resinas A, B e C possuem um odor um pouco desagradável, no entanto, a resina D possui um odor ainda mais forte.

Face aos resultados descritos neste capítulo, optou-se por realizar ensaios à escala piloto com todas as resinas testadas, com o papel F e com o suporte A e C, estando os mesmos descritos na secção 3.4.

3.5 Resultados obtidos dos ensaios à escala piloto

A realização de ensaios à escala piloto é de extrema importância para a posterior caracterização do artigo formado. Na tabela 3.1, encontram-se os diferentes ensaios executados.

Uma vez que o principal objetivo deste projeto foi o desenvolvimento de um artigo de silicone com um toque suave, um dos fatores alvo de estudo é a massa seca da camada TOP de silicone. Através da variação da sua massa, é possível perceber se a quantidade que compõe a camada TOP do artigo tem ou não influência na suavidade final conferida. Assim, para cada resina realizaram-se 2 ensaios, fazendo variar a massa da camada TOP de silicone. A alteração do tipo de suporte, também foi realizada de modo a averiguar a sua influência na suavidade do artigo.

Relativamente aos resultados obtidos, verificou-se que o ensaio com 50% RA + 50% RB + 4,25% CX foi o que demonstrou melhores resultados. Aqui, tornou-se possível o *release* do papel de gravação e a aderência aos diferentes tipos de suportes.

Nos testes com a resina C, verificou-se que a mesma fazia o *release* do papel de gravação, no entanto este teria de ser feito lentamente. Caso contrário aderiria, ao papel de gravação. Posto isto, o uso desta resina à escala industrial não se apresenta vantajoso.

A resina D foi a que demonstrou piores resultados. Para além do odor bastante intenso, a resina aderiu ao papel de modo a não ser possível o seu *release*.

Outro inconveniente foi a falta de adesão aos diferentes suportes, fator que não se verificou nos ensaios laboratoriais. Posto isto, optou-se por repetir o ensaio, aumentando o tempo de permanência na estufa, de modo a verificar se o silicone se encontrava 100% catalisado. A aderência aos suportes melhorou, uma vez que já possui adesão, no entanto continuou a não ser possível a remoção do artigo do papel de gravação.

Analisando os resultados obtidos, foi possível concluir que a resina com melhores resultados é a mistura de 50% RA + 50% RB + 4,25% CX. A resina C, foi a que

demonstrou mais suavidade ao toque, no entanto não existe viabilidade do seu uso a nível industrial. A variação do suporte também possui influência na suavidade do artigo, concluindo que o suporte A é o que permite conferir maior suavidade superficial do artigo.

3.6 Caracterização do produto final

A realização de ensaios à escala piloto é de extrema importância para a posterior caracterização do artigo formado. O artigo de silicone possui um toque um pouco pegajoso, e desse modo optou-se por colocar na sua superfície laca, com o intuito de amaciar o artigo. Assim, os ensaios para caracterização do produto final foram realizados para o artigo de silicone com e sem laca. Nas secções seguintes encontram-se apresentados os resultados obtidos.

- **Resistência à adesão do revestimento**

O ensaio da resistência à adesão do revestimento, não se tornou possível uma vez que, quando se tentou descolar o revestimento do silicone, este partia. Assim sendo, optou-se por realizar o ensaio através da colagem da camada de silicone contra outra amostra de silicone, e de seguida fazer a leitura no dinamómetro. No entanto, aquando a realização do mesmo, verificou-se que a cola não aderiu à camada de silicone. Desse modo, não foi possível de ser realizado, e por sua vez não se conseguiu a obtenção de resultados da adesão ao revestimento.

Uma vez que a empresa era possuidora de uma amostra de silicone da concorrência, este ensaio foi realizado usando a mesma, de modo a verificar se o comportamento se repetia. Realizando o ensaio, com a amostra da concorrência, verificou-se que esta demonstrava o mesmo comportamento da amostra desenvolvida pela empresa. Assim, verifica-se que o silicone não possui afinidade com a cola utilizada para este fim, e que o ensaio de adesão ao revestimento não é de possível de realizado por este método.

- **Resistência ao rasgamento e à tração**

Os resultados obtidos para a resistência ao rasgamento e à tração encontram-se na tabela 3.6. Estes ensaios apenas foram executados para o artigo sem laca, uma vez que a presença de laca em nada iria afetar estes resultados.

Tabela 3.6-Resultados obtidos para a resistência à tração e ao rasgamento.

Ensaio	Teia	Trama	Especificação Artigo de PVC
Resistência à tração (N)	543,99	519,19	Teia: ≥ 300 Trama: ≥ 200
Resistência ao rasgamento (N)	80,13	76,25	Teia: ≥ 30 Trama: ≥ 30

Como observado na tabela 3.6, verifica-se a resistência à tração é de 543,99N e 519,19N para a teia e trama respetivamente. Quanto à resistência ao rasgamento, esta foi de 80,13N e 76,25N no sentido da teia e da trama respetivamente. Os resultados obtidos encontram-se acima dos valores especificados para um artigo de PVC. Como tal, e dependendo em grande parte das resistências do suporte, o artigo de silicone possui uma maior resistência à tração e ao rasgamento que a especificada para um artigo de PVC.

- **Combustibilidade**

Relativamente ao ensaio da combustibilidade do artigo de silicone, apenas foi realizado para o artigo de silicone sem laca. O artigo de silicone obedeceu à especificação estabelecida pois mostrou ser auto extingüível uma vez que retirada a chama em contacto com o artigo, o mesmo apaga-se de imediato (figura 3.11). Assim sendo, significa que nenhuma das matérias primas que compõem a pasta de silicone influencia negativamente a combustibilidade do produto final.



Figura 3.11 -Teste à combustibilidade do artigo de silicone

- **Resistência à flexão**

Na tabela 3.7 encontram-se apresentados os resultados obtidos no teste da resistência à flexão.

Tabela 3.7 -Resultados obtidos na resistência à flexão no artigo de silicone.

Direção do suporte	Artigo sem laca (ciclos)	Artigo com laca (ciclos)	Especificação Artigo de PVC (ciclos) (valor mínimo)
Teia	150 000	150 000	100 000
Trama	150 000	150 000	100 000

Face aos resultados obtidos foi possível concluir que tanto o artigo de silicone com laca, como o artigo de silicone em laca fizeram um número de ciclos acima da especificação estabelecida para um artigo de PVC. Perante este resultado verifica-se que o artigo de silicone possui características tão boas como um artigo de PVC convencional da empresa. Neste caso, a presença da laca no artigo não possui qualquer influência na flexão do produto final.

- **Resistência à Abrasão**

Na tabela 3.8, encontram-se representados os resultados obtidos no ensaio à abrasão do artigo.

Tabela 3.8 -Resultados obtidos na resistência à abrasão do artigo de silicone

Ensaio	Artigo sem laca (ciclos)	Artigo com laca (ciclos)	Especificação Artigo de PVC (ciclos)
Abrasão	150 000 Grau V	50 000 Grau I	150 000

Perante os resultados que se encontram na tabela 3.8, é possível de verificar que nenhum dos artigos de silicone resiste a 150 000 ciclos, contrariamente ao que acontece

com um artigo de PVC comum na empresa. Após os 50 000 ciclos, verificou-se o desgaste do artigo de silicone bem como a perda de brilho do mesmo, como se observa na figura 3.12.



Figura 3.12- Resultados do ensaio efetuado à abrasão

De salientar que a presença de laca no artigo trás benefícios ao mesmo. Ao amaciar o artigo, este fica com um menor atrito, aumentando dessa forma as suas propriedades de abrasão. Este fator é visível na figura 3.12, onde se observa claramente que a superfície do artigo de silicone sem laca foi sujeita a um maior desgaste, levando à degradação das pastas até ao suporte. A classificação desse desgaste é feita numa escala de I a V, onde o grau aumenta à medida que aumenta o desgaste do artigo. Como tal, classificou-se o artigo sem laca com grau V, uma vez que houve degradação do suporte do artigo, e o artigo com laca foi classificado com grau I, devido à pouca degradação do artigo de silicone.

- **Resistência às manchas de café e caneta**

Na figura 3.13, encontra-se representado o ensaio efetuado no estudo da resistência às manchas.

Apesar de não muito perceptível na figura 3.13, quer as manchas de café quer as manchas de caneta saíram do artigo de silicone. No entanto, a lavagem das manchas não é 100% eficaz, uma vez que ficam alguns vestígios no artigo. . O ensaio foi executado ao fim de 5 minutos, 1 hora e 3 horas após a formação das manchas.

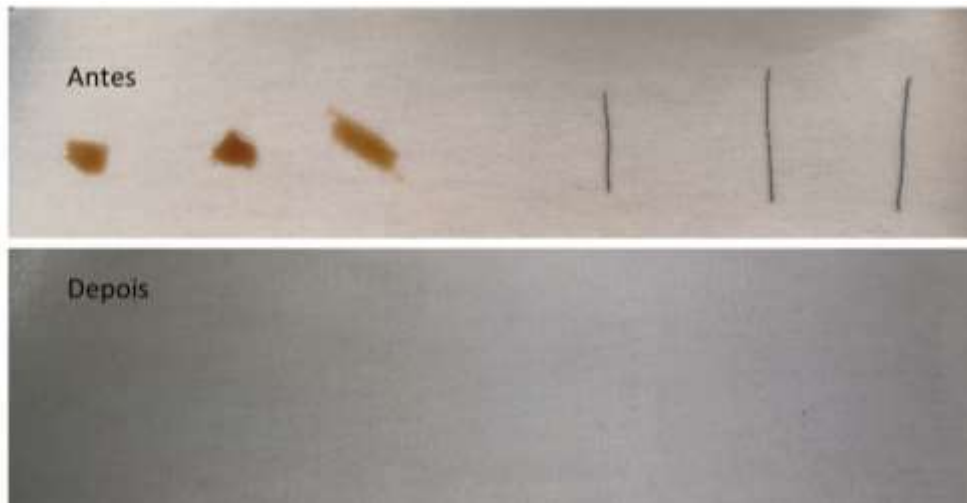


Figura 3.13 -Resistência às manchas de café e caneta (artigo com laca)

Comparando ambos artigos, o artigo com laca mostrou ter vantagem, uma vez que foi possível retirar as manchas quase na sua totalidade e com facilidade, contrariamente ao que aconteceu com o artigo sem laca. No entanto, uma vez que a eliminação das manchas não foi completa, não se pode concluir que o artigo é resistente às manchas.

4. Conclusões e oportunidades de melhoria

O presente projeto teve como principal objetivo o desenvolvimento de um revestimento de silicone para estofos *contract*. Para tal, substituiu-se as matérias-primas utilizadas pela empresa (PVC e/ou PU) pelo silicone. Após toda a pesquisa de fornecedores e de matérias-primas, foram selecionados 4 tipos de resinas de silicone, realizando diferentes ensaios com as mesmas.

Uma vez realizados os ensaios à escala laboratorial determinaram-se os seguintes parâmetros: a aderência do silicone ao papel de gravação, a aderência do silicone ao PVC e PU e verificou-se a influência da quantidade de silicone na suavidade do artigo.

Foram testados diferentes tipos de resinas com diferentes tipos de catalisadores, sob diferentes condições operatórias. Após diversos ensaios, concluiu-se que a mistura de 50% RA + 50% RB + 4,25 CX é a que permite a obtenção de resultados mais satisfatórios. Verificou-se que a temperatura é um fator que influencia os resultados, concluindo-se que a temperatura mais adequada seria de 180°C.

Ao longo dos ensaios efetuados, verificou-se que todas as resinas testadas possuíam elevada aderência ao papel de gravação. Portanto, foi necessário estudar diferentes tipos de papel de gravação, de modo a encontrar o papel com menor aderência. Foram testados diferentes tipos de papéis, alguns siliconados na sua superfície outros não. De todos eles, houve um que se destacou (Papel F), sendo este o papel de gravação utilizado em todos os restantes ensaios bem como os ensaios à escala piloto.

A falta de aderência do silicone ao PVC e ao PU foi um problema encontrado ao longo dos ensaios efetuados neste projeto. O silicone não possui qualquer aderência com o PVC nem com o PU, e sendo o objetivo deste trabalho a produção de um artigo com a camada TOP de silicone e a camada de espuma de PVC ou PU, a falta de aderência tornou-se num problema. De modo a ultrapassar esta situação, foi testado um promotor de adesão com as diferentes resinas, no entanto o seu uso não foi bem-sucedido. Ao invés de promover a adesão entre o silicone e o PVC/PU, promovia a adesão entre o silicone e o papel de gravação, e dessa forma não era conveniente o seu uso.

Assim, conclui-se que o uso de promotor de adesão não seria uma boa opção e informou-se o problema ao fornecedor da matéria-prima. Uma das possíveis soluções para a falta de adesão, seria o uso de um primário. Contudo, a nível industrial o seu uso

não seria de fácil implementação. Este, teria de ser aplicado à temperatura ambiente, ser reativado a 150°C imediatamente antes da colocação da camada de PVC/PU. A nível industrial não é viável uma vez que a produção do artigo é contínua, e estas diferenças de temperaturas implicariam elevados consumos energéticos. Era necessário desligar as estufas para a aplicação do primário, ligar as estufas até 150°C para a sua reativação e aplicar de imediato o PVC/PU. Uma vez que o PVC catalisa a 200°C é impossível aplicar o mesmo de imediato sobre o primário reativado, devido ao tempo de espera para o aquecimento da estufa dos 150°C aos 200°C. Concluindo, a produção de um artigo de Silicone-PVC/PU não se tornou possível, formado dessa forma um artigo 100% silicone.

Relativamente à influência da quantidade de silicone na suavidade do artigo, foi possível concluir que, esta afeta a suavidade conferida, no entanto nada de acentuado. Na caracterização do produto quer nos ensaios químicos quer nos ensaios físicos, verificou-se que o produto final cumpre na sua maioria as especificações.

No ensaio à tração e ao rasgamento, constatou-se que estes valores estão diretamente relacionados o tipo de suporte utilizado. Uma vez que foi utilizado um suporte de algodão de elevada performance obtiveram-se bons resultados. Relativamente à abrasão, este foi dos parâmetros, que não se cumpriu a especificação de um artigo convencional. Concluiu-se que a colocação de laca no artigo melhora a sua resistência, uma vez que diminui o atrito do artigo. Relativamente aos restantes ensaios efetuados: tração, combustibilidade, resistência às manchas, obtiveram-se bons resultados, ou seja, semelhantes aos obtidos com os artigos convencionais. Desta forma, pode-se concluir que o silicone confere boas propriedades ao artigo. Relativamente à adesão, não é possível tirar nenhuma conclusão, uma vez que a determinação deste parâmetro não foi conseguida.

Como oportunidade de melhoria para trabalhos futuros sugere-se o estudo no ramo colorístico, uma vez que nesta dissertação os ensaios efetuados foram todos incolores. Como trabalho futuro sugere-se também o estudo de novas resinas de silicone.

Referências Bibliográficas:

- [1] Paulo Roberto Pegoraro, Dálcio Roberto dos Reis (2008) Volume 2, Tecnologia e Inovação de Produtos, Revista TECAP
<http://revistas.utfpr.edu.br/pb/index.php/CAP/article/viewFile/909/553> [consultado a 21 de Dezembro de 2018]
- [2] Rui Escaleira, Monteiro Ribas, O futuro mais cedo, Reportagem,
<https://www.aeportugal.pt/> [consultado a 28 de Novembro 2018]
- [3] Mari Menda (2011), Concelho Regional de Química- IV Região, Comunicação e Marketing CRQ-IV, https://www.crq4.org.br/quimicaviva_plasticos [consultado a 21 de Dezembro de 2018]
- [4] PVC e Indústria do PVC, apontamentos Eng^o António Ribeiro, Instituto Superior de Engenharia do Porto.
- [5] Martinho, L.. (2013). Revestidos de PVC para estofos – Causas da formação de fissuras e identificação do mecanismo de falha. Universidade do Minho – Escola de Engenharia
- [6] Sofia Neves de Sousa (2018), Desenvolvimento de Revestimento Biodegradável para estofos Contract, Instituto Superior de Engenharia do Porto
- [7] Tiago Maria Pereira Leite de Meireles (2018), Estudo de alteração de cor na produção de revestimentos vinílicos, Mestrado Integrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Universidade de Porto
- [8] Coating of a wide range of materials – Our solutions,
http://www.mathis.ru/files/products/BESCH_EN.pdf [consultado a 17 Abril 2019]
- [9] Rama secadora de laboratório com coating (espatulagem) – Modelo LTE-S-B,
<http://mathis.com.br/arquivos/PDF/port/lte-s.pdf> [acedido a 17 Abril 2019]
- [10] <https://www.sappi.com/es> [consultado a 19 Abril 2019]
- [11] PVC, Processamento e formulações, Porto 18 de Maio de 2018. Apontamentos fornecidos pela Empresa

- [12] DOWSIL™ ,Guia de seleção de Resinas e Intermediários de Silicone, <https://consumer.dow.com/content/dam/dcc/documents/pt-br/catalog-selection-guide/25-799-silicone-resins-intermediates-selection-guide.pdf?iframe=true>-[consultado a 1 Março 2019]
- [13] FMVSS 302 Flammability of Interior Materials- <http://www.shidarubber.com/technical-resources/fmvss-302-flammability-of-interior-materials-2/> [consultado a 25 Julho 2019]
- [14] <https://www.evs.ee/preview/iso-2286-2-2016-en.pdf> [consultado a 21 Abril 2019]
- [15] Silicone Elastomers for Textile Coating Applications, Momentive, http://www.tribotec.se/wp-content/uploads/2013/03/MOMENTIVE_Silicone_in_Coating_Textile_Brochure.pdf [consultado a 21 de Dezembro de 2018]
- [16] Elastomers, Plastics e Composites, Silicones- Compounds and Properties, https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6415_EN.pdf [consultado a 8 de Dezembro de 2018]
- [17] WACKER ,Powerful Silicone solutions for technical textiles, Creating tomorrow's solutions, [consultado a 1 Março 2019]

Anexo A-Ensaios efetuados laboratorialmente

Tabela A.1-Resultados obtidos experimentalmente para artigo com suporte alterando diversos parâmetros.

Ensaio	Papel					Galga (mm)	Massa (g)	Temperatura (°C)		Resina		Catalisador		Diluição (%)	Aderência Papel	Observações	
	A	B	C	D	E			165	200	RA (%)	RB (%)	CX (%)	CY (%)				
1	✓					15	ND	-	-	50	50	4,25	-	-	Moredada	Camada sai do papel mas parte.	
						15	142	-	✓							Alguma adesão ao papel, sai mas muito lentamente.	
						5	-	✓	✓							Não é possível retirar a camada do papel.	
2	✓					10	ND		✓	50	50	-	4,25	-	Elevada	Camada não sai do papel	
						20											
3	✓					15	ND	✓	-	80	20	4,25	-	-	Elevada	Camada sai do papel mas parte.	
						20											
4	✓					10	ND	-	✓	50	50	4,25	-	4	Elevada	Não é possível retirar a camada do papel.	
						15	138	-		-	Moredada		Alguma adesão ao papel, sai mas muito lentamente.				
						15	ND	-		-	100		-		10	Elevada	Camada sai do papel mas parte.
						15	ND	-		-	-		100				
5		✓				15	ND	-	✓	50	50	4,25	-	-	Elevada	Camada sai do papel mas parte.	
						20											
6			✓			15	147	✓	✓	50	50	4,25	-	-	Moredada	Camada retirada muito lentamente	
						15	ND			80	20				Elevada	Camada sai do papel mas parte.	
						15	136			50	50				Moredada	Camada retirada muito lentamente	
7			✓			10	ND	✓		50	50	-	4,25	-	Elevada	Camada não sai do papel	
						20											
8				✓		10	ND		✓	50	50	4,25	-	-	Elevada	Camada sai do papel mas parte.	
						20	ND								Elevada	Camada sai do papel mas parte.	
						25	213								Moredada	Camada retirada muito lentamente	
9					✓	10	102	✓	-	50	50	4,25	-	-	Moredada	Camada retirada muito lentamente	
						10	110	-	●								
						15	146	✓	-								
						15	153	-	●								

Legenda: ●- Ponto positivo ●- Ponto negativo ND- Não Definido

Nota: Os papéis C, D e E, tratam-se de papéis não siliconados presentes na empresa. O papel C possui menor aderência que D

Tabela A.2-Resultados obtidos para artigo sem suporte fazendo variar a percentagem de catalisador.

Ensaio	Papel F	Galga (mm)	Massa (g)	Temperatura (°C)		Resina		Catalisador		Diluição (%)	Aderência Papel	Observações
				100	200	RA (%)	RB (%)	CX (%)	CY (%)			
10	✓	15	ND	✓	-	50	50	3	-	-	Moredada	Não é possível de catalisar
		20										
11		15	ND		✓	50	50	3	-	-	Elevada	Camada sai do papel mas parte-se.
		20										
12		15	ND		✓	50	50		3	-	Moredada	Camada de silicone com uma superfície bastante pegajosa.
		20										
13		20	ND	-	✓	100	-	1	-	-	Elevada	Camada sai do papel mas parte-se.
				-								
14		15	ND	-	✓	100	-	-	3	-	Baixa	Adesão ao papel é baixa, contudo a camada é fragil.
		20										

Legenda:

- ✓ Parâmetro selecionado
- ✗ Não adere

Tabela A.3 -Resultados obtidos na variação dos diferentes tipos de papel para a resina A e resina B

Ensaio	Papel			Galga (mm)	Massa (g)	Temperatura (°C)		Resina		Catalisador		Aderência		
	F	G	H			165	200	RA (%)	RB (%)	CX (%)	CY (%)	Papel	PU	PVC
1	✓			20	134	✓	-	50	50	4,25	-	Baixa	✗	
		✓			ND							Elevada		
			✓		ND							Elevada		
2	✓			30	194	✓	-	50	50	4,25	-	Baixa		
		✓			ND							Elevada		
			✓		ND							Elevada		

Legenda:

- ✓ Parâmetro selecionado
- ✗ Não adere

Tabela A.4- Resultados obtidos na variação das diferentes resinas, testando em diferentes papéis.

Ensaio	Papel			Galga (mm)	Massa (g)	Temperatura (°C)			Resina		Catalisador		Promotor de adesão	Aderência			Observações
	E	F	G			120	165	200	RC (%)	RD (%)	CX (%)	CY (%)	PA (%)	Papel	PU	PVC	
1	✓			25	0,75		-	✓	100	-	1	-	-	Baixa			Camada sai do papel F, não possui aderência nem ao PVC nem ao PU.
2	✓			25	ND		-	✓	100	-	1		0,5	Elevada			Camada não sai do papel, nem adere ao PVC nem PU
3	✓			25	ND		-	✓	100	-	1	-	1	Elevada			Camada não sai do papel, nem adere ao PVC nem PU
4	✓			25	ND		-	✓	100	-	1	-	5	Elevada			Não é possível retirar a camada do papel nem aderir ao PVC nem PU.
5	✓			25	ND	✓			90g ParteA + 9g Parte B	-	-		-	Moderada			Aderência com suporte (SA e SC)
														Elevada			
6	✓			30	ND	✓			90g ParteA +	-	-		-	Moderada			Camada sai do papel, mas parte-se

Legenda:

✓ Parâmetro selecionado

X Não adere