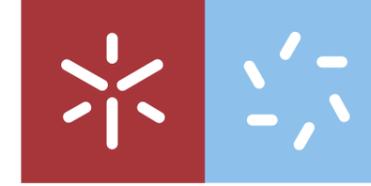




**Metodologias de caracterização para a
deteção de defeitos em diversos substratos**

Joana Sofia Almeida Silveira Kuski

UMinho | 2021

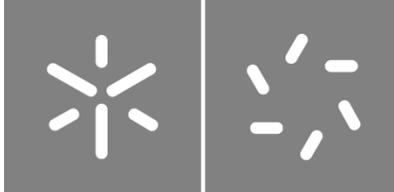


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Joana Sofia Almeida Silveira Kuski

**Metodologias de caracterização
para a deteção de defeitos
em diversos substratos**

dezembro de 2021



Universidade do Minho

Escola de Ciências

Joana Sofia Almeida Silveira Kuski

**Metodologias de caracterização para a
deteção de defeitos em diversos
substratos**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise
Química

Trabalho efetuado sob a orientação do(a)

Professor Catedrático Michael John Smith

Mestre Catarina Gonçalves Nobre

dezembro de 2021

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

AGRADECIMENTOS

Estando prestes a concluir mais uma etapa da minha vida, não poderia deixar de agradecer aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram não só para a concretização deste trabalho, bem como para o meu desenvolvimento e crescimento pessoal.

Em primeiro lugar, quero agradecer ao CeNTI pela oportunidade de estágio e por todas as condições disponibilizadas, que me permitiram desenvolver esta dissertação.

Em segundo lugar, agradeço à minha orientadora Catarina Nobre e coorientador David Ramada, do CeNTI, por toda a disponibilidade, dedicação, apoio e ensinamentos dados ao longo de todo o estágio. Agradeço, acima de tudo, pelas pessoas incríveis que são, por nunca terem duvidado de mim nem das minhas capacidades e me encorajarem sempre a dar o meu melhor. Sem vocês não teria feito sentido.

Ao professor catedrático Michael Smith da Universidade do Minho, agradeço por ter aceite o desafio que lhe propus ao ser meu orientador, e por toda a ajuda, preocupação e disponibilidade que demonstrou ao longo da realização deste trabalho.

A todos os colaboradores do CeNTI, agradeço pela simpatia, acolhimento e por se mostrarem sempre disponíveis para me ensinarem e ajudarem.

Às minhas colegas estagiárias do CeNTI, Margarida Silva, Maria Inês Vilaverde, Kseniia Shevchenko e Mariana Veloso, pelo companheirismo e espírito de entreatajuda.

Aos meus amigos, por nunca me falharem e me acompanharem ao longo destes 5 anos.

Por fim, quero agradecer à minha família, pais, irmão, avós e tios por tudo o que me proporcionaram ao longo da vida e deste percurso, por todo o apoio dado e por todos os valores transmitidos que fazem de mim a pessoa que sou hoje.

Parte deste trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto BioTrace4Leather (POCI-01-0247-FEDER-039867)), cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), no âmbito do Portugal 2020 através do COMPETE2020 – Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI).

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

(Joana Kuski)

RESUMO

METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA A DETEÇÃO DE DEFEITOS EM DIVERSOS SUBSTRATOS

A presença de defeitos num material origina consequências em vários níveis, quer em termos económicos, como em termos de qualidade e durabilidade do mesmo. Derivado da problemática dos defeitos, esta dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento e adaptação de metodologias de deteção e caracterização de defeitos em dois substratos distintos – pele natural, pela validação de processos de enchimento, e filmes poliméricos de Poliuretano, com capacidade de autorregeneração (propriedade de *self-healing*).

Para ambos os substratos, a caracterização foi realizada em dois níveis: superficial e em profundidade. No caso da pele, foi utilizada a termografia de infravermelho e o método colorimétrico para a avaliação de defeitos superficiais. Por sua vez, o método espectrofotométrico *Acid Orange*, a microscopia eletrónica de varrimento e a calorimetria diferencial de varrimento foram utilizados como possíveis metodologias de validação do enchimento dos poros das peles com uma fração proteica e, conseqüentemente, averiguar a eficácia do mesmo na minimização de defeitos. Relativamente aos filmes de Poliuretano, após a introdução de um defeito do tipo corte nos mesmos, foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica e perfilometria, para avaliar a regeneração do defeito superficialmente e em termos de profundidade, respetivamente.

Tendo em conta o principal objetivo deste trabalho foi possível concluir que, de forma geral, as técnicas exploradas e descritas ao longo do mesmo permitiram detetar, caracterizar e identificar a minimização dos defeitos presentes quer na pele como nos filmes de Poliuretano. No entanto, algumas metodologias apresentaram limitações para a obtenção de uma caracterização eficiente e precisa dos defeitos presentes nos substratos, uma vez que os mesmos revelaram ser complexos e em alguns casos, de difícil caracterização. Posto isso, ao longo deste trabalho foram apresentadas soluções e sugestões para trabalhos futuros como possíveis formas de colmatar as limitações existentes, que, caso sejam estudadas e posteriormente otimizadas, poderão ser implementadas a nível laboratorial e industrial, quer no setor dos curtumes como dos plásticos, como forma de otimizar a gestão dos seus materiais contribuindo para um menor impacto ecológico e económico.

PALAVRAS-CHAVE: Defeitos, Couro, Poliuretano, Processos de enchimento, *Self-healing*

ABSTRACT

CHARACTERIZATION METHODOLOGIES FOR THE DETECTION OF DEFECTS IN DIFFERENT SUBSTRATES

The presence of defects in a material has consequences at various levels, both in economic terms and in terms of its quality and durability. Derived from the problem of defects, this dissertation had as its main objective the development and adaptation of methodologies for defect detection and characterization in two distinct substrates - natural leather, through the validation of filling processes, and polymeric polyurethane films, with self-healing properties.

The characterization of both substrates was performed at two levels: superficial and deep. In the case of leather, infrared thermography and the colorimetric method were used to evaluate superficial defects. In turn, the Acid Orange spectrophotometric method, scanning electron microscopy, and differential scanning calorimetry were evaluated as possible methodologies for validation of the filling of leather pores with a protein fraction and, consequently, to ascertain the effectiveness of possible strategies for the minimization of defects. In the study of PU films, after introducing of a shear-type defect in them, optical microscopy and profilometry techniques were used to evaluate the self-recovery (or self-healing) capacity of the PU formulation in terms of both superficial and bulk features.

Taking into account the main objective of this work, it was possible to conclude that, in general, the techniques explored and described throughout the study allowed the detection, characterization and identification of defect minimization present in both leather and polyurethane films. However, these techniques presented some limitations for obtaining an efficient and accurate characterization of the defects present in the substrates, since they were shown to be complex and, in some cases, difficult to characterize, making this process more difficult. Therefore, throughout this work, solutions and suggestions for future work were presented as possible ways to overcome existing limitations. After further development and optimization these strategies may be implemented at laboratory and industrial levels, both in tanneries and for the polymer industry, as a way to optimize the management of materials contributing to a reduction in ecological and economic impact.

KEYWORDS: Defects, Leather, Polyurethane, Filling processes, Self-healing

ÍNDICE

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS	II
AGRADECIMENTOS	III
DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS	XXII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ENQUADRAMENTO.....	1
1.2 APRESENTAÇÃO DA EMPRESA	2
1.3 OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO	2
1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
2. ESTADO DE ARTE	4
2.1 INDÚSTRIA DOS CURTUMES	4
2.1.1 Indústria de curtumes em Portugal	4
2.1.2 Matéria-prima.....	5
2.1.3 Processos da indústria de curtumes	6
2.2 DEFEITOS NA PELE	8
2.2.1 Problemática de defeitos na pele	8
2.2.2 Tipos de defeitos	9
2.2.3 Deteção de defeitos.....	11
2.3 MATERIAIS POLIMÉRICOS	15
2.3.1 Poliuretano.....	15
2.3.2 Self-Healing.....	17
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	19

3.1	TERMOGRAFIA DE INFRAVERMELHO.....	19
3.2	MÉTODO COLORIMÉTRICO.....	21
3.3	MICROSCOPIA ÓTICA	22
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARRIMENTO	22
3.5	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO.....	24
3.6	ESPECTROSCOPIA UV-VISÍVEL.....	26
3.7	PERFILOMETRIA	30
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	PELE NATURAL	31
4.1.1	Enchimento da pele.....	31
4.1.2	Caracterização de amostras de pele	32
4.2	FILMES DE PU	38
4.2.1	Sínteses de PU.....	38
4.2.2	Deposição dos PUs.....	39
4.2.3	Caracterização dos filmes de PU.....	41
5.	DISCUSSÃO DE RESULTADOS	45
5.1	PELE NATURAL	45
5.1.1	Avaliação dos defeitos superficiais	45
5.1.2	Validação do enchimento.....	57
5.2	FILMES DE PU	68
5.2.1	PU1 e PU2.....	68
5.2.2	PU3	90
6.	CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS	100
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
	ANEXOS.....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM – Microscopia de Força Atômica (do inglês “*Atomic Force Microscopy*”)

APIC – Associação Portuguesa da Indústria do Couro

CAD – Conceção Assistida por Computador (do inglês “*Computer-aided design*”)

CCD – Dispositivo de Carga Acoplada (do inglês “*Charge-coupled device*”)

CEIIA – Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel

CeNTI – *Centre for Nanotechnology and Smart Materials*

CITEVE – Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

CTIC – Centro Tecnológico da Indústria de Curtumes

DA – *Diels-Alder*

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento (do inglês “*Differential scanning calorimetry*”)

Empresa A – Empresa fornecedora dos substratos de pele *wet-blue*, após a fase de curtume e recurtume

EBSD – Análise de Padrões de Difração de Elétron Retrodifundidos (do inglês “*Electron Backscatter Diffraction*”)

FP – Fração proteica

GLCM – Matriz de Coocorrência dos Níveis Cinzentos (do inglês “*Gray-Level Co-Occurrence Matrix*”)

h – horas

INE – Instituto Nacional de Estatística

KNN – K-Vizinhos mais próximos (do inglês “*k-nearest neighbors*”)

LeaVis – *Leather Vision*

LPB – Padrões Binários Locais (do inglês, “*Local Binary Patterns*”)

MEV – Microscópio Eletrónico de Varrimento

Min - minutos

MO – Microscópio Ótico

MPL – Perceptron Multicamadas (do inglês, “*Multi Layer Perceptron*”)

PU – Poliuretano

PUs – Poliuretanos

SCM – Matrizes de Coocorrências Estruturais (do inglês, “*Structural Co-occurrence Matrix*”)

UV-Vis – Ultravioleta-visível

WB – Pele *wet-blue*

ϵ – Absortividade molar

°C – Graus Celsius

ΔH_c – Entalpia de Cristalização

ΔH_f – Entalpia de Fusão

$\Delta H_{\text{água}}$ – Entalpia de fusão da água

T_c – Temperatura de cristalização

T_f – Temperatura de fusão

T_{ON} – Temperatura onset de fusão da água

T_g – Temperatura de transição vítrea

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Divisão da pele animal em diferentes camadas. Fonte: Pereira (2015) ²	5
Figura 2 – Amostras de pele após o processo de curtume: Wet-blue (A) e Wet-white (B). Fonte: Chen Tong Leather Co (n.d.); Franco e Figli S.R.L. (n.d.) ^{17,18}	7
Figura 3 – Exemplos de defeitos ocorridos durante a vida do animal: abscessos (A), rugas (B), fotossensibilidade (C), parasitas (D), marcas com o ferro quente (E), rasgão (F), sarna (G); cicatriz (H). Fonte: Pistori (2007) ²¹	9
Figura 4 – Defeito causado por esfolia defeituosa. Fonte: Peccary Leather ²²	10
Figura 5 – Defeitos causados pelos processos de curtume e recurtume devido à ação dos fulões (A) e pela má conservação da pele (B). Fonte: Peccary Leather ²²	11
Figura 6 – Instrumento utilizado no Método da Soltura de Flor (A) e exemplificação da utilização do instrumento numa amostra de couro (B). Fonte: SANTRA Technology e SANTRA Technology (2021) ^{30,31}	12
Figura 7 – Reação química de poliadição entre um poliól e um diisocianato, para obtenção de PUs. Adaptado de Akindoyo (2016) ⁴⁵	15
Figura 8 – Ilustração do processo de <i>self-healing</i> baseado na conjugação de ligações de dissulfeto e o efeito de memória de forma. Adaptado de Xu (2016) ⁵⁷	18
Figura 9 – Representação da técnica de termografia e respetivas radiações envolvidas. Adaptado de Tran (2017) ⁶³	20
Figura 10 – Exemplificação da divisão das cores representativas numa imagem em clusters através do programa <i>Image Color Summarizer</i> . Fonte: Krzywinski (n.d.) ⁶⁷	21
Figura 11 – Representação dos diferentes tipos de sinais provenientes da interação do feixe de eletrões com a amostra. Adaptado de Akhtar (2018) ⁷⁶	23
Figura 12 – Exemplo de fenómenos que podem ocorrer em análises por DSC. Adaptado de Clas (1999) ⁸⁰	25
Figura 13 – Diagrama do equipamento de DSC por fluxo de calor. Adaptado de Clas (1999) ⁸⁰ . 26	
Figura 14 – Espectro eletromagnético com destaque na zona do visível. Fonte: Almeida (2016) ⁸⁴ .27	

Figura 15 – Esquema representativo de um espectrofotômetro de duplo feixe. Adaptado de Soares (2017) ⁸⁵	28
Figura 16 – Estrutura química do corante Acid Orange. Fonte: Rodrigues (2017) ⁸⁹	29
Figura 17 – Representação esquemática do funcionamento de um perfilômetro de contacto. Adaptado de GD&T Basics (2021) ⁹¹	30
Figura 18 – Ilustração da montagem do ensaio por termografia com diferentes fontes de calor: Lâmpadas de IV (A) e Placa de aquecimento (B).	33
Figura 19 – Exemplo de <i>clusters</i> obtidos no programa <i>Image Color Summarizer</i> e respetiva percentagem de defeitos após a adição de uma imagem de uma amostra de pele.	34
Figura 20 – Espectrofotômetro UV-Vis <i>Perkin Elmer</i> Lambda 35 de duplo feixe utilizado.	36
Figura 21 – Instalação experimental utilizada para a realização das sínteses de PU 1 e 2 (A) e da síntese de PU 3 (B).	39
Figura 22 – Aplicador de filme com diferentes espessuras de filme padrão (100-400 μm) utilizado antes da secagem dos PUs (A) e filmes de PU aplicados em PET (B).	40
Figura 23 – Esquema geral de aplicação dos diferentes PUs sintetizados nos diversos substratos utilizados.	41
Figura 24 – Instrumento de corte controlado utilizado na aplicação dos cortes/defeitos nos filmes de PU.	42
Figura 25 – Microscópio Ótico Leica (DM 2500 M) utilizado na caracterização superficial dos filmes de PU (A) e exemplo de medição da espessura de corte, realizada no <i>software Leica Applications</i> , de ampliação total 100x (B).	43
Figura 26 – Perfilômetro de contacto utilizado na caracterização dos filmes de PU.	43
Figura 27 – Amostra A (sem defeitos), amostra B (com zonas porosas) e amostra C (com rasgão) e respetivas imagens térmicas – a, b e c, respetivamente – aos 80 min, enquanto sujeitas a uma fonte de radiação IV.	47
Figura 28 – Avaliação térmica da amostra A (sem defeitos), amostra B (com zonas porosas) e amostra C (com rasgão) ($^{\circ}\text{C}$), ao longo do tempo (min), enquanto sujeitas a radiação IV através da monitorização de três pontos de interesse.	48

Figura 29 – Amostra controlo real e respetiva imagem térmica, obtida no pico máximo de temperatura atingida, enquanto sujeita à placa de aquecimento como fonte de calor.	51
Figura 30 – Amostra com enchimento real e respetiva imagem térmica, obtida no pico máximo de temperatura atingida, enquanto sujeita à placa de aquecimento como fonte de calor.....	52
Figura 31 – Avaliação térmica da amostra controlo (°C), ao longo do tempo (min), quando sujeita ao aquecimento por placa de aquecimento, através da monitorização de três pontos de interesse na amostra (ponto 1 – defeito, ponto 2 – defeito, ponto 3 – sem defeito).	52
Figura 32 – Avaliação térmica da amostra com enchimento (°C), ao longo do tempo (min), quando sujeitas ao aquecimento por placa de aquecimento, através da monitorização de três pontos de interesse na amostra (ponto 1 – sem defeito, ponto 2 – defeito, ponto 3 – defeito).	53
Figura 33 – Primeiro ensaio do método colorimétrico, com a amostra A (sem defeitos), amostra B (com zonas porosas) e amostra C (com rasgão), respetivos clusters selecionados (<i>cluster</i> 5 para todas) e percentagem de defeitos correspondente.	54
Figura 34 – Segundo ensaio do método colorimétrico, com amostra controlo e amostra com enchimento, respetivos <i>clusters</i> selecionados (<i>cluster</i> 5 para ambas) e percentagem de defeitos correspondente.	56
Figura 35 – Avaliação comparativa dos grupos amina, através do método de <i>Acid Orange</i> com razão de banho 1:40, entre amostras <i>wet-blue</i> (WB) controlo e após enchimento com uma fração proteica (FP), submetidas a 0 e 1 ciclo de lavagem.	58
Figura 36 – Avaliação comparativa dos grupos amina, através do método de <i>Acid Orange</i> com razão de banho 1:20, entre amostras <i>wet-blue</i> (WB) controlo, com e sem o processo de remolho, e após enchimento com uma fração proteica (FP), submetidas a 0 e 1 ciclo de lavagem.	59
Figura 37 – Avaliação comparativa dos grupos amina, através do método de <i>Acid Orange</i> com razão de banho 1:20, entre amostras <i>wet-blue</i> (WB) controlo e amostras normais com e sem enchimento com uma FP, acabadas pela empresa A.....	60
Figura 38 – Avaliação da influência do enchimento no tamanho e distribuição de poros da pele, entre uma amostra controlo sem processamento (Amostra A) e uma amostra com enchimento com uma fração proteica (FP), desenvolvido internamente no CeNTI (Amostra B), através das imagens de MEV obtidas com diferentes ampliações.	63

Figura 39 – Avaliação da influência do enchimento no tamanho e distribuição de poros da pele, entre uma amostra com enchimento com uma fração proteica (FP), realizado pela empresa A (Amostra C) e amostra normal, enchimento realizado pela empresa A (Amostra D), através das imagens de MEV obtidas com diferentes ampliações.	64
Figura 40 – Avaliação comparativa dos valores de entalpia de fusão da água ($\Delta H_{\text{água}}$) adsorvida nos poros, entre uma amostra normal (WB normal) e uma amostra normal com enchimento com uma fração proteica (WB normal + FP), ambas finalizadas pela empresa A.	67
Figura 41 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicados em PET, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após.	70
Figura 42 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	71
Figura 43 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	72
Figura 44 - Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicados em PET, em termos de espessura de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após.	73
Figura 45 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicados em placas de PC, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após.	74
Figura 46 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-</i>	

<i>healing</i>) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	75
Figura 47 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	76
Figura 48 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicados em placas de PC, em termos de espessura de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após.	77
Figura 49 - Influência da acumulação de material em volta do corte, após execução do mesmo, no perfil obtido através do software <i>Alphastep Development Series</i> , utilizado nas análises de perfilometria, e nas imagens obtidas pelo MO, para um filme de PU.	79
Figura 50 – Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicados em PET, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 após.	80
Figura 51 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	82
Figura 52 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	83
Figura 53 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicados em PET, em termos de espessura de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após.	84

Figura 54 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicados em placas de PC, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após.	85
Figura 55 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	86
Figura 56 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	87
Figura 57 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicados em placas de PC, em termos de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após.	88
Figura 58 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado num filme de PU, obtido a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em PET, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após. ...	90
Figura 59 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes, obtidos a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.	91
Figura 60 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em PET, aos 0 dias (antes o estímulo térmico) e 1 dia após.	92
Figura 61 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado num filme de PU, obtido a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado numa placa de PC, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após.	93

Figura 62 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.....	94
Figura 63 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após.....	94
Figura 64 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado num filme de PU, obtido a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em caixa de Petri, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do efeito térmico) e 1 dia após.....	96
Figura 65 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em caixa de Petri aos 0 dias (antes do efeito térmico) e 1 dia após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.....	97
Figura 66 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de <i>self-healing</i>) aplicado em caixa de Petri, aos 0 dias (antes do efeito térmico) e 1 dia após.....	97
Figura 67 – Avaliação térmica, após congelamento, da amostra A (sem defeitos), amostra B (com zonas porosas) e amostra c (com rasgão) ($^{\circ}\text{C}$), ao longo do tempo (min), quando sujeitas a radiação IV através da monitorização de três pontos de interesse na amostra.....	111
Figura 68 – <i>Clusters</i> obtidos para a amostra A e processo de seleção do cluster indicado.	112
Figura 69 – <i>Clusters</i> obtidos para a amostra B (com zonas porosas) e processo de seleção do cluster indicado.....	113
Figura 70 – <i>Clusters</i> obtidos para a amostra C (com rasgão) e processo de seleção do cluster indicado.....	113
Figura 71 – <i>Clusters</i> obtidos para a amostra controlo e processo de seleção do cluster indicado.....	114
Figura 72 - <i>Clusters</i> obtidos para a amostra com enchimento e processo de seleção do cluster indicado.....	114

Figura 73 – Leitura do corante <i>Acid Orange</i> no espectrofotômetro de UV-Vis e determinação do comprimento de onda correspondente ao pico máximo de absorção.	115
Figura 74 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com um bisturi, em filmes de PU obtidos a partir do PU1 (sem agentes de <i>self-healing</i>) e do PU2 (com agentes de <i>self-healing</i>), aplicados em PET, através da técnica de microscopia ótica, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico) e 1 dia após.	116
Figura 75 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em PET, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.....	117
Figura 76 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 2 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	118
Figura 77 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 4 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	119
Figura 78 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em placa de PC, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.	120
Figura 79 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em placa de PC, após 2 dias de estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	121
Figura 80 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em placa de PC, após 4 dias de estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	122
Figura 81 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em PET, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.....	123
Figura 82 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 2 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	124

Figura 83 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 4 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	125
Figura 84 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em placa de PC, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.	126
Figura 85 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em placa de PC, 2 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	127
Figura 86 - Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em placa de PC, 4 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	128
Figura 87 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.	129
Figura 88 - Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 5 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	130
Figura 89 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 10 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	131
Figura 90 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 15 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	132
Figura 91 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 20 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	133
Figura 92 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.	134

Figura 93 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, 5 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	135
Figura 94 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, 10 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	136
Figura 95 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, 15 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	137
Figura 96 - Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, 20 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	138
Figura 97 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.....	139
Figura 98 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 5 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	140
Figura 99 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 10 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	141
Figura 100 - Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 15 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	142
Figura 101 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 20 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	143
Figura 102 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.	144

Figura 103 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, 5 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	145
Figura 104 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, 10 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	146
Figura 105 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, 15 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	147
Figura 106 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, 20 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	148
Figura 107 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU3 em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.....	149
Figura 108 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU3 em PET, 1 dia após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	150
Figura 109 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro através da aplicação do PU3 em numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.	151
Figura 110 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU3 numa placa de PC, 1 dia após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.	152
Figura 111 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU3 numa caixa de Petri, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.	153
Figura 112 – Perfis obtidos, através do software <i>Alphastep Development Series</i> , na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU3 numa caixa de Petri, 1 após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Localização dos pontos de interesse selecionados para as amostras em estudo – Amostra A, Amostra B e Amostra C – relativamente ao seu posicionamento em zonas com e sem defeitos, e identificação do tipo de defeitos presentes nestes.	46
Tabela 2 – Localização dos pontos de interesse selecionados para as amostras em estudo - Amostra controlo e Amostra com enchimento - relativamente ao seu posicionamento em zonas com e sem defeitos, e identificação do tipo de defeitos presentes nestes.	51
Tabela 3 – Identificação das várias amostras analisadas pelo MEV.	61
Tabela 4 – Valores de temperatura onset (T_{ON}) e de entalpia de fusão da água ($\Delta H_{\text{água}}$) contida dentro dos poros, obtidos nos ensaios de DSC, para as duas amostras em estudo.	66

1. INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

Nos últimos anos, o conceito de sustentabilidade tem vindo a ganhar destaque, nomeadamente na consciencialização da produção e fabrico de materiais de elevada durabilidade e de menor impacto ambiental. A presença de defeitos num material acarreta consequências em vários níveis, quer em termos de qualidade e durabilidade do mesmo, podendo contribuir para um maior impacto ecológico, como em termos económicos, uma vez que diminui o seu valor.

O couro é um material natural que apresenta uma diversidade de aparências e que é utilizado em várias indústrias, como calçado, automóvel e vestuário. Desde a criação de animais até à produção final de artigos, o couro passa por diversas fases e processos que podem pôr em causa a qualidade final do mesmo devido ao aparecimento de vários tipos de defeitos. A presença de defeitos neste material torna-se um fator crítico, uma vez que estes irão não só afetar a aparência estética dos produtos como a quantidade de área utilizável do mesmo, podendo inclusive levar ao seu descarte. Para além disso, também o valor comercial da pele é diretamente afetado pela existência de defeitos, visto que quanto maior for a incidência destes, menor será a qualidade e, conseqüentemente, menor valor comercial terá este produto. Desta forma, torna-se imprescindível garantir a qualidade do couro recorrendo, para tal, a métodos que sejam capazes de detetarem defeitos a nível superficial, bem como métodos capazes de avaliar a eficácia de processos de enchimento que contribuem para a minimização dos defeitos.

Para além do couro, também outros materiais são sujeitos a danos. No caso dos materiais poliméricos, utilizados em diversos produtos do dia-a-dia como sacos plásticos, embalagens, luvas de látex, teflon, entre outros, a presença de defeitos pode originar vários problemas, quer a nível estético do produto quer em termos de conservação do mesmo (por exemplo, plásticos de conservação alimentar), se estes não forem detetados e reparados a tempo. Assim, torna-se importante explorar de que forma é possível minimizar os defeitos também neste tipo de materiais, de modo a garantir a qualidade dos mesmos e o seu tempo de vida útil.

Desta forma, esta dissertação ambiciona o desenvolvimento de metodologias de caracterização capazes de detetar e avaliar a capacidade de minimizar defeitos em substratos como o couro, através de processos de enchimento, e em filmes poliméricos, através de polímeros com capacidade de autorregeneração (propriedade de *self-healing*).

1.2 Apresentação da Empresa

O CeNTI - *Centre for Nanotechnology and Smart Materials* - é um instituto de interface tecnológica com orientação multissetorial, situado em Vila Nova de Famalicão, que desenvolve atividades de investigação, desenvolvimento, inovação e engenharia nos domínios dos materiais e sistemas inteligentes e funcionais. Foi fundado em 2006 e resulta de uma intensa parceria de três Universidades – a Universidade do Minho, a Universidade do Porto e a Universidade de Aveiro – dois centros Tecnológicos – o CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal) e o CTIC (Centro Tecnológico das Indústrias do Couro) – e um Instituto de Novas Tecnologias – CEIIA (Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel) – todos reconhecidos pela sua relevância nacional e internacional. A sua equipa de investigação dedica-se ao estudo e desenvolvimento de novos produtos nas áreas da nanotecnologia e dos materiais funcionais e inteligentes, nomeadamente na transferência de tecnologia e criação de produtos de valor acrescentado para o mercado. A atividade do CeNTI tem-se destacado pelo dinamismo e apoio de proximidade aos setores industriais, tanto a nível nacional como internacional, no sentido de desenvolver e validar novas tecnologias. Estas têm como objetivo o desenvolvimento de novos materiais, novos revestimentos e novas tecnologias interativas, em áreas multissetoriais e multitecnológicas, destacando-se no apoio às áreas automóvel e aeronáutica, construção, arquitetura e espaços inteligentes e saúde, proteção e bem-estar.

1.3 Objetivo da dissertação

Derivada da problemática dos defeitos, esta dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento e adaptação de metodologias de deteção e caracterização de diferentes tipos de defeitos em dois substratos distintos: pele natural e filmes poliméricos de Poliuretano (PU). No caso da pele, inserido num projeto de investigação a decorrer no CeNTI, o presente trabalho passou pelo estudo de diferentes métodos de caracterização (descritos na literatura ou desenvolvidos no CeNTI) para avaliação de defeitos superficiais em amostras de pele. Para além disso, e uma vez que o enchimento das amostras, efetuado durante o processo de recurtume, é a principal forma de minimizar defeitos na pele, foi ainda necessário avaliar a presença e ancoragem de uma fração proteica às amostras, aqui tida como agente de enchimento, com posterior avaliação da sua eficácia na minimização de defeitos, tal como descrito ao longo da tese. Relativamente aos filmes poliméricos, e partindo do mesmo objetivo, este trabalho pretendeu ainda a validação de dois métodos distintos, descritos em literatura, para novos PU

funcionais sintetizados internamente no CeNTI e em contínuo desenvolvimento, a fim de avaliar a presença e posterior regeneração de defeitos induzidos nos filmes.

1.4 Organização da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em 7 capítulos:

Capítulo 1 | Introdução – No presente capítulo é feito um breve enquadramento do tema da dissertação, a apresentação da empresa onde esta foi desenvolvida, bem como os objetivos e organização da mesma.

Capítulo 2 | Estado de Arte – Contempla os fundamentos teóricos, necessários para contextualizar e compreender o tema desta dissertação.

Capítulo 3 | Técnicas de Caracterização – Descreve o funcionamento de todas as técnicas complementares utilizadas ao longo deste trabalho para a caracterização dos substratos em estudo.

Capítulo 4 | Materiais e Métodos – Fornece informação à cerca de todos os materiais e equipamentos utilizados, assim como o procedimento prático efetuado. Tendo em conta os substratos em estudo, este capítulo encontra-se dividido em dois subcapítulos: Pele e Filmes de PU.

Capítulo 5 | Discussão dos Resultados – Apresentação e análise dos principais resultados obtidos ao longo deste trabalho. Tal como o capítulo 4, os resultados apresentados encontram-se divididos por substratos.

Capítulo 6 | Conclusão e Perspetivas Futuras – Apresenta as conclusões relevantes de todo o trabalho realizado, bem como as limitações do mesmo. São ainda descritas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 7 | Referências Bibliográficas – Abrange todas as referências bibliográficas consultadas ao longo da dissertação.

2. ESTADO DE ARTE

2.1 Indústria dos Curtumes

A utilização de peles de animais é uma das atividades mais antigas da espécie humana, tendo surgido na pré-história ¹. Devido à necessidade de manter a temperatura corporal face às condições climáticas, o Homem adotou o uso de peles de animais de forma a adquirir proteção e conforto. Este processo de adaptação tornou-se relevante para a sobrevivência do Homem, sendo ainda utilizado como método de proteção a efeitos climáticos nos dias de hoje, através do uso de diversos materiais ².

A indústria dos curtumes transforma a pele animal, material natural putrescível, em couro, que se caracteriza por ser um material flexível, termicamente estável e imputrescível, e que é utilizado posteriormente em indústrias do calçado, automóvel, peças de vestuário, estofos, etc.¹. De um ponto de vista ecológico, esta indústria faz um aproveitamento da pele de animais criados para a produção de carne e de laticínios, evitando desta forma que a pele como resíduo seja descartada para aterros ou incinerada, e consequentemente evitando também possíveis problemas ambientais que lhe possam estar associados ³. Desta forma, é possível assumir que são aplicados os princípios da economia circular na indústria do couro, uma vez que esta está diretamente ligada ao desempenho de indústrias situadas a montante, como a pecuária, e a jusante, como as indústrias que utilizam o couro como matéria-prima, por exemplo, a indústria do calçado ⁴.

2.1.1 Indústria de curtumes em Portugal

A indústria dos curtumes é uma das indústrias mais antigas e tradicionais em Portugal, apresentando uma elevada importância económica, uma vez que uma parte muito significativa da sua produção se destina à indústria do calçado, uma das principais exportações nacionais ³. Em 2019, Portugal era o terceiro país com maior número de fábricas de curtumes na União Europeia. Embora o setor do calçado continue a ser o principal destino da produção de couro, outros setores têm vindo a ganhar destaque nos últimos anos, como é o caso do setor da marroquinaria (malas e acessórios) e do setor automóvel, para a produção de estofos ⁵.

Segundo o Instituto Nacional de Estatística (INE), em 2017 existiam cerca de 103 empresas de curtumes em Portugal, concentradas principalmente nas regiões Norte e Centro. No entanto, ao longo

dos anos, o número de empresas dedicadas a esta atividade tem vindo a diminuir, visto que muitas destas empresas não conseguiram acompanhar a evolução e modernização desta indústria ⁶. Com o objetivo de apoiar o desenvolvimento técnico e tecnológico da indústria de curtumes em Portugal, surgiram infraestruturas promotoras da valorização e inovação deste setor a nível nacional, tais como a Associação Portuguesa da Indústria do Couro (APIC) e o Centro Tecnológico da Indústria de Curtumes (CTIC) ⁷.

2.1.2 Matéria-prima

A matéria-prima da indústria dos curtumes é a pele, que resulta do abate do animal e é obtida através da esfolação, manual ou mecânica ⁸. A pele animal é constituída aproximadamente por 60% - 65% de água, 25% - 30% de proteínas e 5% - 10% de gorduras. As proteínas da pele classificam-se em dois grandes grupos: fibrosas (colagénio, queratina e elastina) e globulares (albuminas e globulinas) ⁹. A pele do animal em bruto pode dividir-se em três camadas principais: epiderme, derme e tecido subcutâneo (Figura 1), sendo a derme a camada mais importante para o curtidor, uma vez que é esta que será transformada em couro, correspondendo em cerca de 98% da espessura total da pele ^{8,10}. Esta camada é constituída por um tecido conjuntivo denso e elástico, rico em nervos e vasos sanguíneos, e formada por uma rede de proteínas (elastina e colagénio) que conferem à pele resistência e elasticidade ^{11,12}.

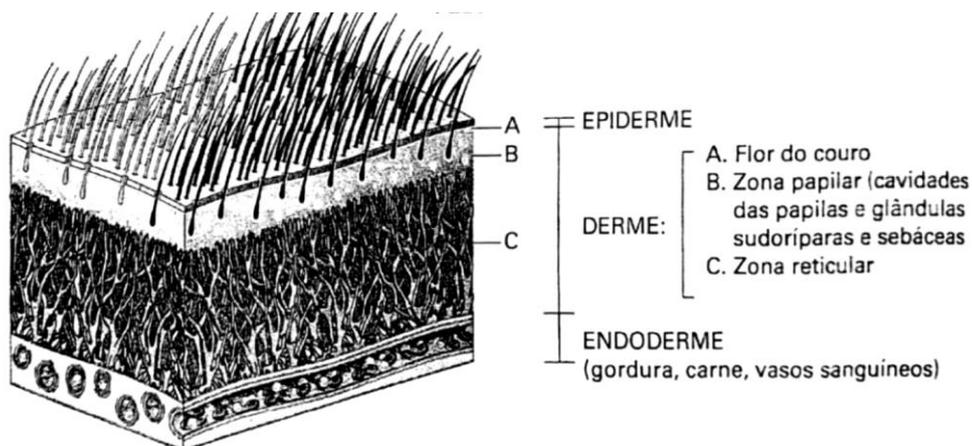


Figura 1 – Divisão da pele animal em diferentes camadas. Fonte: Pereira (2015) ².

2.1.3 Processos da indústria de curtumes

A curtimenta de peles é um processo complexo que consiste na transformação de um produto natural, de modo a torna-lo imputrescível e a conferir-lhe determinadas propriedades (resistência, macieza, textura) para a manufatura de produtos de uso comum, sendo o produto final do processo designado por couro ¹³. O tipo de peles trabalhadas na indústria de curtumes é diversificado, estando o mesmo relacionado com o animal de que resultam. As peles animais mais utilizadas são as de origem bovina, uma vez que são animais de grande porte e há uma maior facilidade em adquiri-las através da indústria da carne.

O processo de abate do animal envolve a esfolagem imediata, que corresponde à remoção da pele do mesmo ¹⁴. Após a esfolagem, a pele deve ser submetida imediatamente a um processo de conservação temporário, que tem como finalidade interromper a decomposição da matéria-prima, através da desidratação da mesma, impedindo assim o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. Depois de sujeita a este tratamento, a pele fica em condições de ser comercializada e transportada para a fábrica de curtumes, onde será transformada. O processo produtivo da indústria do couro envolve um conjunto de operações manuais e mecânicas e de processos físico-químicos, mais ou menos idênticos qualquer que seja o tipo de pele a ser tratada. As principais operações do processo de fabrico são a ribeira, curtume, recurtume e acabamento final, estando estas ainda subdivididas num conjunto de micro operações realizadas independentemente. De acordo com os objetivos económicos que uma empresa pretende alcançar, a mesma pode realizar todas as operações ou apenas parte delas ¹⁵.

A primeira etapa é a receção das peles, após o tratamento referido acima, na qual é feita uma seleção ou escolha das mesmas. De seguida, a pele segue para a fase da ribeira na qual é submetida a uma série de processos físico-químicos e operações mecânicas, nomeadamente o molho e remolho, em que se devolve o aspeto e humidade original da pele através da adição de água e produtos como bactericidas, fungicidas, tensioativos e enzimas, seguidos da depilação e descarna, com a finalidade de preparar a pele para o curtume. As peles em tripa, resultantes da fase da ribeira, seguem para a fase do curtume, onde são tratadas com o objetivo de ficarem termicamente estáveis e resistentes à putrefação. Este processo encontra-se dividido em desencalagem, purga, piquelagem, curtimenta e escorrimento. O processo de curtimenta é normalmente realizado em *foulons* (máquina tipo tambor rotativo), no mesmo banho da piquelagem, e pode ser dividido em duas fases: difusão e fixação do agente de curtume ⁸.

Os produtos utilizados na fase de curtume podem ser classificados em três grupos: produtos naturais de origem vegetal, produtos minerais e produtos orgânicos ¹³. Os agentes de curtume mais utilizados são os

de origem mineral, sendo a curtimenta com crómio o processo mais utilizado comercialmente ¹⁶. Os couros curtidos com crómio designam-se *wet-blue*, apresentando uma coloração azulada (Figura 2A), e são praticamente utilizados em todo o tipo de artigos, graças à elevada qualidade do couro gerado, elevada estabilidade térmica e boa capacidade de tingimento. No entanto, existem alguns inconvenientes neste tipo de curtimenta relacionados com a acumulação e descarga de metais pesados, o que o torna um método pouco sustentável. Neste sentido, outros tipos de curtimenta têm surgido, como é o caso da curtimenta com sais isentos de crómio, combinados ou não com taninos sintéticos e aldeídos – curtume *wet-white* (Figura 2B). Apesar de mais sustentável, este tipo de curtimenta é geralmente mais caro que o curtume convencional à base de crómio ^{6,16}.



Figura 2 – Amostras de pele após o processo de curtume: Wet-blue (A) e Wet-white (B). Fonte: Chen Tong Leather Co (n.d.); Franco e Figli S.R.L. (n.d.) ^{17,18}.

Posteriormente à fase do curtume, a pele curtida segue para a fase do recurtume, também realizado em banho aquoso em *foulons*, no qual é realizado um conjunto de operações químicas. Nesta fase, o couro é novamente curtido através da adição de vários produtos químicos, consoante a finalidade que terá o material. Antes deste processo, são realizadas duas operações mecânicas (divisão e rebaixamento), com a finalidade de uniformizar a espessura da pele ^{2,8}.

Assim, as principais fases do recurtume são:

- a) Neutralização: eliminação da elevada acidez da pele e ajuste do seu pH para valores adequados para os tratamentos seguintes (4,5 a 6,0);
- b) Recurtume: tem como objetivo conferir ao couro a textura e aparência pretendidas, bem como características de aptidão para a lixagem, maciez e enchimento, dependendo do artigo a fabricar. Nesta fase são utilizados diversos produtos químicos (agentes de recurtume), como sais minerais, resinas, extratos vegetais, taninos sintéticos, agentes tensioativos;
- c) Tingimento: Normalmente, é nesta fase que se utilizam corantes apropriados de modo a obter a cor pretendida para o substrato, quer superficialmente como em toda a sua espessura.

A fase final do recurtume para obtenção da pele em *Crust*, pode ser dividida em engorduramento, repouso, estiramento e secagem, com o objetivo de conferir as propriedades desejadas ao material, tais como a resistência, suavidade e uniformidade, ocorrendo ainda a fixação dos produtos utilizados no processamento da pele ⁸. Estes processos preparam a pele para o acabamento final, no qual a pele é submetida a uma série de operações mecânicas e à aplicação de aditivos apropriados, com a finalidade de a tornar mais resistente superficialmente, de a valorizar melhorando o seu aspeto final e de lhe conferir os efeitos pretendidos a nível comercial. No final destes processos, a pele designada por couro é medida e pesada, e ainda classificada de acordo com o tipo de defeitos que apresenta ⁴. Tendo em conta o tipo de acabamento aplicado, podem ser obtidos diferentes tipos de couro, tais como anilina, semi-anilina, couro pigmentado, camurça, *nubuck*, *pull-up*, entre outros ¹⁹.

2.2 Defeitos na pele

2.2.1 Problemática de defeitos na pele

O couro é um material que apresenta uma diversidade de aparências (cor, espessura, brilho, rugosidade) e qualidade, devido à variação intrínseca da matéria-prima natural – a pele – sendo por isso um objeto complexo de controlo e análise. Os defeitos superficiais no couro afetam a aparência estética dos produtos e a quantidade de área utilizável do mesmo. A presença destes defeitos é um fator crítico, uma vez que a existência de zonas com defeitos pode levar ao seu descarte e inutilidade, ou então ser utilizada apenas para fins específicos ²⁰. Desta forma, a análise e avaliação dos defeitos superficiais da

pele é essencial uma vez que, através da minimização da incidência desses defeitos, há um maior aproveitamento do substrato, ou seja, quanto menor for a quantidade e a extensão de defeitos, maior valor comercial terá a pele e o couro ¹⁴.

2.2.2 Tipos de defeitos

Desde a criação de animais até à produção final de artigos comerciais, o couro passa por diversas fases e processos que podem pôr em causa a qualidade final do mesmo ²¹. Segundo o CTIC, os defeitos podem ser originados durante a vida do animal, na esfolagem e durante o processamento da pele ⁸.

- **Durante a vida do animal**

A qualidade do couro é afetada por alguns problemas que surgem durante a vida do animal, tais como o aparecimento de cicatrizes profundas e defeitos originados por marcas de crescimento, cortes, manchas de urina, doenças, marcas feitas para fins de propriedade (utilizando ferro quente), rugas, parasitas e ainda arranhões e lesões ocorridos durante o transporte do animal ^{8,21}. Na Figura 3 estão apresentados alguns dos tipos de defeitos ocorridos durante a vida do animal.

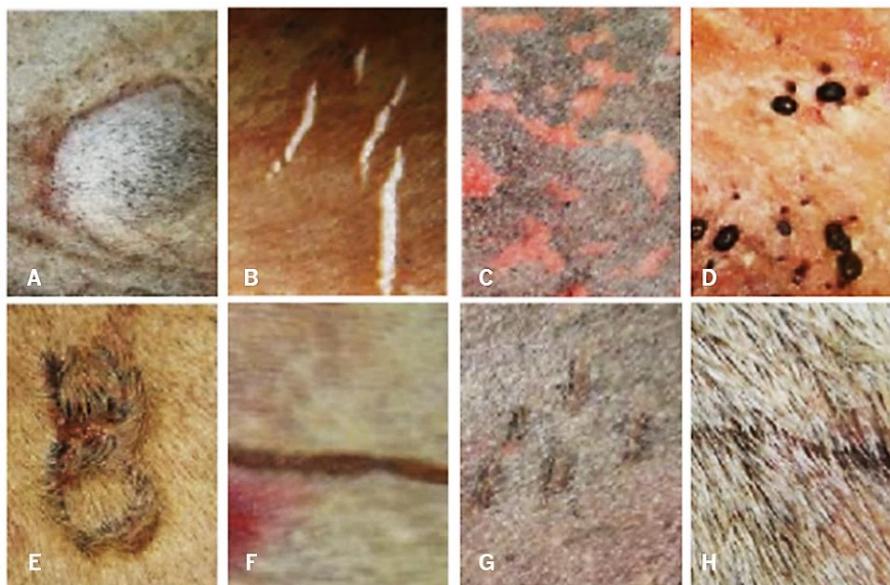


Figura 3 – Exemplos de defeitos ocorridos durante a vida do animal: abscessos (A), rugas (B), fotossensibilidade (C), parasitas (D), marcas com o ferro quente (E), rasgão (F), sarna (G); cicatriz (H). Fonte: Pistori (2007) ²¹.

- **No processo de esfolia**

O processo de abate inclui a esfolia imediata das peles, manual ou mecânica, podendo surgir defeitos irreversíveis (Figura 4). Na esfolia manual a descontinuidade do trabalho, a imprecisão e a profundidade do corte podem traduzir-se em prejuízos económicos para a empresa. Por outro lado, na esfolia mecânica, o estiramento e o excesso de força de tensão a que a matéria-prima fica sujeita podem originar defeitos na pele ¹⁴.



Figura 4 – Defeito causado por esfolia defeituosa. Fonte: Peccary Leather ²².

- **Processamento da pele**

As operações de fabrico podem originar imperfeições na pele (Figura 5A), como é o caso da operação de ribeira que pode provocar flor solta, precipitação de carbonato de cálcio sobre a flor, soltura ou rompimento da flor, etc. Os processos de conservação da pele também influenciam a sua qualidade, visto que uma má execução deste processo poderá levar à podridão e putrefação da pele, tal como apresentado na Figura 5B. Para além disso, durante o seu armazenamento podem surgir manchas e alterações irreversíveis na pele, devido à formação e desenvolvimento de bolores ^{8,21}.

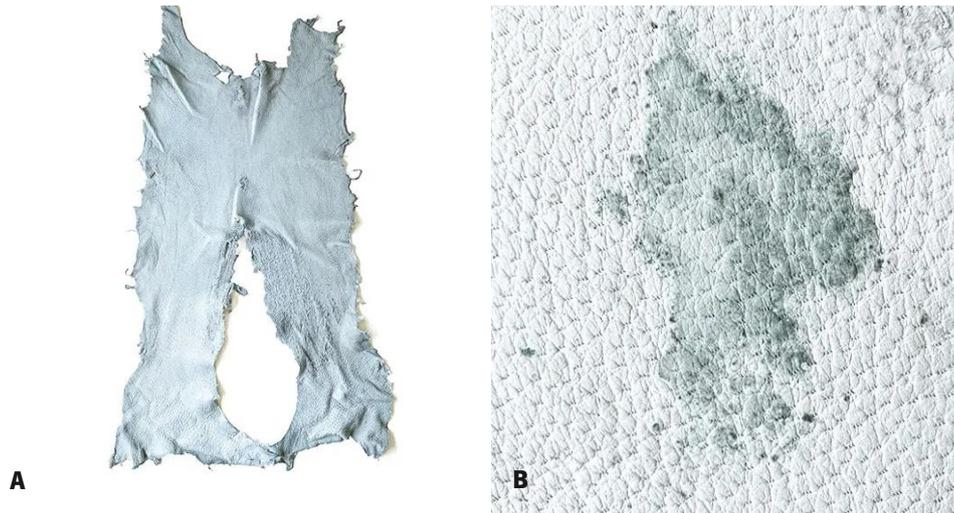


Figura 5 – Defeitos causados pelos processos de curtume e recurtume devido à ação dos fulões (A) e pela má conservação da pele (B). Fonte: Peccary Leather ²².

2.2.3 Detecção de defeitos

A inspeção e deteção de defeitos é um processo de controlo de qualidade, no qual se identifica e localiza os defeitos presentes num material ²³. Também no couro, a deteção de defeitos é fundamental para que haja uma produção eficiente de artigos de elevada qualidade, sendo esta inspeção geralmente definida como o procedimento de deteção, mapeamento e avaliação da gravidade dos defeitos presentes na pele ^{24,25}.

Tradicionalmente, o processo de inspeção e classificação de defeitos é realizado por inspeção visual humana, geralmente numa mesa de controlo e introduzindo uma fonte luminosa, permitindo assim ao trabalhador detetar os defeitos da pele ²⁶. Primeiramente, é feita uma categorização do tipo de defeitos presentes no couro, como cortes, rasgões, manchas, etc. e, de seguida, é localizada a região onde esses defeitos se encontram ²⁷. No entanto, a eficiência deste método é baixa devido à fadiga ocular dos trabalhadores, acabando por induzir numa deteção pouco fiável e precisa. Para além disso, a grande escala de produção de couro torna o processo de mão de obra intensivo e moroso, tornando-se assim um problema crítico em todo o processo produtivo ^{28,29}. No caso da avaliação do enrugamento das peles, é também utilizado o Método da Soltura de Flor, aplicando a escala Satra STD 174, segundo o método definido pela norma Satra TM36. Este método consiste na utilização de uma escala, em que se coloca a pele/couro segundo uma curvatura específica, com a ajuda de um instrumento (Figura 6), e o

enrugamento provocado é comparado visualmente com réplicas de couro com níveis de enrugamento padrão, classificados numa escala de 1 (sem enrugamento) a 8 (enrugamento muito pronunciado) ^{30,31}.

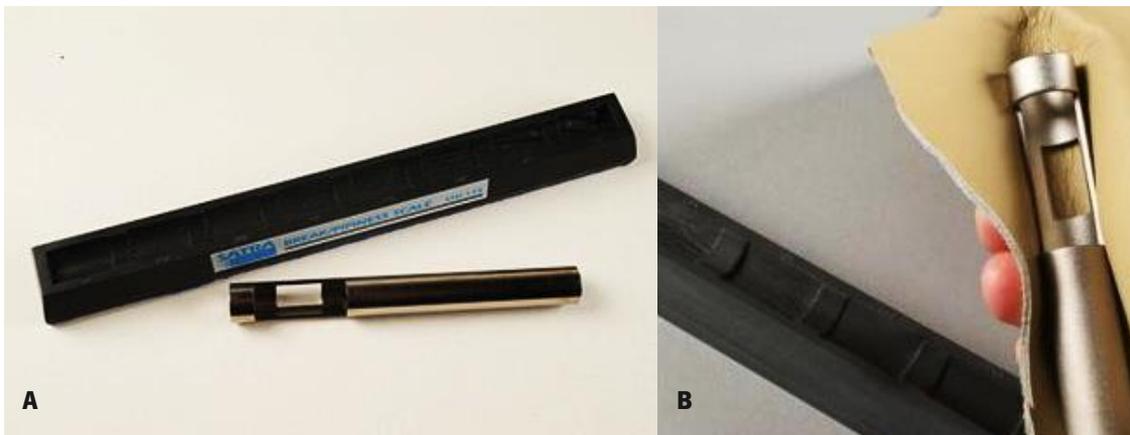


Figura 6 – Instrumento utilizado no Método da Soltura de Flor (A) e exemplificação da utilização do instrumento numa amostra de couro (B). Fonte: SANTRA Technology e SANTRA Technology (2021) ^{30,31}.

Com a utilização única destes métodos de análise visual, foi surgindo a necessidade de se desenvolverem novos métodos de inspeção e deteção de defeitos, que apresentassem uma maior precisão e eficácia. Com os avanços tecnológicos, nos últimos anos, surgiram métodos automatizados, capazes de identificar os vários tipos de defeitos existentes na pele, tendo em conta a sua localização, tamanho e natureza ²⁴. A sua utilização é vantajosa uma vez que, para além de reduzirem a carga de trabalho humana e os custos de mão de obra, tornando assim o processo de produção mais prático e eficaz, melhoram ainda a qualidade dos produtos fabricados devido à tecnologia de visão automática ^{25,26}.

O sistema *LeaVis (Leather Vision)* foi um dos primeiros estudos realizados na área e consiste num protótipo de modelo de visão automática que auxilia o processo de identificação e deteção manual de defeitos em couro. Durante o processo tradicional, o inspetor humano identifica, marca e delimita manualmente as áreas de qualidade da pele, bem como as zonas de defeitos da mesma. O objetivo deste sistema passava pelo processamento e segmentação de imagens da pele, com áreas de qualidade diferente e zonas de defeitos já identificadas manualmente, onde, através de um sistema de desenho assistido (CAD, do inglês *“Computer-aided design”*), seria possível otimizar o processo de corte dessas zonas realizando um ajuste da trajetória das laminas utilizadas para o corte da pele ³². Serafim (1991) utilizou pirâmides de multiresolução, no qual uma imagem é sujeita a repetidas suavizações e subamostragens, para construir um modelo de imagem da textura da superfície do couro. Esta metodologia foi implementada e aplicada para segmentar pequenos defeitos, como veias e cicatrizes em

couro^{33,34}. Lovergine *et al.* (1995) detetaram e determinaram áreas defeituosas em couro através de uma câmara que contém um sensor CCD (do inglês, *Charge-coupled device*) incorporado. Foi aplicado um processo de segmentação morfológica sobre as imagens recolhidas, de forma a obter características da textura da superfície do couro e a detetar os defeitos existentes³⁵. Roever *et al.* (2000) propuseram um sistema de inspeção visual para materiais maleáveis, entre eles a pele, com o objetivo de identificar os defeitos existentes e localizar a posição dos mesmos. Esta invenção inclui um suporte onde é colocada a amostra de pele a analisar e ainda um meio de tensão capaz de revelar os defeitos menos evidentes, como cortes já cicatrizados. Através de uma câmara, é obtida uma imagem da área da amostra sob tensão sendo, de seguida, realizado o seu processamento de forma a obter informações sobre os defeitos que possam existir. O processamento de imagem é baseado na análise estatística da escala de cinzento da imagem, através do qual é contruído um histograma com a distribuição dos níveis de cinzento. A mediana obtida para os níveis de cinzentos representa a pele não defeituosa, sendo que, qualquer valor que se encontre acima ou abaixo é considerado como defeito³⁶. Yeh e Perng (2001) apresentam um método de visão semiautomático cujo objetivo é medir a área inutilizável de peles *wet-blue*, devido à presença de defeitos superficiais. Para identificar os defeitos presentes nas peles, utilizaram técnicas de processamento de imagem digital³⁷. Georgieva *et al.* (2003) apresentam um método de deteção baseado em histogramas, utilizando o teste qui-quadrado (χ^2) para análise de imagem da superfície do couro. O método proposto permite detetar defeitos em couro com base na diferença da distância entre o histograma padrão de escala cinzento e o histograma de áreas com defeitos da imagem em estudo. Concluiu-se que as áreas com defeitos apresentam valores de distância mais elevados, devido ao facto de áreas defeituosas apresentarem uma distribuição de cores diferente da distribuição da área padrão²⁰. Pereira *et al.* (2018) propuseram uma nova abordagem de identificação e deteção de defeitos, baseada em visão e inteligência computacional. Primeiramente foi feita uma identificação e deteção dos defeitos presentes em couro de cabra, através de modelos matemáticos como Matrizes Coocorrências em Níveis de Cinzento (GLCM, do inglês *Gray Level Cooccurrence Matrix*), Padrões Binários Locais (LBP, do inglês *Local Binary Patterns*) e Matrizes de Coocorrências Estruturais, (SCM, do inglês *Structural Co-occurrence Matrix*), sendo no final obtido um mapa com a localização de todos os defeitos detetados. De seguida, foram utilizados modelos matemáticos como SVM, K-Vizinhos mais próximos (KNN, do inglês *k-Nearest Neighbors*) e Perceptron Multicamadas (MLP, do inglês *Multi Layer Perceptron*) de forma a classificar os defeitos presentes nesse mapa³⁸. Bong *et al.* (2019) aplicaram um algoritmo de processamento de imagem para detetar a posição de defeitos existentes na superfície do couro. Para classificar os tipos de defeitos encontrados, utilizaram um modelo matemático computacional designado por Máquina Vetorial

de Suporte (SVM, do inglês *Support Vector Machine*)²⁶. Fathima *et al.* (2010) avaliaram a influência das várias etapas do processo de fabrico do couro na distribuição do tamanho de poros existentes na pele, através da técnica de termoporosimetria. Esta técnica baseia-se na relação termodinâmica entre o tamanho dos poros e a temperatura de fusão de um líquido, geralmente água, confinado nos mesmos. A técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) é geralmente utilizada nestes casos, para monitorizar a temperatura de fusão do líquido que se encontra confinado nos poros. Este estudo permitiu aos autores compreender a estrutura dos poros da pele, de forma a melhorar as propriedades funcionais do couro³⁹. Sathish *et al.* (2014) realizaram um estudo no qual analisaram o tamanho e a distribuição de poros em diferentes áreas de couro *wet-blue*. O objetivo deste estudo passava por avaliar e comparar variações na estrutura porosa de couro caprino e ovino, em diferentes áreas dos mesmos. Para tal, foram utilizadas várias técnicas, entre elas a técnica de termoporosimetria com recurso a DSC, de forma a obterem a temperatura de fusão da água, assim como outras informações necessárias para calcular o raio e a distribuição dos poros⁴⁰.

Aliado ao recente desenvolvimento desta área, são ainda poucos os estudos existentes acerca da deteção de defeitos em couro. Os mais comuns utilizam técnicas de caracterização ou métodos automáticos de processamento de imagem, que podem ser de difícil implementação a nível industrial²⁷. Desta forma, torna-se necessária a exploração de novos métodos inovadores que, para além de detetarem defeitos a nível superficial, sejam capazes de avaliar a eficácia de processos de enchimento que preencham poros ou rasgões.

Em suma, é possível concluir que a deteção e minimização de defeitos em materiais como a pele/couro torna-se um processo essencial, uma vez que a presença de defeitos irá não só afetar a aparência estética dos produtos, bem como a quantidade de substrato disponível, pondo em causa o valor comercial do mesmo. Para além do couro, também outros substratos são suscetíveis a danos, como é o caso dos materiais poliméricos. Tendo em conta a aplicação de um material polimérico, a existência de defeitos pode ser problemática quer a nível estético do produto como em termos de conservação do mesmo (por exemplo, plásticos de conservação alimentar), se estes não forem detetados e reparados a tempo. Assim, torna-se importante explorar de que forma é possível minimizar os defeitos também neste tipo de materiais, de modo a garantir a qualidade dos mesmos e o seu tempo de vida útil.

2.3 Materiais poliméricos

Com o desenvolvimento dos primeiros polímeros sintéticos no início do século XX, muitos produtos anteriormente produzidos com materiais como o vidro, cerâmica, aço, etc., foram substituídos por vários tipos de plásticos com outras características como menor peso, maior versatilidade, menor custo de produção, maior facilidade de manuseamento, entre outras. Nos últimos anos, a utilização de polímeros quer em novas aplicações como em substituição aos materiais tradicionais tem aumentado significativamente, sendo facilmente encontrados em diversos produtos do dia-a-dia ^{41,42}.

2.3.1 Poliuretano

Os poliuretanos (PUs) correspondem a uma das classes de polímeros mais importantes atualmente, que, graças à sua elevada versatilidade, têm aplicações em vários setores. São classificados como polímeros sintéticos, sendo geralmente obtidos a partir de reações de poliadição entre um diol (ou poliál) e um isocianato (ou diisocianato), na presença ou não de um catalisador, do qual é resultante o grupo uretano (Figura 7) ^{43,44}. Este grupo (-NHCOO-), principal unidade de repetição nos PUs, é o produto da reação característico embora outros grupos como éteres, ésteres, ureia e alguns compostos aromáticos possam estar presentes ⁴⁵.

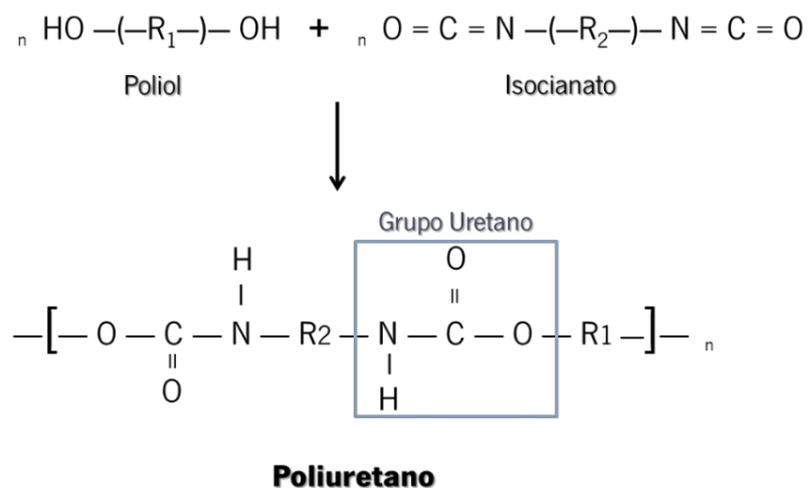


Figura 7 – Reação química de poliadição entre um poliál e um diisocianato, para obtenção de PUs. Adaptado de Akindoyo (2016) ⁴⁵.

No decorrer da síntese polimérica podem ainda ser adicionados extensores de cadeia que conferem rigidez e resistência a temperaturas elevadas ao polímero, e ainda aditivos funcionais, como retardadores de chama, pigmentos, agentes tensioativos, enchimentos, entre outros, tendo em conta as características pretendidas do produto final.

Dependendo da sua estrutura química, os PUs são considerados polímeros com memória de forma – polímeros inteligentes que possuem a capacidade de, através de estímulos (temperatura, luz, pH, etc.), voltar à sua forma inicial após sofrerem deformações. Apresentam alternadamente segmentos rígidos, constituídos por um isocianato e extensores de cadeia, e segmentos macios, constituídos por um grupo hidroxilo, responsável por proporcionar elasticidade ao polímero ^{46,47}. Estes segmentos tornam os PUs na única classe de polímeros com a capacidade de apresentar um comportamento rígido ou elastomérico, dependendo da sua estrutura química e morfologia ⁴². Por exemplo, a presença de polióis poliéteres proporcionam maior flexibilidade a um produto, enquanto que polióis poliéster permitem aumentar a sua dureza e resistência. O mesmo acontece com a escolha do isocianato uma vez que, dependendo do tipo de isocianato selecionado (alifático ou aromático), podem ser adquiridas diferentes propriedades. Desta forma, uma vasta diversidade de PUs é possível tornando-os versáteis para aplicações biomédicas, materiais de construção, setor têxtil, aplicações marinhas, setor automóvel, revestimentos, entre outras ⁴⁸.

Como referido, devido à elevada variedade de sínteses e às suas aplicações específicas, os PUs podem ser sub-classificados em vários tipos, tendo em conta as propriedades pretendidas, como espumas rígidas/flexíveis, termoplásticos, revestimentos, adesivos, selantes, elastómeros, ionómeros, PUs de base aquosa e aglutinantes ⁴⁵. Nos últimos anos, os PUs de base aquosa têm atraído a atenção de muitos investigadores essencialmente devido à baixa emissão de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), flexibilidade a baixas temperaturas, compatibilidade com diversos substratos (filmes plásticos, couro, têxteis, papel, borrachas) e ao seu baixo custo, tornando-se assim possíveis substitutos a PUs de base solvente. Tendo em conta a sua aparência e o tamanho de partículas, estes tipos de PUs podem ser classificados como soluções aquosas (incolores e transparentes, com tamanhos de partículas inferiores a 1 nm), dispersões (ligeiramente turvas, brancas e translúcidas, com partículas com tamanhos de 1 a 100 nm) e emulsões (brancas e turvas, com partículas de tamanho superior a 100 nm), e são geralmente aplicados em revestimentos, na indústria do couro no processo de acabamento do mesmo, na indústria têxtil, em tintas e adesivos ^{49,50}.

No entanto, embora PUs sejam materiais poliméricos comercialmente reconhecidos pelas suas características distintas e pela sua vasta aplicabilidade, também estes ficam expostos a fatores ambientais que podem pôr em causa o seu desempenho e tempo de vida útil, tais como agressões mecânicas (cortes e arranhões), exposição térmica e exposição à luz^{51,52}. Desta forma, e com o objetivo de evitar a degradação destes materiais, têm sido desenvolvidos polímeros com a capacidade de autorregeneração (propriedade de *self-healing*) como forma de aumentar a sua vida útil e, conseqüentemente, evitar o aumento de custos na sua substituição e diminuir os resíduos associados⁵³.

2.3.2 Self-Healing

Recentemente, polímeros com propriedades de *self-healing* têm atraído a atenção de muitos investigadores devido às suas características funcionais que permitem uma maior longevidade do material, promovendo a sustentabilidade⁵⁴. Desta forma, são considerados materiais inteligentes capazes de se autorregenerarem após sofrerem danos, sem necessitarem de deteção ou intervenção manual⁵⁵. Esta propriedade pode ocorrer automaticamente num material ou em resposta a um estímulo externo, como pH, temperatura e luz, e o seu mecanismo pode ser dividido em *self-healing* extrínseco ou intrínseco⁴³. Num material extrínseco a propriedade é adquirida através da incorporação de agentes de *self-healing* na matriz dos próprios materiais, a partir de microestruturas (microcápsulas, sistemas vasculares ou nanotubos) que rompem após a danificação do material, libertando assim o agente de *self-healing* armazenado no seu interior. Por outro lado, num material intrínseco a propriedade de *self-healing* é ativada pelos próprios materiais, graças a ligações dinâmicas reversíveis covalentes – reações de Diels-Alder (DA) e ligações de dissulfeto (S-S), ligações imina, ligação éster boronato, entre outras – as quais apresentam resultados mais promissores, podendo ser também não covalentes – empilhamento π - π , pontes de hidrogénio, interação iónica, ligação metal-ligante e interação *host-guest*^{56,57}. No caso dos polímeros PUs, grande parte dos estudos referentes à ativação da propriedade de *self-healing*, nomeadamente intrínseco, descrevem a utilização de reações de DA, que consistem na adição cíclica entre um dieno e um alceno, geralmente realizadas a uma temperatura relativamente moderada (80 °C), ou no caso de retro-DA realizadas a temperaturas acima dos 100 °C⁵⁸. Em alguns casos, a temperatura utilizada para ativar as propriedades de *self-healing* pode influenciar a qualidade dos materiais, por possível modificação de algumas propriedades dos mesmos. Desta forma, as ligações de dissulfeto têm vindo a ganhar destaque, uma vez que este tipo de ligação reversível covalente permite ativar a propriedade de *self-healing* a temperaturas mais baixas, aproximadamente 60 °C^{57,59}. A ocorrência do

processo de *self-healing*, através da formação reversível de ligações covalentes, conjugado com o efeito de memória de forma de polímeros, como o PU, facilita a regeneração dos danos existentes no material polimérico, tal como ilustrado na Figura 8 ⁴⁶.

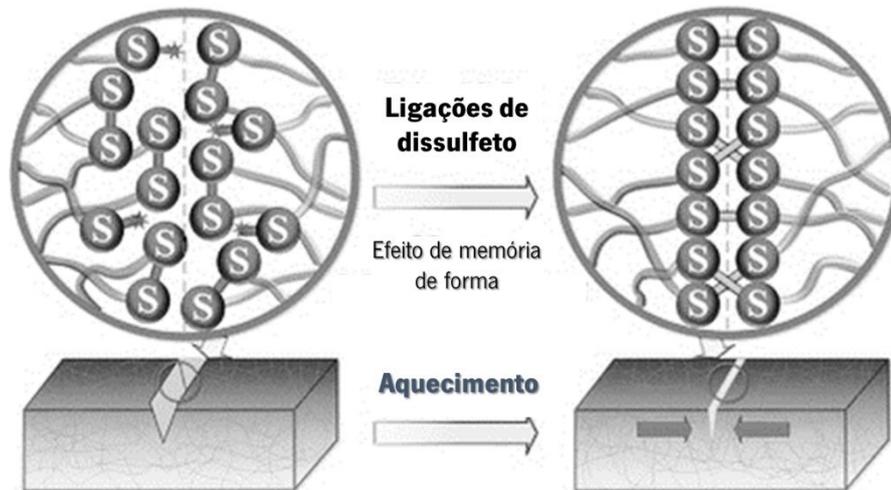


Figura 8 – Ilustração do processo de *self-healing* baseado na conjugação de ligações de dissulfeto e o efeito de memória de forma. Adaptado de Xu (2016) ⁵⁷.

Para além deste tipo de ligações covalentes, também as ligações não-covalentes são utilizadas no processo de *self-healing*, uma vez que se formam rapidamente e permitem vários ciclos de regeneração com um consumo de energia limitado. Dos vários tipos de ligações não covalentes, as pontes de hidrogénio são as mais utilizadas para realizar o processo de *self-healing* em materiais poliméricos ⁵².

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo, serão descritas as técnicas complementares utilizadas ao longo deste trabalho para a caracterização dos substratos em estudo: amostras de pele *wet-blue* e filmes de PU. Para ambos os substratos, a caracterização é realizada em dois níveis: superficial e em profundidade. No caso da pele, para a identificação e deteção de defeitos superficiais das amostras foi utilizada a técnica de Termografia de Infravermelho (IV) e o Método Colorimétrico. Por sua vez, a técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), o método do *Acid Orange*, através da Espetroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis), e a técnica de Microscopia Eletrónica de Varrimento foram utilizadas como possível validação do enchimento das peles com frações proteicas e, conseqüentemente, averiguar a eficácia do mesmo. Relativamente aos filmes de PU, a técnica de Microscopia Ótica foi utilizada para avaliar superficialmente a regeneração dos filmes, enquanto que a Perfilometria foi utilizada para avaliar o mesmo processo através da profundidade do defeito.

3.1 Termografia de Infravermelho

A termografia de IV é uma técnica não destrutiva que, através de uma câmara térmica, permite realizar medições em tempo real sem que haja um contacto físico entre o equipamento e a amostra em estudo ⁶⁰. A radiação infravermelha emitida pelo objeto, e invisível ao olho humano, é detetada pela câmara térmica, que converte a energia num sinal elétrico. Posteriormente, este sinal elétrico é processado de modo a formar a imagem térmica, através da qual é possível identificar as diferentes temperaturas superficiais da amostra em estudo ^{61,62}.

Os ensaios termográficos podem ser realizados com ou sem a presença de um estímulo térmico, dando origem à termografia ativa e passiva, respetivamente. A termografia ativa caracteriza-se pela estimulação térmica da amostra em estudo, através de fontes térmicas artificiais mais simples, como lâmpadas, flashes e jatos de ar quente, ou mais sofisticadas, como pulsos ultrassónicos, radiação infravermelha, micro-ondas e lasers ^{60,61}. Por outro lado, na termografia passiva não existe estimulação térmica artificial, e, por isso, há uma diferença natural de temperatura entre a amostra a analisar e o meio no qual o mesmo está inserido, sendo que a amostra em estudo apresenta, normalmente, uma temperatura superior à temperatura ambiente. A sua principal vantagem é que apenas se necessita da câmara termográfica para efetuar este tipo de ensaios ⁶⁰. Em ambos os tipos de termografia, a câmara

térmica regista a radiação emitida pela amostra, bem como a radiação que a amostra reflete e a radiação do meio envolvente, tal como é possível observar na Figura 9 ⁶³.

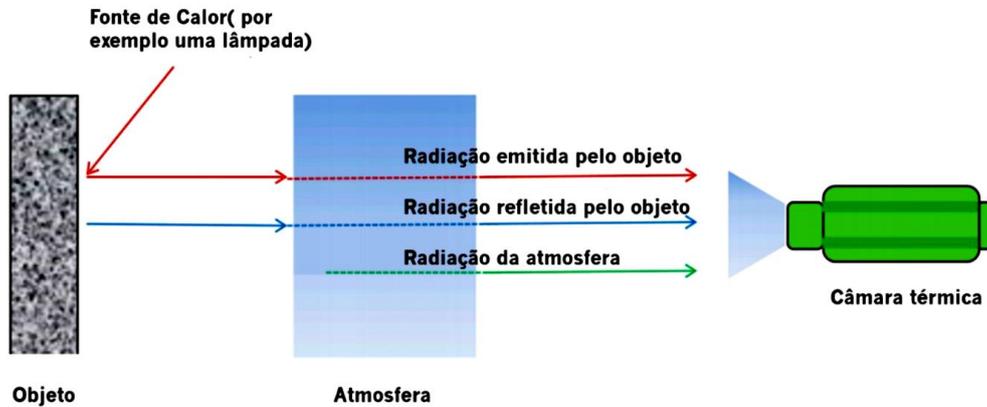


Figura 9 – Representação da técnica de termografia e respetivas radiações envolvidas. Adaptado de Tran (2017)

⁶³.

A termografia caracteriza-se por ser uma técnica vantajosa devido à sua elevada aplicabilidade, uma vez que qualquer objeto com uma temperatura acima do zero absoluto (-273 °C) emite uma certa intensidade de radiação infravermelha em função da sua temperatura. A intensidade da radiação emitida por um objeto depende da sua temperatura e da sua emissividade, logo, quanto mais quente for um objeto, mais intensa é a radiação e menor será o seu comprimento de onda ^{64,65}. Posto isto, a utilização desta técnica não destrutiva permite uma análise rápida, reproduzível e precisa do perfil de temperatura da superfície de uma amostra, possibilitando ainda a investigação de defeitos que a mesma possa conter, pela possibilidade de detetar heterogeneidades à superfície de uma amostra (como diferenças na sua espessura), que podem incorrer em diferentes perfis térmicos ^{60,66}.

3.2 Método Colorimétrico

O método colorimétrico é um método automático de inspeção visual, não destrutivo, que tem como finalidade a deteção de áreas defeituosas existentes na superfície de uma amostra, através da análise da cor da mesma. Este método permite, através de *clusters*, agrupar as cores que são representativas numa imagem e construir histogramas de componentes dessas cores (RGB – espaço de cor Vermelho, Verde, Azul do inglês “*Red, Green, Blue*”, HSV – espaço de cor Tonalidade, Saturação, Valor do inglês “*Hue, Saturation, Value*”, LCH – Luminosidade, Cor, Tonalidade do inglês “*Lightness, Chroma, Hue*”, Lab – Claridade, valores de vermelho/verde, valores de azul/amarelo do inglês “*Lightness, Red/Green Value, Blue/Yellow Value*”). Inicialmente é definido o número de *clusters* pretendido pelo utilizador, podendo variar entre 2 e 10. Tendo em conta o número selecionado, cada cluster é calculado através de um algoritmo matemático designado por K-médio, através do qual é apresentado o número de pixéis e a cor média de RGB, HSV, LCH e Lab. Desta forma, é possível saber quais as cores representativas da imagem em análise, bem como o número de pixéis de cada cor, tal como apresentado no exemplo da Figura 10⁶⁷. Neste trabalho, a percentagem de defeitos nos substratos utilizados foi induzida pelo número de pixéis do cluster que aparenta ser mais próximo à imagem original.

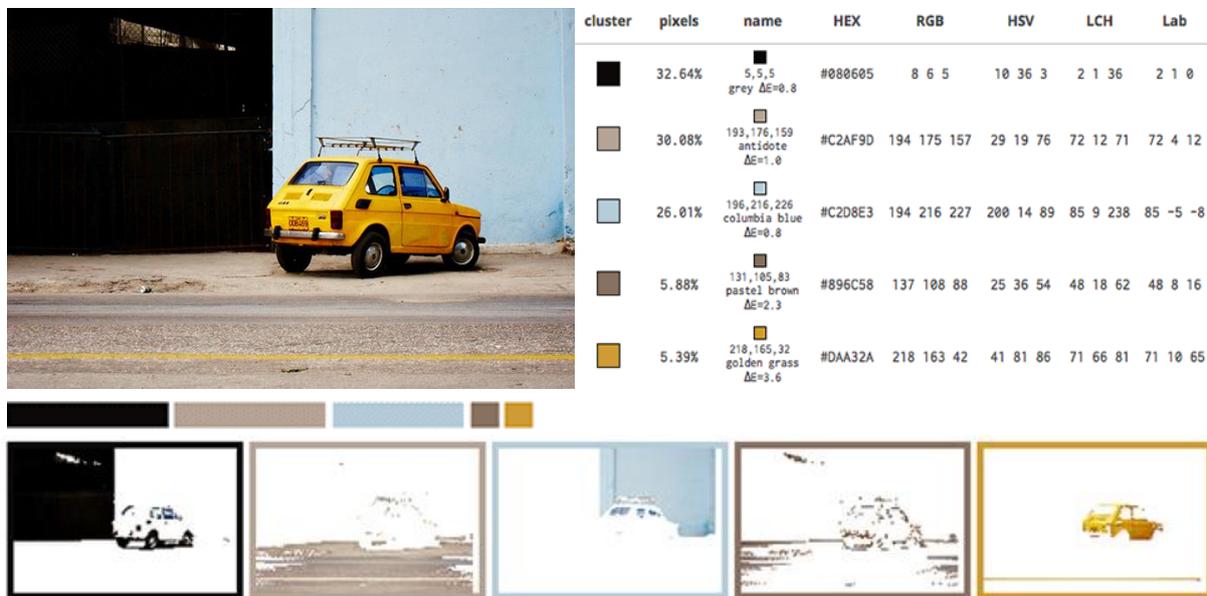


Figura 10 – Exemplificação da divisão das cores representativas numa imagem em clusters através do programa *Image Color Summarizer*. Fonte: Krzywinski (n.d.)⁶⁷.

3.3 Microscopia Ótica

A microscopia ótica é uma das técnicas mais comuns e tradicionais no ramo da microscopia, devido à sua simplicidade e versatilidade, permitindo realizar a caracterização morfológica de diversos materiais, como por exemplo fármacos, polímeros, proteínas, alimentos ⁶⁸. O Microscópio Ótico (MO), também designado por MO de luz, é um tipo de microscópio que, em condições normais de pressão atmosférica, utiliza a luz visível (400–700 nm) e um sistema de lentes de vidro para observar e ampliar a imagem de uma amostra, dificilmente visível ou impossível de observar a olho nu. Este equipamento é constituído por uma componente mecânica que suporta e permite controlar a componente ótica, responsável pela ampliação de imagens. Dependendo do tipo de exposição à luz, a microscopia ótica pode ser por transmissão, quando o feixe de luz passa através da amostra, ou por reflexão, quando o feixe de luz é refletido na superfície da amostra.

Atualmente são utilizados microscópios digitais que utilizam uma câmara CCD para analisar uma amostra, sendo, de seguida, exibida a imagem resultante num computador, independente das oculares. Embora este seja um equipamento de baixo custo e de simples utilização, o seu baixo poder de resolução (até 200 nm) e ampliação (até 1500x) poderão ser fatores limitantes na análise de determinadas amostras ^{69,70}. Com a evolução desta técnica e com o objetivo de melhorar a análise de amostras, surgiram vários modelos de MO como o microscópio de fluorescência, microscópio de campo claro e de campo escuro, microscópio de contraste de fase, entre outros ⁷¹.

3.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento

O Microscópio Eletrónico de Varrimento (MEV) é um dos instrumentos comerciais disponíveis e corresponde a uma das técnicas mais versáteis e utilizadas na análise morfológica e caracterização de diversos materiais sólidos numa escala nanométrica (nm) e micrométrica (μm) ⁷². Contrariamente à técnica de microscopia ótica, que utiliza radiação da gama do visível para a observação e ampliação de imagens, a técnica de microscopia eletrónica de varrimento possibilita a obtenção de imagens de elevada resolução e ampliação (até 100 000x) através da interação entre um feixe de eletrões de elevada energia com a superfície de uma amostra, em condições de vácuo elevado ^{69,73}.

O feixe de eletrões, geralmente obtido a partir de um filamento de tungsténio, é focado na superfície de uma amostra de forma a produzir um ponto pequeno responsável por efetuar o varrimento ao longo de toda a superfície. A interação do feixe de eletrões com os átomos da superfície da amostra

resulta na emissão de eletrões – incluindo eletrões secundários, eletrões retrodifundidos, eletrões de *Auger* e raios-X característicos – que são detetados e transformados num sinal eletrónico. O sinal é aplicado posteriormente ao ecrã do sistema de visualização com formação de uma imagem. Tendo em conta o sinal detetado (tipo de eletrões emitidos), diferentes informações sobre a amostra podem ser registadas, tais como a topografia, estrutura cristalina, composição química e o comportamento elétrico. Em microscopia eletrónica de varrimento, os eletrões de maior interesse para a construção da imagem são os eletrões secundários, os quais fornecem uma imagem topográfica da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção de imagens de elevada resolução. Para além de detetores de eletrões secundários, atualmente o MEV pode possuir também detetores que permitem recolher informações sobre eletrões retrodifundidos, raios X característicos e outros fótons de energia diferente ⁷³⁻⁷⁶. Na Figura 11 encontram-se representadas as interações do feixe de eletrões com a amostra provocando diferentes tipos de sinais.

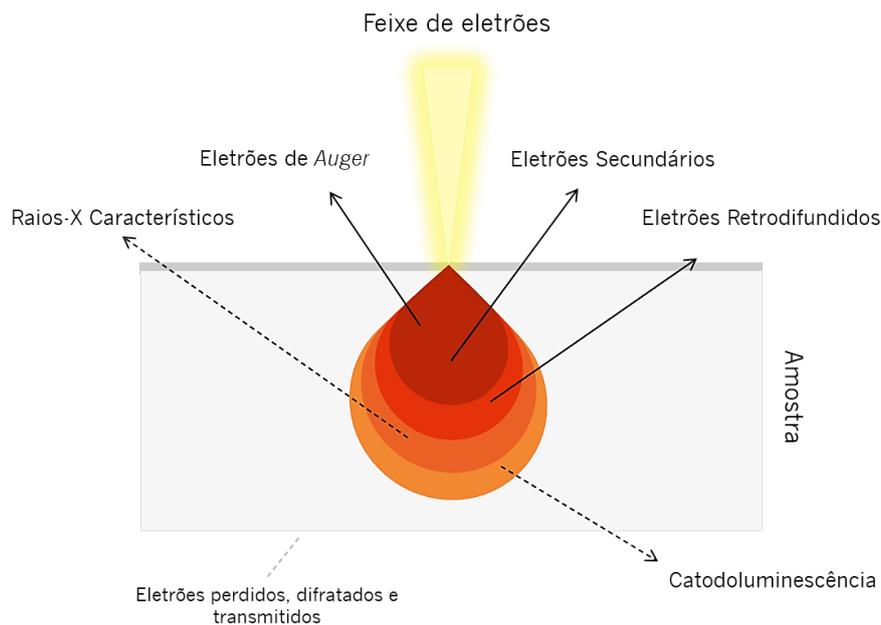


Figura 11 – Representação dos diferentes tipos de sinais provenientes da interação do feixe de eletrões com a amostra. Adaptado de Akhtar (2018) ⁷⁶.

Previamente à análise de uma amostra é necessário efetuar a sua preparação, nomeadamente a nível da condutividade elétrica superficial. Neste sentido, um revestimento ultrafino de ouro (Au) ou carbono (C) é aplicado na superfície de amostras não-condutoras, uma vez que, sem o revestimento condutor, o impacto do feixe de eletrões poderia provocar uma acumulação de cargas na superfície e, conseqüentemente, resultar num aquecimento local ou na obtenção de uma imagem distorcida e de baixa resolução ⁷⁷.

A conjugação da microscopia eletrónica de varrimento com a técnica de Espectroscopia Dispersiva de Raios-X (EDX) possibilita a obtenção de informação relevante, como imagens tridimensionais e mapas de composição dos elementos da superfície da amostra, sendo esta conjugação, muitas vezes, essencial para a compreensão de determinados processos ou fenómenos ⁷⁷. A interação do feixe de eletrões do MEV com a amostra origina uma variação no sinal que é, posteriormente, detetado e identificado através do EDX. O sinal produzido inclui eletrões secundários e retrodifundidos, através dos quais é possível formar uma imagem para uma análise morfológica, bem como raios-X, utilizados para identificação e quantificação química ⁷⁸.

3.5 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica, no qual se mede diretamente a diferença de energia calorífica (fluxo de calor) entre uma amostra e uma amostra de referência (geralmente um portador de amostras (ou cadinho) de DSC vazio), em função da temperatura, enquanto o conjunto amostra/referência é submetido a um programa de temperatura controlado ⁷⁹. Esta técnica permite determinar quantitativamente a energia que é libertada, por processos exotérmicos (por exemplo cristalizações ou oxidações), ou absorvida pela amostra, através de processos endotérmicos (por exemplo, transições vítreas ou fusões). Deste modo, a partir da técnica de DSC é possível avaliar as transições que ocorrem numa amostra e a temperatura a que estas ocorrem, como por exemplo a temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_f) e de cristalização (ΔH_c), transição vítrea (T_g), permitindo assim a caracterização da amostra em estudo, tal como é possível observar na Figura 12.

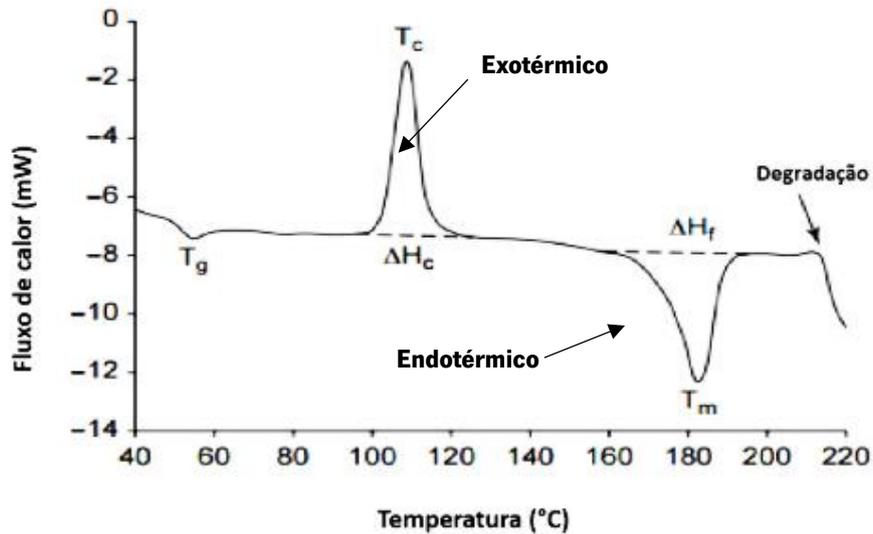


Figura 12 – Exemplo de fenômenos que podem ocorrer em análises por DSC. Adaptado de Clas (1999) ⁸⁰.

A análise de amostras por calorimetria diferencial de varrimento depende de fatores como a massa da amostra, a velocidade de varrimento, a atmosfera de acondicionamento e o tipo de cadinho utilizado. A fácil preparação de amostras e a quantidade reduzida de amostra necessária (alguns miligramas), tornam esta técnica vantajosa, o que possibilita análises relativamente rápidas e fáceis de executar ⁸¹. Existem dois tipos de equipamento utilizados para a obtenção de dados: DSC com fluxo de calor, que possui apenas um forno para acondicionamento de ambas as amostras, e DSC com compensação de potência, o qual possui dois fornos individuais (um para o acondicionamento da amostra em estudo e outro para a amostra de referência) ⁸⁰.

No equipamento de DSC com fluxo de calor, as amostras são analisadas em cadinhos colocados num suporte no forno, onde são individualmente monitorizados através de sensores de resistência ou termopares que permitem determinar as temperaturas da amostra (A) e da amostra de referência (R), tal como observado na Figura 13. O forno deste equipamento é geralmente purgado com o fluxo de um gás inerte (azoto ou argon) que proporciona a remoção dos produtos de decomposição libertados pela amostra, protege contra a oxidação atmosférica e evita a formação de gelo quando o forno está a operar com temperaturas abaixo de zero ^{81,82}.

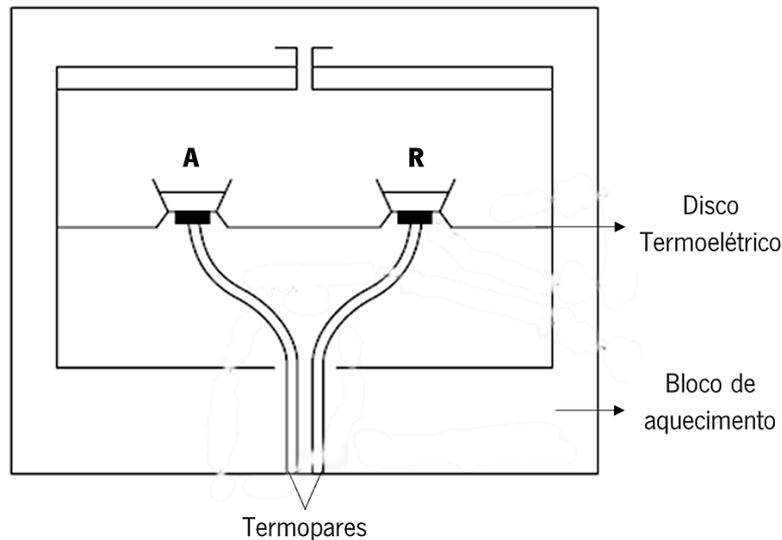


Figura 13 – Diagrama do equipamento de DSC por fluxo de calor. Adaptado de Clas (1999) ⁸⁰.

3.6 Espectroscopia UV-Visível

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, através da determinação dos níveis de energia de átomos e moléculas, e apresenta como principais tipos a espectroscopia por absorção, transmissão e dispersão ⁸³. A espectroscopia de absorção molecular, também denominada por espectroscopia eletrônica, é uma técnica baseada na absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-700nm), por moléculas, átomos ou iões presentes numa amostra em estudo. O espectro eletromagnético (Figura 14) é muito vasto, existindo vários tipos de radiação eletromagnética que diferem entre si no comprimento de onda e frequência ⁸⁴. A radiação UV-Vis corresponde apenas a uma pequena parte do espectro eletromagnético e é constituída pela zona do visível, percecionada pelo olho humano como um conjunto de cores com comprimentos de onda distintos, e pela zona do UV, que se encontra dividida em três regiões principais: UV-A, UV-B e UV-C ⁸².

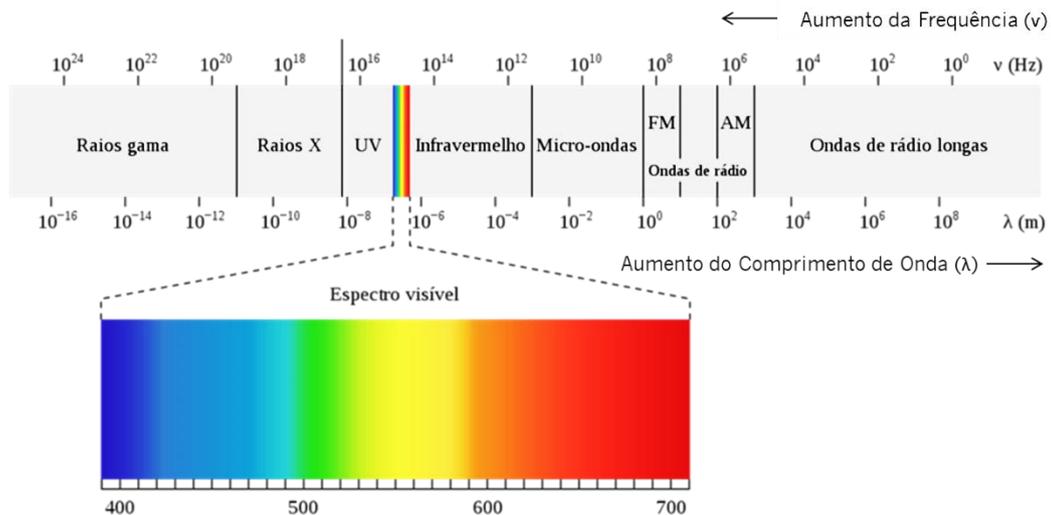


Figura 14 – Espectro eletromagnético com destaque na zona do visível. Fonte: Almeida (2016) ⁸⁴.

Esta técnica recorre a uma fonte de radiação contínua, geralmente uma lâmpada com filamento de tungstênio para a região do visível (320 a 2400 nm) e a uma lâmpada de deutério para a região do ultravioleta (180 a 380 nm). O instrumento utilizado na espectroscopia UV-Vis é designado por espectrofotómetro, constituído por um monocromador capaz de dispersar a radiação policromática em bandas espectrais muito estreitas. Estas bandas são divididas em dois feixes iguais (espectrofotómetro de duplo feixe), através de um divisor de feixe, no qual um dos feixes passa pela célula (cuvette) contendo a solução da amostra em estudo e o outro passa pela célula contendo apenas o solvente em que foi preparada a solução (referência), tal como representado na Figura 15. Posteriormente, o feixe transmitido por cada célula chega ao detetor onde a intensidade da radiação incidente é convertida num sinal elétrico, originando assim o espectro UV-Vis ^{82,85}. Desta forma, através da técnica de espectrofotometria é possível quantificar diferentes substâncias com base no espectro correspondente, uma vez que a quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração da substância ⁸⁵.

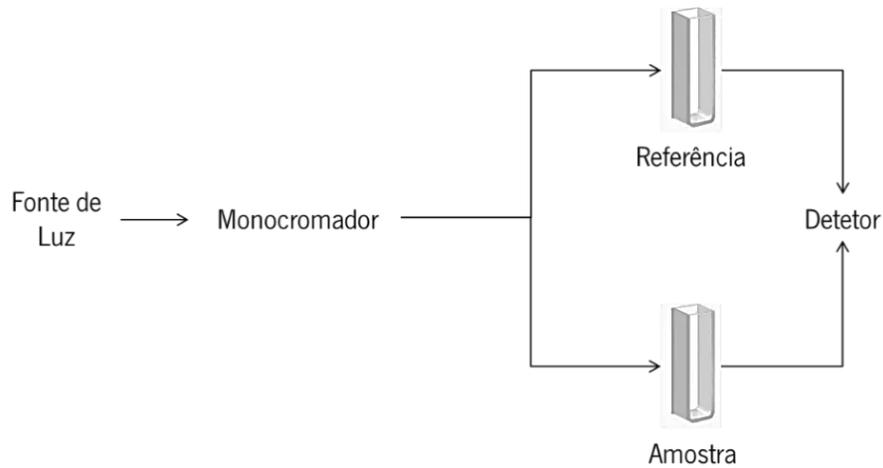


Figura 15 – Esquema representativo de um espectrofotômetro de duplo feixe. Adaptado de Soares (2017) ⁸⁵.

A quantidade de radiação absorvida, quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente, pode ser obtida recorrendo à Lei de Lambert-Beer (Equação 1). Segundo esta lei, a absorbância da radiação é diretamente proporcional à concentração de um composto, para um determinado comprimento de onda ⁸⁶. A Lei de Lambert-Beer é válida apenas para soluções diluídas, geralmente para concentrações inferiores a 10^{-3} M, e só pode ser aplicada quando dispomos de amostras que apresentam apenas uma espécie de absorvente. Na presença de mais do que uma espécie absorvente, a absorbância é o somatório dos compostos absorventes ^{85,87}.

$$A = \frac{I_0}{I} = \epsilon b C \quad (\text{Equação 1})$$

Onde A é a absorbância, I_0 e I correspondem à intensidade da radiação incidente e à intensidade da radiação transmitida respetivamente, ϵ é a absorvidade molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), b o percurso ótico (largura da célula) (usualmente 1 cm) e C a concentração da solução ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ⁸⁷.

- **Método para a quantificação de grupos amina (*Acid Orange*)**

Os corantes são substâncias naturais ou sintéticas, caracterizados pela sua capacidade de absorver radiação na zona do visível do espectro eletromagnético, razão pela qual apresentam cor. Podem ser utilizados para dar cor a uma variedade de materiais, como tecidos, papéis, curtumes, alimentos, etc., mantendo um grau de permanência razoável⁸⁷. A espectrofotometria UV-Vis é o método mais utilizado para a determinação da concentração de corantes.

O método do *Acid Orange*, desenvolvido internamente no CeNTI, é um método espectrofotométrico, cujo objetivo passa pela quantificação de grupos primários de amina, presentes em proteínas por exemplo, num substrato em estudo – a pele. O corante *Acid Orange (Orange III)* é um composto pertencente ao grupo dos azo-compostos, que se caracterizam por apresentarem na sua estrutura química o grupo azo (-N=N-) e o cromóforo (responsável pela cor do corante) associado à estrutura aromática contendo grupos funcionais como -OH e -SO₃H (auxocromo), tal como se observa na Figura 16^{86,88}.

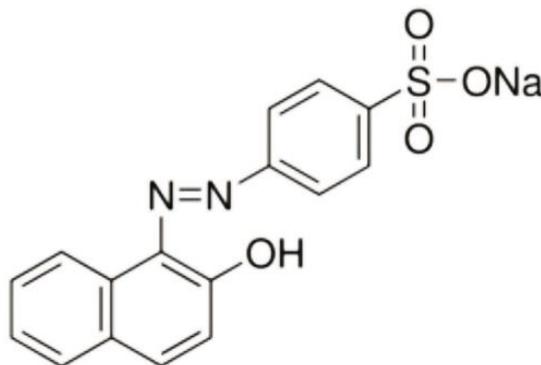


Figura 16 – Estrutura química do corante Acid Orange. Fonte: Rodrigues (2017)⁸⁹.

O procedimento deste método consiste em colocar a amostra em contacto com a solução de corante, sendo que, na presença de grupos amina, o corante irá migrar para a amostra. Assim, quanto maior for a concentração de grupos amina presentes na amostra, mais corante migrará da solução. Através da medição da absorbância da solução de corante remanescente, é possível estimar e comparar a quantidade de grupos amina entre diferentes amostras⁸².

3.7 Perfilometria

A técnica de perfilometria é uma técnica de análise superficial que permite medir o perfil de uma superfície e obter informações topográficas da mesma, como a sua morfologia, rugosidade e altura ⁹⁰. Esta técnica compreende dois tipos principais de perfilómetros: de contacto e de não contacto. Na perfilometria de contacto a superfície da amostra é detetada através de uma ponta (agulha) que, em contacto com a amostra, move-se verticalmente com uma determinada distância e força de contacto (Figura 17). Durante o varrimento da amostra, as alterações da altura da ponta são registadas criando assim um perfil de linhas da superfície.

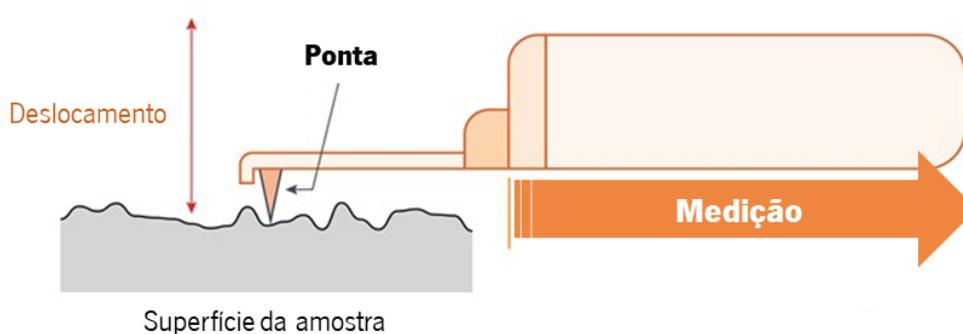


Figura 17 – Representação esquemática do funcionamento de um perfilómetro de contacto. Adaptado de GD&T Basics (2021) ⁹¹.

Embora este seja um método relativamente simples, existe a possibilidade de danificação da amostra ou contaminação da ponta em algumas análises como consequência do contacto com a superfície ⁹²⁻⁹⁴. Contrariamente à perfilometria de contacto, a perfilometria de não contacto ou ótica, é uma técnica desenvolvida recentemente no qual uma fonte de luz é utilizada para digitalizar a superfície de uma amostra, onde o feixe de luz difratado pela rugosidade da superfície é direcionado para um espelho. Este tipo de análise dá origem a um plano de superfície 3D em vez de simples perfis de linhas, tornando-se assim possível avaliar e registar superfícies de baixa rugosidade. No entanto, por vezes torna-se necessário modificar a superfície da amostra para obter uma boa reflexão, caso a superfície da mesma não seja capaz de refletir o feixe de luz ^{75,94}. A escolha do perfilómetro adequado para cada análise deve ser feita tendo em conta a superfície da amostra a analisar, os parâmetros que se pretende obter e a precisão de medição necessária ⁹¹.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo encontram-se detalhadamente descritos todos os materiais selecionados e metodologias realizadas para a deteção de defeitos em vários substratos. Os substratos utilizados foram amostras de pele *wet-blue* (WB), fornecidas pela empresa A, e filmes poliméricos de PU, sendo apresentado para ambos toda a sua preparação e caracterização.

4.1 Pele natural

4.1.1 Enchimento da pele

Na primeira fase foram selecionadas amostras de pele após o processo de curtimenta com sais de crómio (obtenção de WB), sem qualquer tipo de recurtume/enchimento aplicado na empresa A. Depois da seleção de amostras de interesse para cada ensaio, como adaptação ao método do recurtume efetuado na indústria de curtumes (pela empresa A), e de modo a minimizar possíveis defeitos existentes na pele, foi realizado o enchimento das amostras de pele. É sabido que o enchimento das peles realizado na fase de recurtume tem o objetivo de aumentar o aproveitamento da pele, uma vez que defeitos como rasgões e poros ficam devidamente preenchidos e possivelmente impercetíveis. De forma a preparar a pele para o enchimento, e para melhorar a sua hidrofiliidade e posterior afinidade para os produtos de enchimento, foi efetuado um processo inicial de molho e remolho, em que as amostras foram colocadas em contacto com uma solução aquosa composta por ácidos, tensoativos e agentes molhantes, durante 18h no total, num banho termostático da marca *Grant* (OLS200). Após esta etapa, a pele encontra-se apta para o processo adaptado de enchimento, no qual os substratos em estudo foram imersos numa solução aquosa contendo uma fração proteica (FP), considerada aqui como o agente de enchimento, tendo este sido efetuado num banho termostático a uma temperatura de 45 °C, durante 5h. Numa segunda fase foram selecionadas amostras de pele submetidas ao processo de recurtume/enchimento realizado pela empresa A, de forma a avaliar a eficácia do processo adaptado de enchimento, desenvolvido no CeNTI. Ao longo do trabalho, foram utilizadas amostras de pele controlo, isto é, no seu estado de curtume e apenas submetidas aos processos de molho e remolho, no qual nenhum agente de enchimento foi adicionado, para fins de comparação.

4.1.2 Caracterização de amostras de pele

As amostras de pele selecionadas foram caracterizadas tendo em conta os defeitos superficiais e de forma a avaliar a eficácia do enchimento, realizado neste trabalho por outros métodos, caracterizando assim defeitos mais profundos.

a) Avaliação dos defeitos superficiais

- **Termografia de Infravermelho**

A presença de defeitos numa amostra de pele pode influenciar a temperatura da mesma, uma vez que estes defeitos se caracterizam por apresentarem diferentes espessuras ou estruturas fibrosas e, conseqüentemente, diferentes variações de temperatura em relação à restante amostra. Assim, a técnica de termografia de IV permitiu acompanhar, em tempo real, as variações de temperatura ocorridas à superfície das amostras de pele, após a sua exposição a uma fonte de calor e, posteriormente, após o seu arrefecimento. Tendo em conta o objetivo pretendido, foram selecionadas amostras que apresentassem defeitos superficiais como poros e rasgões. Neste estudo, as amostras foram sujeitas a duas fontes de calor distintas, tendo sido utilizada para monitorização de ambos os estudos uma câmara térmica da marca *FLIR* com uma precisão de medição de $\pm 1,0$ °C. Inicialmente, as amostras em estudo foram irradiadas por uma fonte IV de 1000 watts, da marca *Osram* e de altura regulável (mantidas a uma distância de 80 cm das amostras), tendo-se utilizado como suporte das amostras uma placa de poliestireno, de forma a maximizar as trocas de calor entre a lâmpada de IV e as amostras, tal como ilustrado na Figura 18A. Tendo em conta os resultados obtidos com as lâmpadas IV, e tal como explicado na secção 5.1.1 a) (Discussão de resultados), optou-se por utilizar uma placa de aquecimento convencional como fonte de calor alternativa. Para tal, cada amostra a analisar foi colada numa caixa de Petri (vidro borossilicato), com adesivo de dupla face, de modo a garantir a estabilidade da posição da amostra e conseqüentemente evitar perdas de calor, ao longo do tempo de análise (Figura 18B). Para ambas as fontes, as amostras de pele foram sujeitas a um aquecimento durante um certo período de tempo, até as amostras atingirem aproximadamente valores de temperatura entre os 55 °C e os 80 °C, consoante a resolução da câmara térmica ao longo do ensaio, tendo-se posteriormente desligado a fonte de calor de modo a monitorizar-se também o processo de arrefecimento, até próximo da temperatura

ambiente. Os ensaios de termografia foram realizados em amostras controlo e com enchimento, assim como ensaios com amostras sem tratamento ou após serem sujeitas a um congelamento. Os dados adquiridos em tempo real, através da gravação de um vídeo, foram analisados com o *software FLIR Tools*. Todos os ensaios foram realizados no mesmo local, sob condições controladas de humidade e temperatura, aproximadamente 50,6 % e 21,5 °C respetivamente.

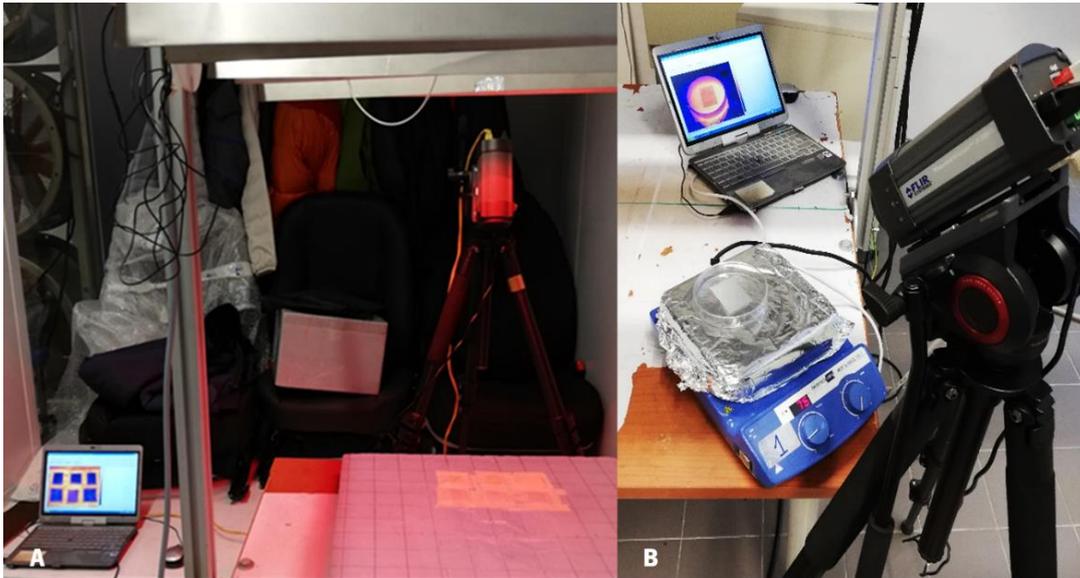


Figura 18 – Ilustração da montagem do ensaio por termografia com diferentes fontes de calor: Lâmpadas de IV (A) e Placa de aquecimento (B).

- **Método Colorimétrico**

O método colorimétrico foi utilizado neste estudo com o intuito de detetar áreas defeituosas numa amostra de pele, através da análise das diferenças de cor da mesma. Este método permite destacar os defeitos existentes numa amostra de pele, uma vez que estes apresentam tonalidades diferentes da restante amostra. Para a execução deste método foi utilizado o programa *Image Color Summarizer* que permitiu, através de vários *clusters*, agrupar as cores representativas numa imagem. Inicialmente foi adicionada uma foto da amostra em estudo no programa ⁶⁷, no qual foi definido um número ideal de 5 *clusters* para todos os ensaios realizados, tal como apresentado na Figura 19. De seguida, e tendo em conta os *clusters* obtidos, verificou-se qual destes se aproximava mais da imagem real. A percentagem de defeitos considerada para cada amostra foi obtida através do número de pixéis correspondentes ao *cluster* selecionado. Tendo em conta o objetivo pretendido, foram selecionadas amostras que

apresentassem defeitos superficiais destacáveis, como poros e rasgões. Na Figura 19 encontra-se exemplificado o processo de obtenção da percentagem de defeitos numa amostra, tendo em conta a análise dos *clusters* obtidos e seleção do mais próximo da imagem real, após a adição de uma fotografia da mesma ao programa.

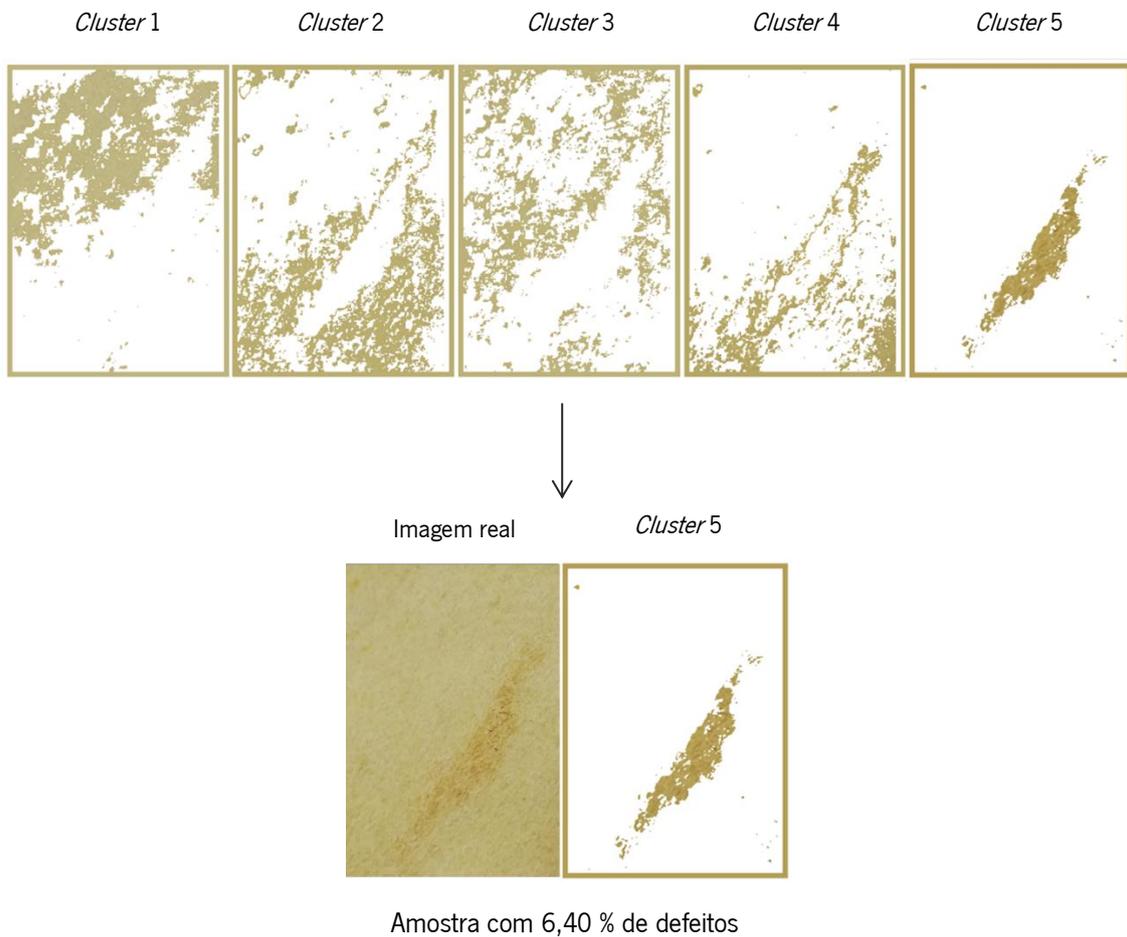


Figura 19 – Exemplo de *clusters* obtidos no programa *Image Color Summarizer* e respetiva percentagem de defeitos após a adição de uma imagem de uma amostra de pele.

b) Validação do enchimento

- **Espetroscopia UV-Visível**

Após a etapa de enchimento com a FP selecionada, a quantidade de grupos amina presente nas amostras de pele, característicos dessa mesma fração, foi determinada comparativamente entre amostras, através do método espectrofotométrico *Acid Orange*, no qual se utiliza o corante *Acid Orange (Orange III)*. Este método consiste em colocar uma amostra de pele em contacto com a solução de corante, sendo que quando na presença de grupos amina, o corante irá migrar da solução para a superfície da pele. Assim, quanto maior for a concentração de grupos amina presentes na amostra em análise, mais corante migrará para a mesma. A quantidade de grupos amina é posteriormente obtida de forma qualitativa e indireta, através da medição da absorbância da solução remanescente de corante.

Para cada amostra de pele foram preparadas réplicas semelhantes entre si, tendo-se considerado amostras com 0 e 1 ciclo de lavagem. A realização de 1 ciclo de lavagem teve como objetivo a remoção de resíduos provenientes dos produtos utilizados no remolho, bem como a remoção de FP que não se ligou eficazmente ao substrato durante o processo de enchimento, podendo assim induzir em erros nas leituras realizadas. As lavagens dos substratos foram realizadas a 40 °C com um detergente não fosfatado, durante 1h e 30 min, numa máquina de lavar convencional.

A solução com o corante *Acid Orange* de concentração 0,14 g/L foi preparada em água destilada, sendo as amostras, de seguida, submersas nesta solução. Por se tratar de um método desenvolvido internamente no CeNTI, inicialmente considerou-se uma razão de 1:40, isto é, 1 g de substrato para 40 mL de solução *Acid Orange*. No entanto, e tendo em conta os resultados obtidos (secção 5.1.2 (a)), optou-se por uma razão de 1 g de substrato para 20 mL de solução (1:20) para todos os ensaios posteriores. De seguida, as amostras foram colocadas num banho termostático (OLS 200, Grant) a 25 °C, durante 1 h e 30 min, juntamente com uma amostra contendo apenas a solução de *Acid Orange* (controlo da análise). Após este período de tempo, as absorbâncias das soluções foram lidas no espectrofotómetro *Perkin Elmer Lambda 35* de duplo feixe (Figura 20), no comprimento de onda 484 nm, tendo-se utilizado água destilada para a linha de base. No final, foi calculada a média e desvio padrão da absorbância para cada amostra.



Figura 20 – Espectrofotômetro UV-Vis *Perkin Elmer* Lambda 35 de duplo feixe utilizado.

- **Microscopia Eletrônica de Varrimento**

A fim de avaliar a influência do enchimento no tamanho e distribuição de poros característicos da pele, recorreu-se à técnica de microscopia eletrônica de varrimento. Os ensaios foram realizados numa entidade externa - Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM) - através de um MEV de ultraelevada resolução com fonte de emissão de campo, trabalhando em baixo vácuo. Este equipamento dispõe de um sistema integrado de microanálise por raios-X (EDX) e análise de padrões de difração de elétrons retrodifundidos (EBSD, do inglês *Electron Backscatter Diffraction*), permitindo a análise de amostras condutoras, semicondutoras e não condutoras, incluindo qualquer tipo de polímero, metal e/ou cerâmico, material orgânico⁹⁶. Uma vez que as amostras de pele não são materiais condutores foi necessário aplicar uma fina camada de ouro à superfície, previamente à análise pelo MEV.

- **Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)**

Com o objetivo de avaliar a eficácia do enchimento da pele com a proteína selecionada, recorreu-se a uma adaptação do método termoporosimétrico com recurso à técnica de DSC, baseado no estudo de Landry (2005) ⁹⁵. Este método baseia-se na relação termodinâmica entre o tamanho dos poros e a temperatura de fusão de um líquido, geralmente água, confinado nos mesmos. A técnica de DSC foi utilizada para monitorizar a temperatura de fusão desse líquido (água) e, com posterior relação à eficácia do enchimento através da quantidade de água presente nos poros existentes na pele. Assim, assumiu-se que uma amostra de pele que contenha um agente de enchimento, capaz de preencher os poros, adsorva uma menor quantidade de água, e consequentemente, obtenha um menor valor de entalpia de fusão da mesma após o aumento da temperatura, contrariamente a uma amostra controlo (sem agente e processo de enchimento).

Para tal, amostras de pele com pesos compreendidos entre 2 e 4 mg foram rigorosamente pesadas numa balança microanalítica, sendo de seguida colocadas em água durante aproximadamente 16h. Após este período de tempo, as amostras foram novamente pesadas e posteriormente colocadas em cadinhos cilíndricos de alumínio com capacidade de 50 μ L, selados com uma tampa (não furada) do mesmo material. Os cadinhos contendo as amostras foram posteriormente colocados no forno do DSC para análise, a qual foi realizada sob uma atmosfera de Argon com fluxo de 25 mL/min. O programa dividiu-se em duas etapas: 1^a – etapa isotérmica a -20 °C durante 15 min; 2^a – aquecimento de -20 °C a 10 °C, a uma velocidade de 1 °C/minuto. Os ensaios foram realizados numa entidade externa – Laboratório de Eletrólitos Poliméricos do Departamento de Química da Universidade do Minho – através do equipamento *Mettler-Toledo* DSC 821 com um *Intracooler* (LabPlant RP60), e a análise dos dados obtidos foi realizada através do software *Mettler Toledo STARe* (2020), com o qual se obteve os valores de entalpia de fusão da água ($\Delta H_{\text{água}}$) e os valores da temperatura *onset* de fusão da água (T_{ON}) adsorvida nos poros.

4.2 Filmes de PU

4.2.1 Sínteses de PU

A metodologia adotada para a obtenção de PUs foi baseada no estudo de Shamsi *et al.* (2008), no qual PUs foram sintetizados e avaliados quanto às suas propriedades térmicas, químicas, mecânicas e físicas, e no estudo de Xu (2016), onde foram avaliadas as propriedades de *self-healing* de PUs quando conjugado com o seu efeito de memória de forma^{57,97}. Desta forma, realizaram-se três sínteses distintas de PU no presente trabalho. Baseado no estudo de Shamsi *et al.* (2008) foram realizadas duas sínteses à base de segmentos rígidos como um isocianato (0,034 mol) e um extensor de cadeia (0,0286 mol), de segmentos macios como o poliol 1 (0,00051 mol), o poliol 2 (0,00119 mol) e o diol 1 (0,0040 mol), e ainda à base do catalisador 1 ($1,12 \times 10^{-4}$ mol) e do solvente 1 (0,422 mol). Cada uma das sínteses difere entre si tendo em conta a utilização de agentes de funcionalização do PU, sendo que a síntese 1, da qual resultou o PU1, não continha nenhum agente de *self-healing* e a síntese 2, da qual resultou o PU2, continha o agente de *self-healing* 1 (2 %) e o agente de *self-healing* 2 (2 %). Para tal, o poliol 1, o poliol 2, o diol 1, o catalisador 1 e o extensor de cadeia foram dissolvidos no solvente 1, sob agitação, num balão de fundo redondo de três bocas, equipado com um condensador. A mistura foi aquecida em refluxo até aos 90 °C, adicionando-se de seguida o isocianato à mistura. Considerou-se a partir desse momento o início da reação, tendo esta uma duração de 5h. Após este período de tempo, a mistura foi arrefecida até aos 45 °C para adicionar um neutralizador, para promover a neutralização dos grupos ácidos presentes no poliol 2 (adicionado para facilitar a dispersão), reagindo durante 30 min sob agitação. De seguida, a mistura foi novamente aquecida até aos 90 °C para proceder à adição dos agentes de *self-healing* 1 e 2 à síntese 2, com reação de 1h. Na Figura 21A encontra-se representada a instalação experimental utilizada para a obtenção do PU1 e PU2.

A síntese 3 de PU, do qual resultou o PU3, foi realizada por adaptação do estudo de Xu (2016), através do segmento rígido diisocianato (0,042 mol), do segmento macio diol 2 (0,02 mol), do catalisador 1 ($1,43 \times 10^{-4}$ mol) e do solvente 2 (0,622 mol). Primeiramente, um gobelé contendo o diol 2 foi colocado numa estufa ventilada a 110 °C durante 2h, para promover a fusão do mesmo e remover possíveis resíduos de humidade. Uma vez no estado líquido, este foi arrefecido a 70 °C, em banho de óleo e sob agitação, adicionando-se, em seguida, o diisocianato e o catalisador 1. Posteriormente, o solvente 2 foi adicionado à solução, sob agitação, no momento em que esta adquiriu o aspeto de um gel, tendo sido arrefecida à temperatura ambiente. Por fim, uma mistura contendo o solvente 1 e o agente de *self-healing*

3 (2 %) foi imediatamente adicionada à solução, permanecendo em agitação durante 15 min. Após este período de tempo, o PU foi depositado nos substratos para a obtenção de filmes. Na Figura 21B encontra-se representada a instalação experimental utilizada para a obtenção do PU3.

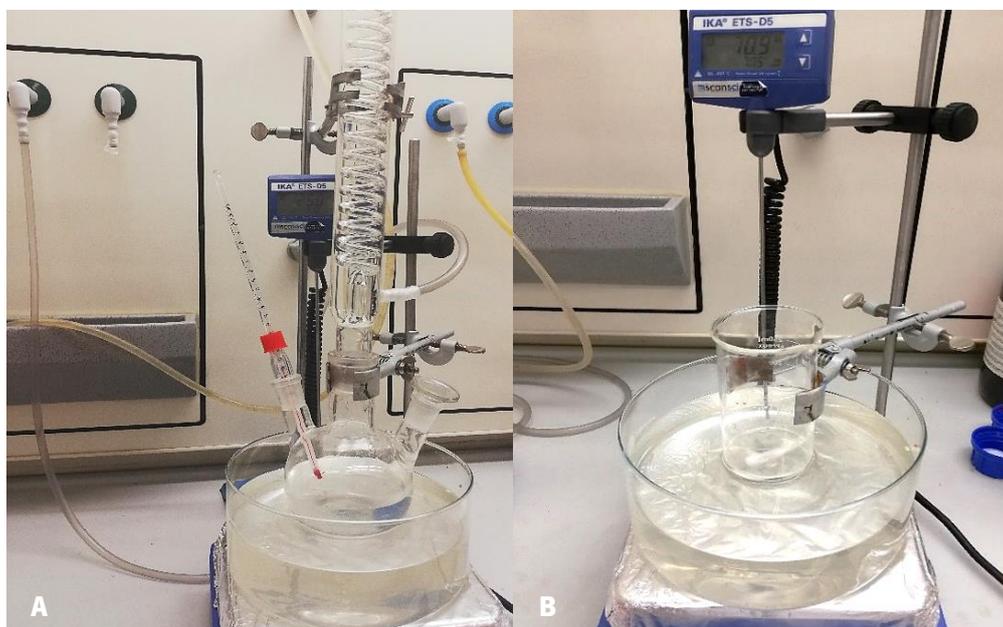


Figura 21 – Instalação experimental utilizada para a realização das sínteses de PU 1 e 2 (A) e da síntese de PU 3 (B).

4.2.2 Deposição dos PUs

Os produtos resultantes das sínteses de PU descritas anteriormente foram aplicados em vários substratos base – Politereftalato de etileno (PET), placas de Policarbonato (PC), formas de silicone e caixa de Petri (vidro borossilicato). A escolha dos substratos teve por base a intenção de se obter filmes com diferentes espessuras, tendo-se, assim, utilizado PET para a obtenção de filmes finos, placas de PC para a obtenção de filmes com maior espessura que em PET e as formas de silicone/caixa de Petri, que permitem a aplicação do produto da síntese em maior quantidade, para a obtenção de filmes de maior espessura ainda. A deposição dos filmes de PU em PET e algumas placas de PC foi realizada através do método de *doctor blade*, recorrendo a um aplicador de filme (Figura 22A) para proceder ao espalhamento uniforme dos PUs, tal como demonstrado na Figura 22B. Devido à sua simplicidade e rápida aplicação, este método é frequentemente utilizado na criação de filmes em substratos planos, rígidos ou flexíveis⁹⁸. A espessura do filme foi controlada pela altura das extremidades do aplicador de filme utilizado, tendo

sido obtidos filmes com 300 μm de espessura antes de curar/secar. Por outro lado, com objetivo de serem obtidos filmes poliméricos com espessuras diferentes daquelas obtidas com espessura controlada, uma quantidade considerável de PU sintetizado foi aplicada diretamente nos restantes substratos (placas de PC, formas de silicone e caixa de Petri) com uma pipeta de Pasteur, de forma a criar filmes de maior espessura. Após a deposição dos PUs nos diferentes substratos, estes foram curados numa estufa ventilada (*Binder*), durante um determinado período de tempo (entre 2 a 4 dias), a uma temperatura de 60 °C para o PU1 e PU2, e a 50 °C para o PU3. O tempo de cura dos filmes poliméricos varia tendo em conta o tipo de substrato utilizado e, conseqüentemente, a espessura do filme no mesmo. Por exemplo, filmes poliméricos aplicados em placas com espessura não controlada e nas formas de silicone/caixa de Petri apresentam tempos de cura superiores comparativamente a filmes aplicados em filmes, uma vez que estas apresentam uma maior quantidade de PU. Depois de curados, os filmes encontram-se em condições para serem caracterizados.

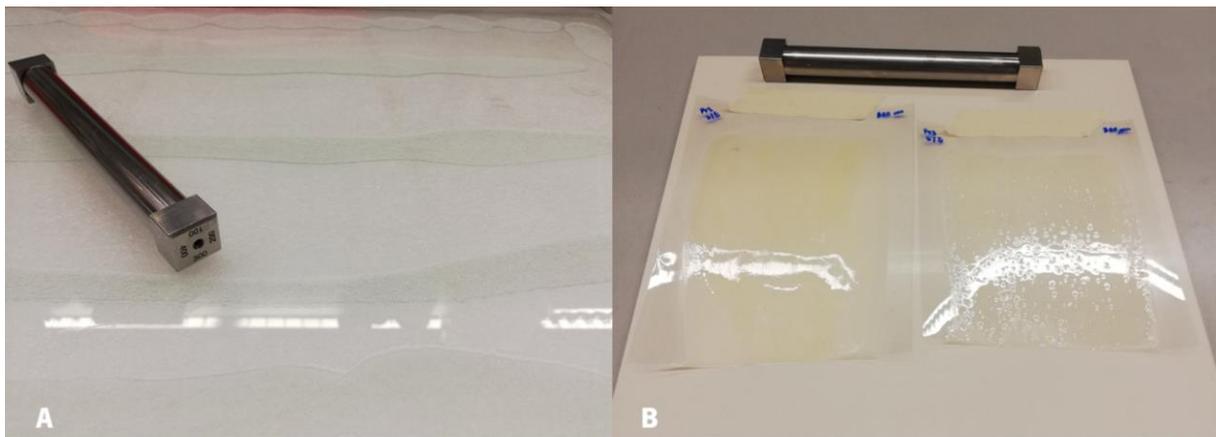


Figura 22 – Aplicador de filme com diferentes espessuras de filme padrão (100-400 μm) utilizado antes da secagem dos PUs (A) e filmes de PU aplicados em PET (B).

Na Figura 23 encontra-se resumida a aplicação dos três PUs sintetizados nos vários substratos utilizados, tendo em conta a espessura de filme pretendida.

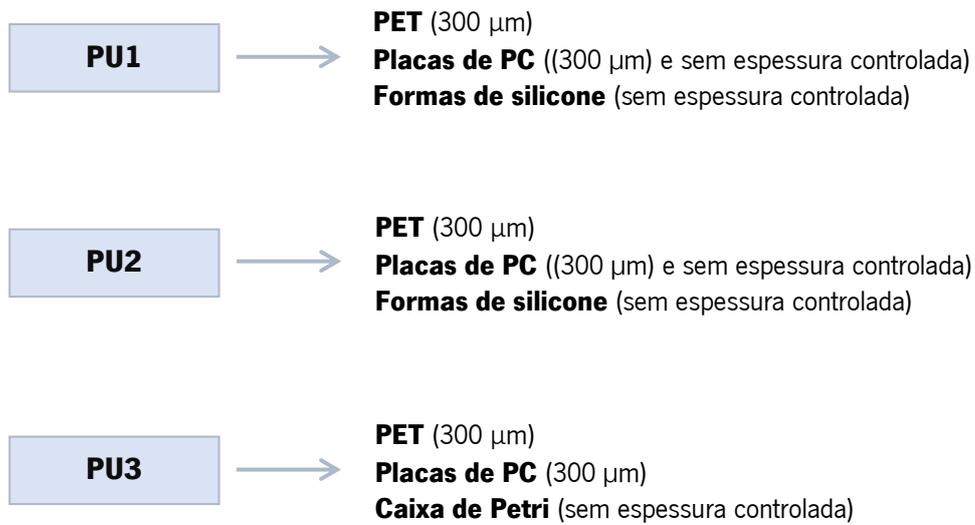


Figura 23 – Esquema geral de aplicação dos diferentes PUs sintetizados nos diversos substratos utilizados.

4.2.3 Caracterização dos filmes de PU

A caracterização dos filmes de PU foi realizada através das técnicas de microscopia ótica e perfilometria, tendo sido efetuada a mesma preparação de amostras para ambas. Uma vez terminado o processo de cura, foram selecionadas diferentes zonas de análise nos diversos substratos revestidos. Após a identificação dessas zonas foram introduzidos cortes/defeitos nas mesmas através de dois processos distintos. Inicialmente, recorreu-se ao uso de um bisturi, com o qual eram feitos cortes manuais que poderiam ser diferentes entre si, tendo em conta a posição e força aplicada durante a realização do corte. No entanto, de forma a obter cortes equiparáveis para as diferentes análises, em relação a aspeto visual e força aplicada no substrato, foi utilizado um instrumento de corte controlado (Figura 24). As amostras com os cortes, foram posteriormente avaliadas e caracterizadas por cada técnica, aos 0 dias (antes do estímulo térmico). De seguida, o substrato em análise foi colocado numa estufa ventilada a 60 °C para o PU1 e o PU2, e a 80 °C para o PU3, durante um período de tempo estipulado, sendo feitas, a partir desse momento, medições em termos de espessura e profundidade (altura) de corte, em três zonas distintas do mesmo, nos diferentes tempos considerados. Os tempos de análise considerados para os três PUs foram avaliados diariamente, tendo estes sido aumentados sempre que necessário, ou seja, sempre que não se verificasse regeneração significativa do corte. Para o PU1 e PU2 realizaram-se, inicialmente, ensaios preliminares onde foram realizadas apenas medições de

espessura de corte aos 0 dias e após 1 dia do início do estímulo térmico, através da técnica de microscopia ótica. De seguida, foi realizado um primeiro ensaio no qual as medições de profundidade e espessura de corte, através das técnicas de perfilometria e microscopia ótica, respetivamente, foram realizadas aos 0 dias e após 2 e 4 dias do início do estímulo térmico. Por fim, foi realizado um último ensaio com estes PUs, no qual foram realizadas medições de profundidade e espessura de corte aos 0 dias e após 5, 10, 15 e 20 dias o estímulo térmico. Por outro lado, para o PU3, em ambos os ensaios realizados, as medições de profundidade e espessura de corte foram realizadas aos 0 dias e 1 dia após o estímulo térmico.

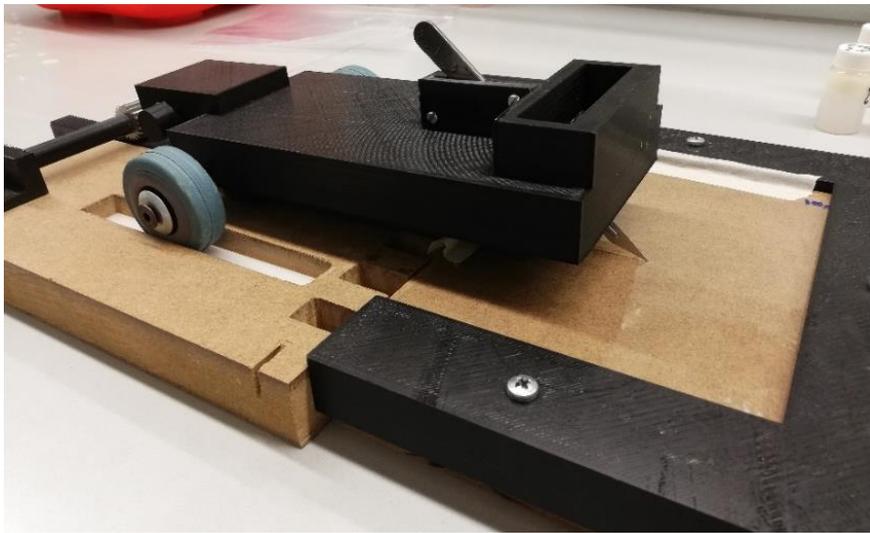


Figura 24 – Instrumento de corte controlado utilizado na aplicação dos cortes/defeitos nos filmes de PU.

- **Microscopia ótica**

A técnica de microscopia ótica permitiu acompanhar o processo de regeneração dos filmes PU ao longo do tempo, através de uma análise superficial dos mesmos. As medições de espessura de corte foram realizadas em três zonas distintas do mesmo, nos diferentes tempos considerados, com o *software Leica Applications* e o equipamento utilizado foi um microscópio ótico de luz transmitida *Leica* (DM 2500 M), com a objetiva de ampliação 10x e ocular de ampliação 10x, totalizando uma ampliação de 100x (Figura 25A). Na Figura 25B encontra-se exemplificado o processo de medição de espessura de um corte efetuado num filme de PU, no qual a medição de espessura a vermelho foi manualmente introduzida tendo em conta a espessura a considerar.

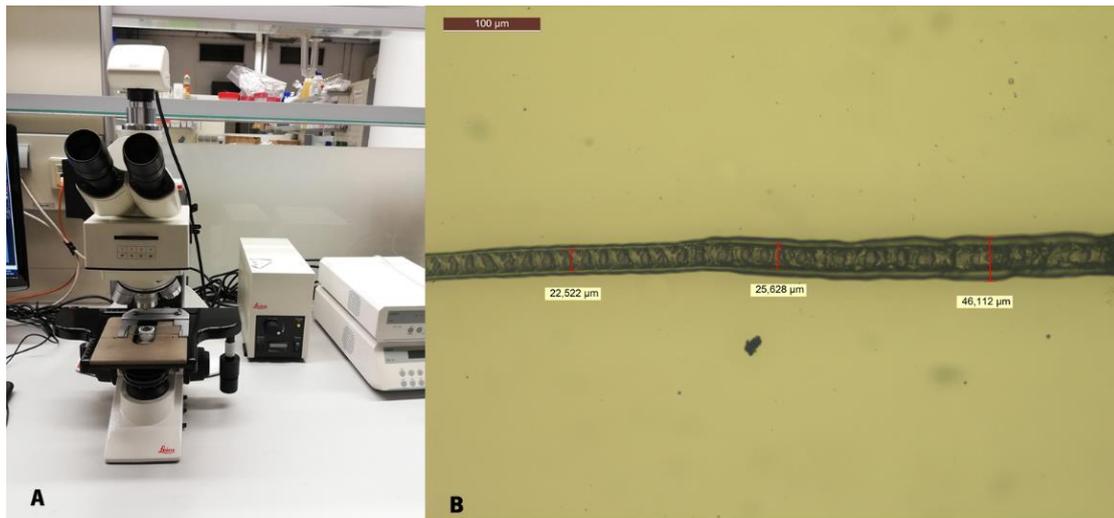


Figura 25 – Microscópio Ótico Leica (DM 2500 M) utilizado na caracterização superficial dos filmes de PU (A) e exemplo de medição da espessura de corte, realizada no *software Leica Applications*, de ampliação total 100x (B).

- **Perfilometria**

Os ensaios de perfilometria permitiram acompanhar o processo de regeneração dos filmes de PU, através da análise da profundidade do corte ao longo do tempo, em três zonas distintas do mesmo. O equipamento utilizado nos ensaios foi o perfilômetro de contacto *KLA Tencor (D-100)* (Figura 26) equipado com uma ponta (agulha) de 2,5 µm, e os dados de cada amostra foram obtidos através do *software Alphastep Development Series*.

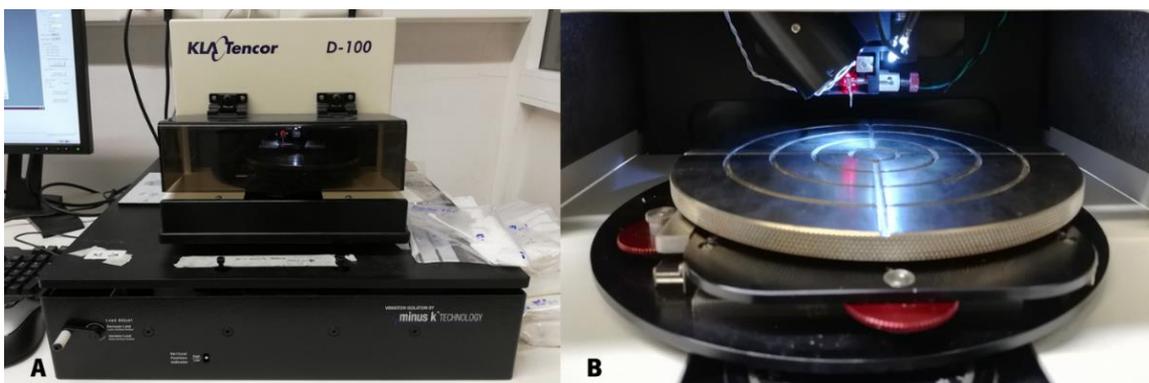


Figura 26 – Perfilômetro de contacto utilizado na caracterização dos filmes de PU.

5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo é apresentada uma discussão detalhada dos resultados obtidos referentes à caracterização dos substratos em estudo, a nível superficial e em profundidade, com o objetivo de avaliar a possível minimização de defeitos nos mesmos, através do desenvolvimento e validação de diferentes metodologias. Tendo em conta os dois substratos utilizados neste estudo, este capítulo encontra-se dividido em duas partes: Pele natural e Filmes de PU. Primeiramente, no caso da pele, serão apresentados os resultados relativos aos métodos de deteção dos defeitos superficiais, bem como à validação do enchimento da pele. Posteriormente, serão apresentados os resultados referentes à avaliação da regeneração dos filmes de PU.

5.1 Pele natural

5.1.1 Avaliação dos defeitos superficiais

a) Termografia de infravermelho

A técnica de termografia de IV foi utilizada neste estudo com a finalidade de avaliar de que forma a presença de defeitos numa amostra de pele pode influenciar a temperatura da mesma e, face a isso, avaliar a possibilidade de deteção de defeitos, como rasgões, através desta metodologia.

Inicialmente, foi realizado um ensaio preliminar com o objetivo de avaliar o comportamento das amostras de pele ao longo do tempo e enquanto sujeitas a uma fonte de calor (lâmpadas IV, mantidas a uma distância de 80 cm das amostras), em diferentes zonas numa só amostra, contendo tanto zonas com defeitos como zonas sem defeitos, e entre diferentes amostras. Para tal, três amostras de pele WB controlo foram selecionadas apresentando diferenças superficiais entre si – a amostra A não continha defeitos superficiais destacáveis e visíveis, a amostra B continha zonas porosas e a amostra C continha rasgões. As três amostras foram sujeitas, no mesmo período de tempo, a radiação IV das lâmpadas, tendo-se avaliado o período de aquecimento e posterior arrefecimento das mesmas (após interrupção da irradiação das lâmpadas), através da marcação de três pontos de interesse em zonas distintas das amostras, tal como exemplificado na Figura 27.

A seleção destes pontos teve por base a inclusão de zonas com e sem defeitos, numa mesma amostra, à exceção da amostra A, que serviu para efeitos de controlo do método. Assim, na Tabela 1 encontra-se explicado o ponto de cada amostra e a que zona corresponderá. Na Figura 27 são apresentadas as imagens reais das amostras em estudo e as respetivas imagens térmicas (amostra A – a, amostra B – b, amostra C – c), correspondentes ao pico máximo de temperatura obtido durante o ensaio.

Tabela 1 – Localização dos pontos de interesse selecionados para as amostras em estudo – Amostra A, Amostra B e Amostra C – relativamente ao seu posicionamento em zonas com e sem defeitos, e identificação do tipo de defeitos presentes nestes.

AMOSTRA	PONTO	DEFEITO
Amostra A	1	Sem defeito
	2	Sem defeito
	3	Sem defeito
Amostra B	1	Poros
	2	Poros
	3	Sem defeito
Amostra C	1	Sem defeito
	2	Sem defeito
	3	Rasgão

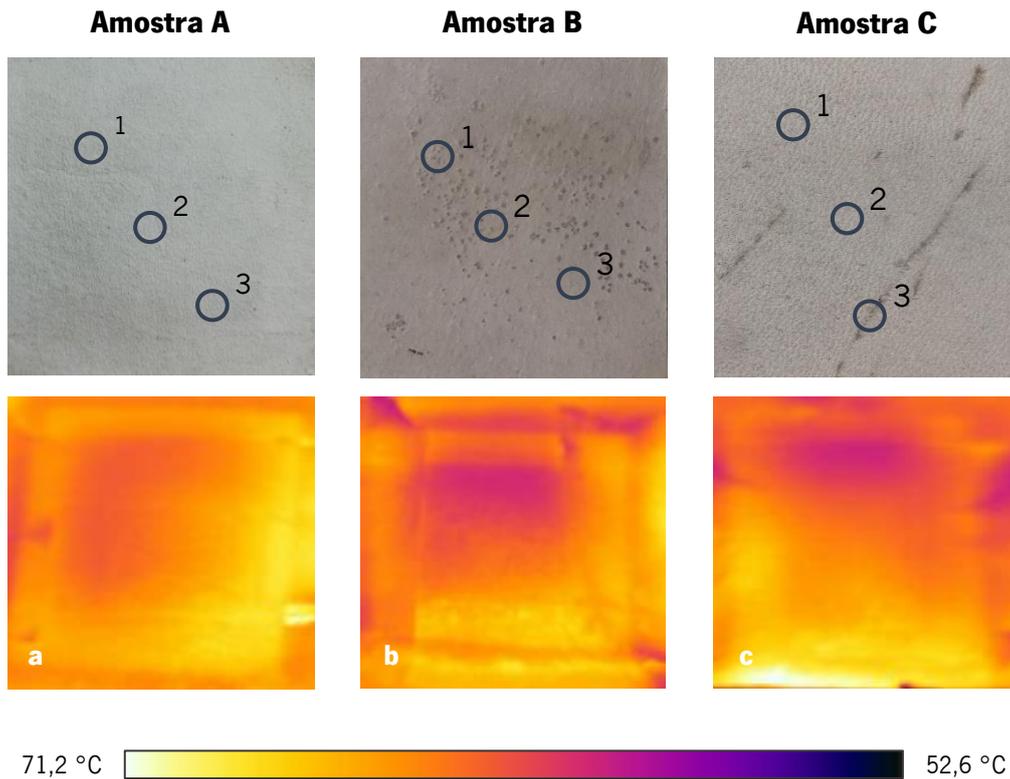


Figura 27 – Amostra A (sem defeitos), amostra B (com zonas porosas) e amostra C (com rasgão) e respectivas imagens térmicas – a, b e c, respetivamente – aos 80 min, enquanto sujeitas a uma fonte de radiação IV.

Na Figura 28 encontra-se representado o gráfico obtido para cada amostra, destacando-se em todos eles o período de aquecimento, ocorrido segundos após o início do ensaio e onde é possível observar a temperatura máxima atingida pelas amostras (65 °C, aproximadamente), bem como o período de arrefecimento iniciado no momento em que as lâmpadas foram desligadas, aos 80 min, visto ser aproximadamente o tempo necessário para atingir a temperatura máxima de estabilização entre todas as amostras.

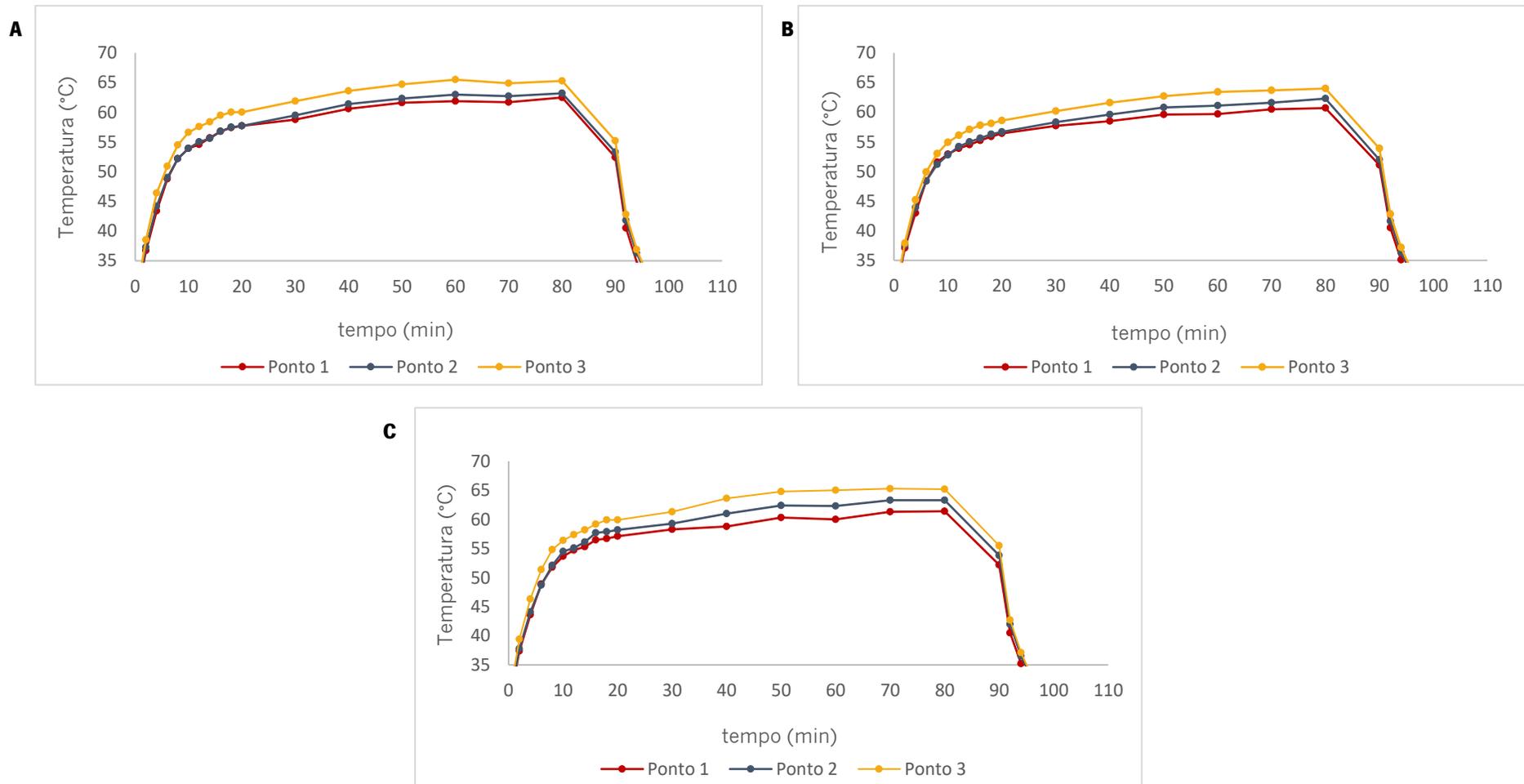


Figura 28 – Avaliação térmica da amostra A (sem defeitos), amostra B (com zonas porosas) e amostra C (com rasgão) (°C), ao longo do tempo (min), enquanto sujeitas a radiação IV através da monitorização de três pontos de interesse.

Através da análise dos gráficos da Figura 28 é possível verificar que não existem diferenças significativas entre as amostras A, B e C, apresentando perfis muito semelhantes entre si. As imagens térmicas apresentadas na Figura 27 e os gráficos obtidos para cada amostra, mostram que o aquecimento das amostras de pele não é uniforme, sendo que para todas elas o ponto 3 apresenta temperaturas ligeiramente superiores relativamente aos pontos 1 e 2. Esta diferença de temperatura pode ser devido não só à própria heterogeneidade da pele, por ser um produto natural com variabilidade intrínseca, bem como à posição das amostras relativamente à lâmpada IV, onde o ponto 3 das amostras se encontra ligeiramente mais próximo do centro da lâmpada, e por isso apresenta um aquecimento mais rápido, contrariamente ao ponto 1, o que justifica temperaturas mais baixas neste local (diferença de aproximadamente 3 °C). Assim, não é possível assumir que esta diferença esteja associada à presença de defeitos, uma vez que o ponto 3 se localiza num local de defeito apenas na amostra C (com rasgão), mas apresenta temperaturas igualmente superiores para as restantes amostras A e B. Para além disso, a difícil visualização dos defeitos nas imagens térmicas, nomeadamente na amostra B (com zonas porosas), foi um fator condicionante na análise da temperatura destes locais uma vez que os pontos selecionados poderiam não estar exatamente posicionados nas zonas pretendidas e selecionadas nas imagens reais.

Um segundo ensaio de termografia foi realizado com o objetivo de avaliar e comparar o comportamento das amostras de pele, nomeadamente entre zonas com e sem defeitos, após estas serem imersas em água e sujeitas a um posterior congelamento. Assumiu-se que uma zona de defeito apresente temperaturas mais baixas do que uma zona livre de defeitos, uma vez que uma maior quantidade de água/gelo ficaria retida na depressão causada pelo defeito. Para tal, e após o congelamento, as três amostras utilizadas no primeiro ensaio foram sujeitas, no mesmo período de tempo, a radiação IV, tendo-se avaliado o período de descongelamento, aquecimento e arrefecimento das mesmas através da marcação de três pontos em zonas distintas das amostras. Inicialmente, as amostras congeladas foram diretamente submetidas a radiação IV, tendo-se avaliado o período de descongelamento, aquecimento e posterior arrefecimento após as lâmpadas serem desligadas. No entanto, a rápida subida de temperatura das amostras impossibilitou a avaliação térmica nos locais de defeito uma vez que o seu descongelamento ocorreu rapidamente, sem possibilidade de correta monitorização. Desta forma, um segundo procedimento foi adotado, em que a monitorização com a câmara térmica foi feita primeiramente com as lâmpadas IV desligadas, tendo o descongelamento das amostras sido à temperatura ambiente. Após estabilização térmica a aproximadamente 15 °C e 120 min

de ensaio, as lâmpadas de IV foram ligadas e os momentos posteriores de aquecimento e arrefecimento das amostras (após interrupção das lâmpadas aos 260 min) foram avaliados. Os gráficos correspondentes a este ensaio encontram-se disponíveis na Figura 67 do Anexo A. Embora o descongelamento tenha ocorrido de forma gradual, contrariamente ao procedimento anterior realizado, não foi possível tirar conclusões, uma vez que não se verificaram diferenças significativas de temperatura entre zonas com defeitos e zonas sem defeitos em nenhuma das amostras.

Tendo em conta os resultados obtidos com as lâmpadas de IV foi possível constatar que estas não são uma fonte de calor viável para este tipo de amostras, essencialmente devido à impossibilidade de regular a intensidade da radiação emitida, o que faz com que o aquecimento ocorra rapidamente, impedindo uma monitorização gradual e precisa do aumento da temperatura e possíveis diferenças entre amostras. Aliado a este fator, também a posição das lâmpadas IV condicionou os ensaios visto que, uma aproximação das amostras causaria um aquecimento ainda mais rápido e possível danificação das mesmas, e um afastamento contribuía para eventuais perdas de calor para o ambiente circundante, resultando em ambos os cenários num aquecimento não uniforme das amostras. Para além disso, a avaliação térmica dos defeitos torna-se pouco fiável devido à difícil visualização dos mesmos nas imagens térmicas obtidas. Posto isto, optou-se por utilizar uma placa de aquecimento convencional como fonte de calor alternativa nos ensaios seguintes, uma vez que a mesma permite uma regulação da temperatura, e por isso uma melhor monitorização.

Para além de uma possível melhoria na monitorização da temperatura, o terceiro ensaio de termografia foi realizado também com o objetivo de avaliar de que forma o enchimento poderia influenciar a temperatura das amostras de pele, nomeadamente em zonas de defeito. Para tal, duas amostras de pele WB, provenientes de uma mesma amostra de pele de maior dimensão, foram selecionadas e diferenciadas – uma amostra controlo e uma amostra com enchimento – ambas apresentando defeitos iguais do tipo rasgão. Cada amostra foi, individualmente, sujeita a uma fonte de calor (placa de aquecimento), tendo-se avaliado em ambas o período de aquecimento e arrefecimento através da marcação de três pontos de interesse em zonas distintas das amostras, tal como exemplificado nas Figuras 29 e 30. Tal como no primeiro ensaio, a seleção destes pontos teve por base a inclusão de zonas com e sem defeitos, numa mesma amostra, sendo apresentado na Tabela 2 as zonas correspondentes a cada ponto selecionado, para ambas as amostras. Neste caso, as amostras em estudo apenas continham defeitos do tipo rasgão e nenhuma apresentava defeitos como poros, pelo que este tipo de defeito acabou por não ser considerado neste ensaio também devido à dificuldade em identificá-lo nas imagens térmicas, tal como mostrado em ensaios anteriores.

As imagens reais de ambas as amostras e as respetivas imagens térmicas, correspondentes ao pico máximo de temperatura atingido, são apresentadas na Figura 29 e 30.

Tabela 2 – Localização dos pontos de interesse selecionados para as amostras em estudo - Amostra controlo e Amostra com enchimento - relativamente ao seu posicionamento em zonas com e sem defeitos, e identificação do tipo de defeitos presentes nestes.

AMOSTRA	PONTO	DEFEITO
Amostra Controlo	1	Rasgão
	2	Rasgão
	3	Sem defeito
Amostra com enchimento	1	Sem defeito
	2	Rasgão
	3	Rasgão

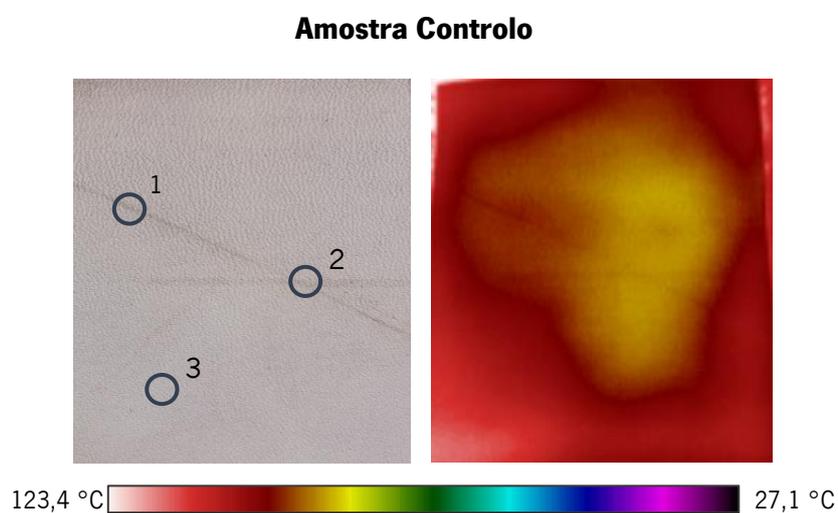


Figura 29 – Amostra controlo real e respetiva imagem térmica, obtida no pico máximo de temperatura atingida, enquanto sujeita à placa de aquecimento como fonte de calor.

Amostra com enchimento

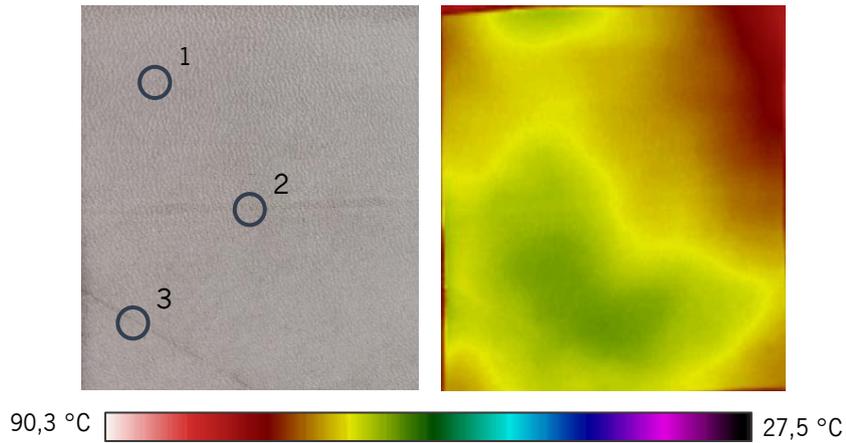


Figura 30 – Amostra com enchimento real e respetiva imagem térmica, obtida no pico máximo de temperatura atingida, enquanto sujeita à placa de aquecimento como fonte de calor.

Na Figura 31 e 32 encontram-se representados os gráficos obtidos para a amostra controlo e para a amostra com enchimento, respetivamente, quando sujeitas ao aquecimento por placa de aquecimento, utilizada aqui como fonte de calor.

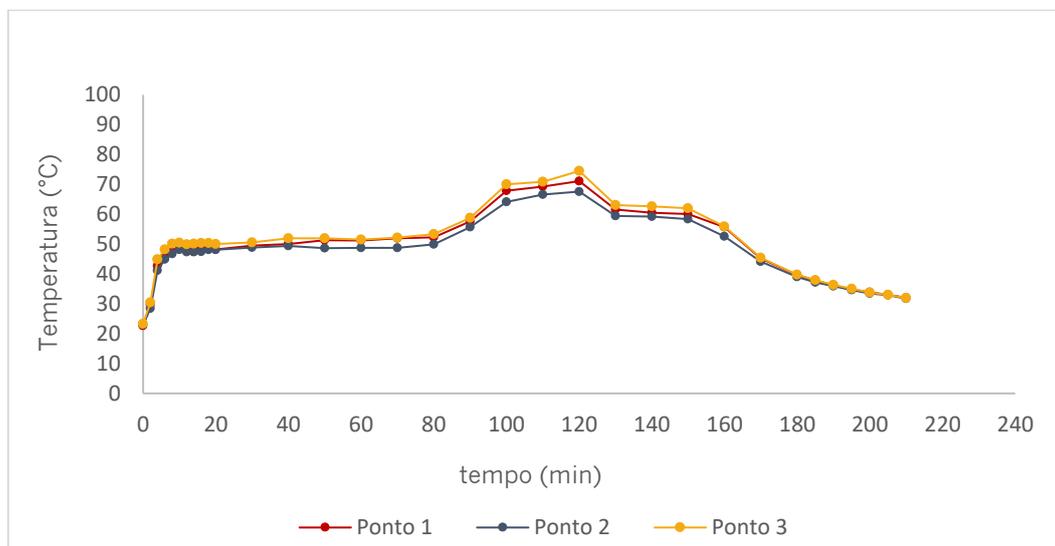


Figura 31 – Avaliação térmica da amostra controlo (°C), ao longo do tempo (min), quando sujeita ao aquecimento por placa de aquecimento, através da monitorização de três pontos de interesse na amostra (ponto 1 – defeito, ponto 2 – defeito, ponto 3 – sem defeito).

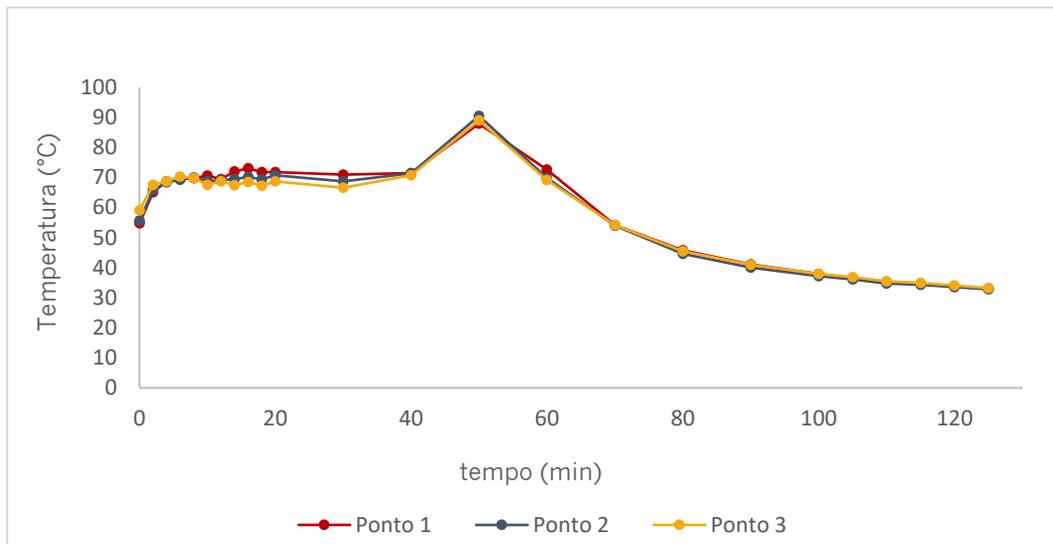


Figura 32 – Avaliação térmica da amostra com enchimento (°C), ao longo do tempo (min), quando sujeitas ao aquecimento por placa de aquecimento, através da monitorização de três pontos de interesse na amostra (ponto 1 – sem defeito, ponto 2 – defeito, ponto 3 – defeito).

Através do gráfico obtido na Figura 31 é possível observar que, para a amostra controlo, existem diferenças de temperatura, embora pouco significativas, entre zonas com defeitos (ponto 1 e ponto 2) e zonas sem defeitos (ponto 3). Por sua vez, e contrariamente ao observado anteriormente, o gráfico da Figura 32, que apresenta a análise térmica de uma amostra WB com enchimento com uma FP, mostra um processo de aquecimento e arrefecimento mais uniforme, não se verificando diferenças de temperatura entre os vários pontos da amostra, ao longo de todo o ensaio.

Desta forma, é possível concluir que a realização do processo de enchimento com uma proteína permitiu menores variações de temperatura ao longo da amostra, facto que poderá ser justificado pelo correto enchimento da amostra, com conseqüente uniformização da espessura da pele, como seria expectável. Para além disso, a realização do ensaio de termografia utilizando uma placa de aquecimento como fonte de calor mostrou ser uma opção mais viável para este tipo de amostras, uma vez que é possível monitorizar e ajustar a temperatura ao longo do ensaio e garantir um aquecimento mais lento e uniforme das amostras, contrariamente à utilização das lâmpadas IV. Desta forma, embora que necessários mais estudos com mais tipos de defeitos e tipologias de pele, a técnica aqui desenvolvida permitiu não só detetar os defeitos superficiais em amostras sem enchimento, como perceber a sua minimização após processos de enchimento.

b) Método Colorimétrico

Neste estudo, o método colorimétrico permitiu destacar e quantificar os defeitos presentes numa amostra, graças às diferenças de tonalidades dos mesmos em relação à restante amostra, tendo sido analisadas para o efeito as mesmas amostras utilizadas nos ensaios de termografia. Num primeiro ensaio, e para verificação da reprodutibilidade do método, foram analisadas três amostras WB controlo que apresentavam diferenças entre si – a amostra A não continha defeitos superficiais destacáveis e visíveis, a amostra B continha zonas porosas e a amostra C continha rasgões. Após o processamento das fotografias com as imagens reais no programa, foram obtidos os respetivos 5 *clusters* para cada amostra, tendo sido posteriormente selecionado aquele que se aproximava mais da imagem real. Na Figura 33 encontram-se os resultados obtidos para as três amostras em análise, para as quais são apresentadas as imagens reais e o respetivo *cluster* selecionado.

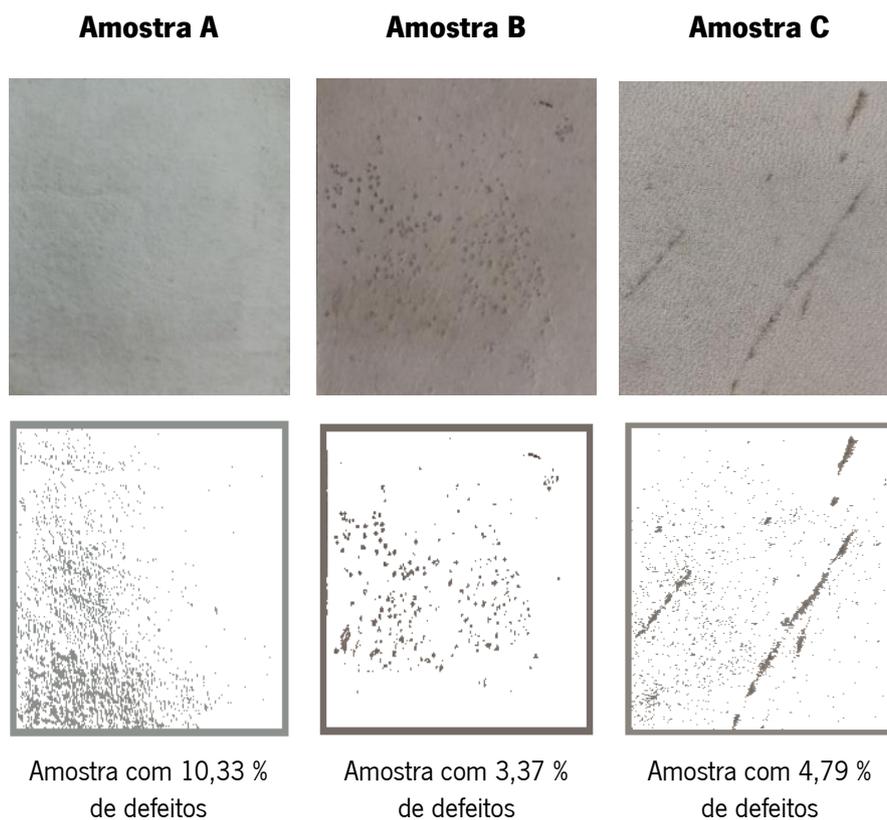
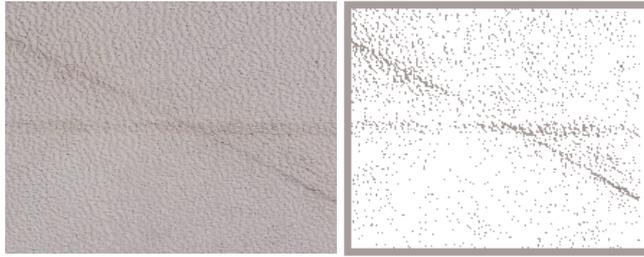


Figura 33 – Primeiro ensaio do método colorimétrico, com a amostra A (sem defeitos), amostra B (com zonas porosas) e amostra C (com rasgão), respetivos clusters selecionados (*cluster* 5 para todas) e percentagem de defeitos correspondente.

Os resultados apresentados na Figura 33 indicam que, embora a amostra A não contenha defeitos superficiais perceptíveis, como poros ou rasgões, é a que apresenta uma maior percentagem de defeitos devido à heterogeneidade e rugosidade da pele, que afeta a cor do substrato. Por esse motivo, foi selecionado o *cluster* 5 como o mais representativo visto ser aquele que apresentava menor ruído na resolução da imagem e, conseqüentemente, uma menor percentagem, tal como é possível observar no Anexo B1. Relativamente às amostras com defeitos destacáveis e visíveis, o *cluster* selecionado (*cluster* 5) para a amostra B permitiu realçar facilmente os poros presentes na pele, indicando que estes correspondem a 3,37 % de defeitos. Também no processamento da amostra C no programa foi possível evidenciar os rasgões presentes na amostra, sendo o *cluster* 5 o mais representativo. No entanto, a percentagem de defeitos obtida para esta amostra (4,79 %) inclui também algum ruído existente devido a diferenças de rugosidade/tonalidade da amostra, tal como acontece na amostra A, não sendo assim possível apenas destacar os rasgões existentes. No Anexo B2 e B3 encontram-se representados o total de *clusters* obtidos para a amostra B e C, respetivamente, bem como o *cluster* posteriormente selecionado para ambas as amostras.

No segundo ensaio para esta metodologia foram utilizadas duas amostras WB, provenientes de uma mesma amostra de pele de maior dimensão, que apresentavam rasgões como defeitos – uma amostra controlo e uma amostra com enchimento com uma FP, designada por amostra com enchimento. As imagens reais de ambas as amostras foram submetidas no programa, tendo sido posteriormente selecionado o *cluster* que se aproximava mais da imagem real, tal como é possível observar na Figura 34. Espera-se que uma amostra com enchimento apresente uma menor percentagem de defeitos do que uma amostra controlo, uma vez que o enchimento da pele preencheria os defeitos da mesma, minimizando assim a sua percentagem.

Amostra controlo

Amostra com 8,32 % de defeitos

Amostra com enchimento

Amostra com 12,65 % de defeitos

Figura 34 – Segundo ensaio do método colorimétrico, com amostra controlo e amostra com enchimento, respetivos *clusters* selecionados (*cluster 5* para ambas) e percentagem de defeitos correspondente.

A amostra controlo apresentou uma percentagem de defeitos de 8,32 %, enquanto a amostra com enchimento apresentou 12,65 %, sendo o *cluster 5* o mais representativo dos defeitos existentes para ambas. Assim, aparentemente, a amostra com maior percentagem de defeitos é a amostra com enchimento, o qual não seria de esperar. Estes resultados podem ser justificados pela realização do processo de enchimento, o qual poderá ter provocado uma alteração na cor da amostra, bem como pela rugosidade característica da pele, que origina um efeito acentuado de ruído que acaba por influenciar a percentagem de defeitos, tal como observado na amostra com enchimento da Figura 34. Assim, embora as duas amostras em análise pertencerem a uma única amostra de pele, é possível concluir que estas apresentam divergências entre si, nomeadamente em termos de tonalidade e heterogeneidade da pele devido ao processo de enchimento realizado.

Desta forma, conclui-se que o método colorimétrico não é totalmente eficaz na identificação de defeitos em amostras de pele, devido à heterogeneidade e rugosidade das amostras que provocam ruído ao método de detecção. Sendo um método de processamento de imagem com sensibilidade considerável, seria necessário um tratamento e análise mais rigorosa da pele antes da metodologia, de forma a evitar possíveis resultados díspares, como por exemplo, testar a utilização deste método em peles já tingidas e acabadas, uma vez que à partida estas serão mais uniformes em termos de cor e, por isso, poderão apresentar menos ruído associado. Para além disso, seria importante testar outros métodos de processamento de imagem, descritos na literatura como capazes de avaliar a qualidade do couro através dos seus defeitos, tais como Matrizes Coocorrências em Níveis de Cinzento (GLCM), Padrões Binários Locais (LBP) ou Matrizes de Coocorrências Estruturais (SCM), através do programa MATLAB, de forma a avaliar a sua eficácia neste tipo de amostras ³⁸.

5.1.2 Validação do enchimento

a) Espectroscopia UV-VIS

O método espectrofotométrico *Acid Orange* foi utilizado neste estudo com o objetivo de comparar a quantidade de grupos amina presentes em amostras de pele WB controlo e amostras de pele WB após o seu enchimento com uma FP. Para tal, amostras controlo e amostras com enchimento, com 0 e 1 ciclos de lavagem, foram imersas na solução de *Acid Orange*, sendo inicialmente considerada uma razão de 1:40, isto é, 1 g de substrato para 40 mL de solução do corante a 0,14 g/L, seguindo um protocolo desenvolvido no CeNTI. Embora o substrato em estudo – pele – seja constituído maioritariamente por proteínas como colagénio e queratina e, conseqüentemente, contenha grupos amina, tal como apresentado no estudo de Beghetto (2013), assume-se que uma amostra enchida com uma FP contenha valores de absorvância inferiores a uma amostra controlo, uma vez que uma maior quantidade de grupos amina estaria presente neste tipo de amostra ⁹. Logo, mais corante migraria para uma amostra de pele com enchimento e menos corante permanecia na solução remanescente, originando assim valores de absorvância menores.

A solução de *Acid Orange* de 0,14 g/L foi previamente validada pela absorvância medida a 484 nm, sendo obtido um pico máximo de absorvância de 1,7, tal como é possível comprovar no Anexo C. Na Figura 35 encontram-se os resultados obtidos para o primeiro ensaio realizado para as duas amostras

em estudo, com 0 e 1 ciclo de lavagem. De realçar que o ciclo de lavagem foi realizado com o intuito de remover qualquer resíduo proteico que pudesse não estar eficazmente ligado ao substrato, podendo assim induzir erros na leitura realizada.

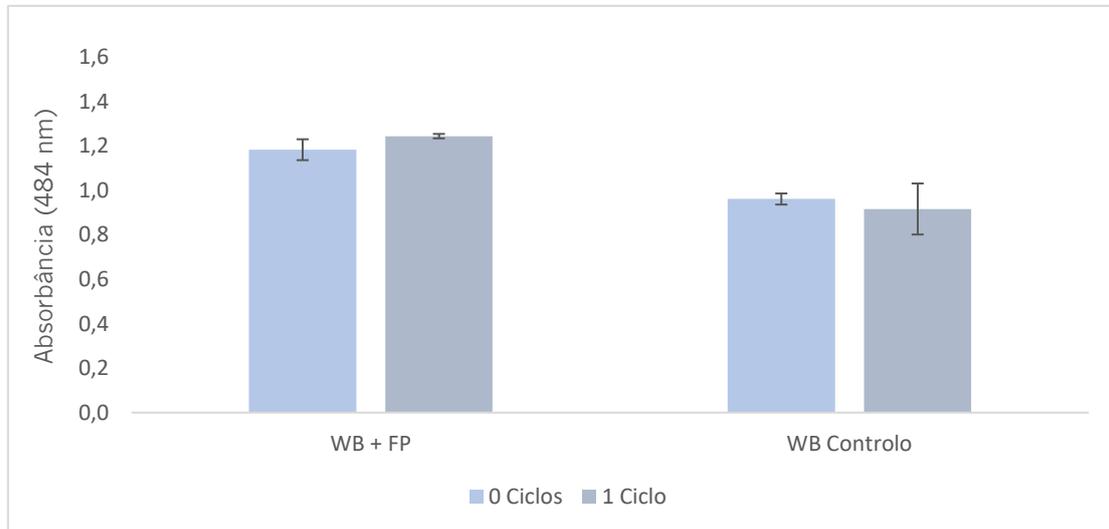


Figura 35 – Avaliação comparativa dos grupos amina, através do método de *Acid Orange* com razão de banho 1:40, entre amostras *wet-blue* (WB) controlo e após enchimento com uma fração proteica (FP), submetidas a 0 e 1 ciclo de lavagem.

Pela análise dos gráficos, verifica-se que os valores de absorbância das amostras contendo proteína (WB + FP) são superiores à amostra controlo, indicando menor absorção do corante pelo substrato, e mais corante na solução remanescente que foi lida no UV-Vis. Tal facto não seria esperado, como explicado anteriormente, podendo a presença de grupos amina detetada ser apenas relativa ao próprio substrato e não à presença da FP, ou então, existir uma saturação de absorção do corante pelo substrato que terá impossibilitado a comparação real entre amostras. Desta forma, e tendo em conta os resultados obtidos, um novo ensaio foi realizado no qual se considerou a razão de 1:20 (neste caso 2 g de substrato para 40 mL de solução), de forma a potenciar maior *uptake* do corante pelo substrato, contrariamente ao observado anteriormente, para possibilitar uma melhor comparação entre amostras. Nesse mesmo ensaio, avaliou-se ainda de que forma os produtos utilizados no processo de remolho, presentes até então nas amostras com FP, poderiam influenciar a absorção de corante. Neste sentido, e tendo em conta o objetivo pretendido, foram analisadas, com 0 e 1 ciclo de lavagem, amostras controlo com e sem o processo de remolho, bem como amostras com enchimento. Na Figura 36 encontram-se os resultados obtidos no segundo ensaio.

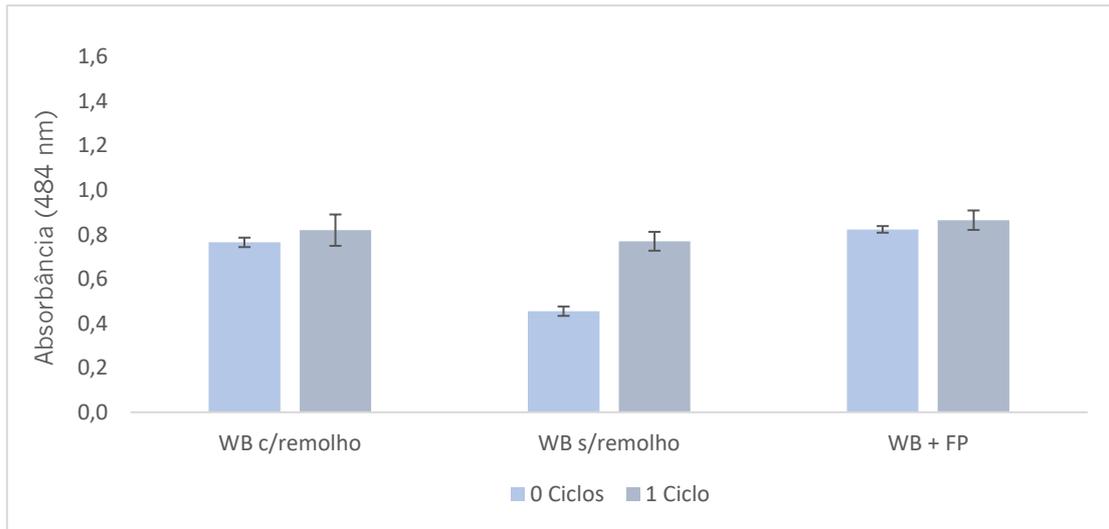


Figura 36 – Avaliação comparativa dos grupos amina, através do método de *Acid Orange* com razão de banho 1:20, entre amostras *wet-blue* (WB) controlo, com e sem o processo de remolho, e após enchimento com uma fração proteica (FP), submetidas a 0 e 1 ciclo de lavagem.

Os resultados apresentados na Figura 36 mostram resultados semelhantes para amostras WB controlo após o processo de molho e remolho e amostras com enchimento com uma proteína (WB + FP). Para além disso, verificou-se que, após 1 ciclo de lavagem, a amostra WB controlo que não foi submetida ao processo de remolho apresentou valores de absorbância semelhantes às restantes amostras (na ordem do 0,8), possivelmente porque durante o processo de lavagem foram removidos alguns contaminantes e gorduras da pele que impediam a absorção de corante. Desta forma, não se verifica a influência dos processos de remolho para a realização deste método.

Os processos de preparação da pele, realizados no CeNTI, poderão ser um fator que justifique os resultados obtidos. As peles utilizadas nestes ensaios passaram pelo processo de molho, remolho e recurtume (enchimento com FP), tal como mencionado na secção 4.1.1 do capítulo 4 (Materiais e métodos), adaptados internamente daquilo que é realizado pela indústria dos curtumes. No entanto, para além destes, o processo de curtimenta contém um passo adicional de neutralização das peles, efetuado nas empresas de curtumes, com o objetivo de alterar as cargas da pele para um carácter mais aniónico, de forma a que esta esteja mais recetiva a adquirir os produtos adicionados em etapas posteriores (por exemplo, agentes de enchimento durante o recurtume ou corantes utilizados no tingimento). Tendo em conta que as peles utilizadas nestes ensaios não são sujeitas a este passo de neutralização, poderão não estar a ser criadas as condições ideais para que haja uma completa absorção da proteína durante o processo de enchimento e, conseqüentemente, uma maior absorção de corante neste tipo de amostras,

ou poderá ainda não existir uma afinidade das amostras para o corante *Acid Orange*, catiónico em solução para a deteção por este método. Assim, verificou-se que, embora a utilização de uma razão de banho de 1:20 possibilite um maior *uptake* do corante, contrariamente à razão de 1:40 inicialmente utilizada, esta não foi capaz de mostrar diferenças entre as amostras em estudo. A ausência de diferenças pode dever-se ao facto de a FP não estar a ser detetada por este método, o enchimento não ter sido eficaz ou até a FP utilizada poderá não ser suficiente para permitir um aumento dos grupos amina significativos para absorverem o corante *Acid Orange*.

Neste sentido, e para comprovar a pertinência das amostras passarem pelo processo de neutralização na validação desta metodologia, foi realizado um terceiro ensaio, contendo amostras enchidas e com acabamento e tingimento realizado pela empresa A, comparativamente a uma amostra controlo. Foram analisados dois tipos de pele finalizados pela empresa A – acabamento (1) e acabamento (2) – os quais incluíam amostras normais e amostras normais enchidas com uma FP. Nenhuma das amostras analisadas neste ensaio foi sujeita a ciclos de lavagem uma vez que, tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, este processo não se mostrou relevante para o estudo. Os resultados obtidos para este ensaio encontram-se apresentados na Figura 37.

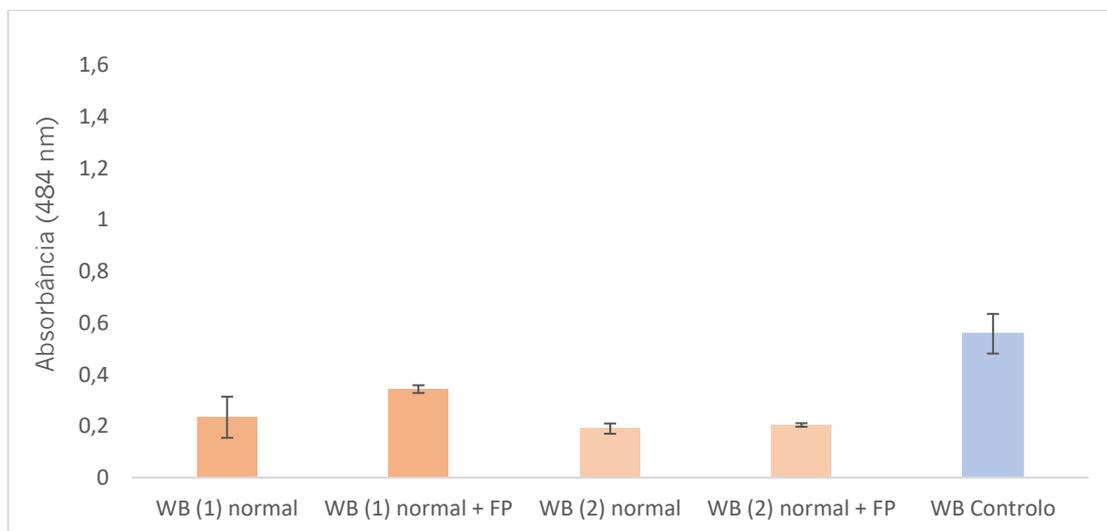


Figura 37 – Avaliação comparativa dos grupos amina, através do método de *Acid Orange* com razão de banho 1:20, entre amostras *wet-blue* (WB) controlo e amostras normais com e sem enchimento com uma FP, acabadas pela empresa A.

Os resultados apresentados na Figura 37 mostram uma diferença significativa entre os valores de absorvância obtidos para as amostras tratadas na empresa A e a amostra controlo, podendo esta diferença comprovar a importância do processo de neutralização, que permite uma maior afinidade de corante ao substrato. Relativamente às amostras tratadas pela empresa A, não se observam diferenças significativas nem influência da FP, considerando as amostras do mesmo tipo. Tal se poderá dever a que a proteína utilizada não seja suficiente para ser detetada por este método, o que não quer dizer que não seja ideal para processos de enchimento. Desta forma, pelo método apresentado, foi possível concluir que o processo adaptado de enchimento, desenvolvido no CeNTI, poderá não ser tão eficaz quanto aquele realizado na empresa A, por se denotarem diferenças entre as amostras estudadas, possivelmente pela ausência do processo de neutralização que permitiria uma melhor preparação da pele para *uptake* de diferentes soluções.

b) Microscopia Eletrónica de Varrimento

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento foi utilizada neste ensaio com o objetivo de avaliar a influência do enchimento no tamanho e distribuição de poros característicos da pele. Para tal, amostras de pele WB foram analisadas: (A) amostra controlo, (B) amostra com uma FP (enchimento desenvolvido internamente no CeNTI segundo o procedimento descrito nos materiais e métodos na secção 4.1.1, (C) amostra normal com uma FP (enchimento realizado pela empresa A) e (D) amostra normal (enchimento realizado pela empresa A), tal como apresentado na Tabela 3. As amostras foram analisadas a ampliações de 100x, 500x, 5 000x e 25 000x, tendo-se realizado medições do tamanho dos poros naquelas em que os mesmos eram distinguidos da restante imagem, tal como observado nas Figuras 38 e 39.

Tabela 3 – Identificação das várias amostras analisadas pelo MEV.

TIPO DE AMOSTRA	DESCRIÇÃO
Amostra Controlo	Amostra A
Amostra com enchimento FP (enchimento adaptado)	Amostra B
Amostra normal com enchimento FP (empresa A)	Amostra C
Amostra normal (empresa A)	Amostra D

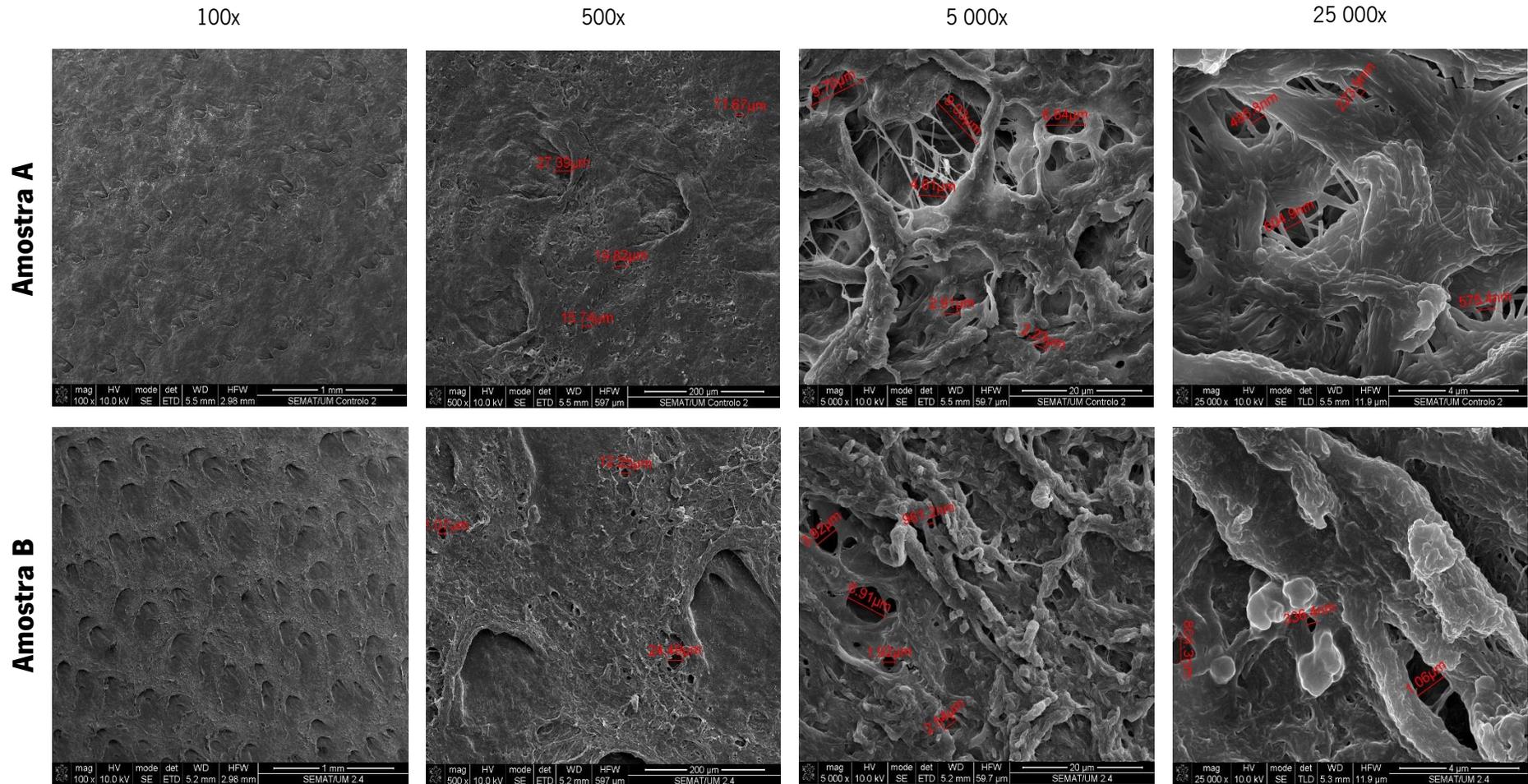


Figura 38 – Avaliação da influência do enchimento no tamanho e distribuição de poros da pele, entre uma amostra controlo sem processamento (Amostra A) e uma amostra com enchimento com uma fração proteica (FP), desenvolvido internamente no CeNTI (Amostra B), através das imagens de MEV obtidas com diferentes ampliações.

Os resultados obtidos pelo MEV mostram diferenças na distribuição dos poros e preenchimento dos mesmos para as diferentes amostras, mais perceptível através da ampliação de 5 000x, verificando-se uma maior uniformização nas fibras das amostras de pele. No entanto, verifica-se que este preenchimento parece ser mais eficiente quando realizado pela empresa A, uma vez que não se observam diferenças significativas entre a amostra controlo (Amostra A) e a amostra com enchimento com uma FP, desenvolvido internamente no CeNTI (Amostra B), tal como observado na Figura 38, nem diferenças significativas entre o enchimento com uma FP (Amostra C) e a amostra normal (Amostra D), ambos enchimentos realizados na empresa A, tal como apresentado na Figura 39. Estes resultados sugerem que o processo de enchimento realizado na empresa A, com ou sem proteína, parece ser mais eficaz na medida em que são realizados todos os processos convencionais, descritos na secção 2.1.3 do capítulo 2, bem como utilizados diversos produtos químicos – agentes de recurtume – como sais minerais, resinas, extratos vegetais, taninos sintéticos, agentes tensioativos, etc., contrariamente ao que acontece no processo de enchimento adaptado que é desenvolvido no CeNTI. Para além disso, a Figura 39 mostra ainda que a utilização de uma proteína como agente de enchimento parece não afetar a distribuição dos poros, comparativamente ao processo convencional. Relativamente ao tamanho dos poros, as medições realizadas permitem perceber que não existem diferenças significativas de tamanho entre as amostras em estudo, na medida em que os tamanhos são bastante variáveis, devido à variabilidade intrínseca do substrato em estudo – pele de animal. Assim, é possível assumir que os resultados obtidos através desta técnica estão de acordo com os resultados obtidos pelo método espectrofotométrico *Acid Orange*, concluindo-se que, através do enchimento desenvolvido no CeNTI, poderá haver limitações no preenchimento totalmente eficaz dos poros, tendo-se o MEV revelado uma técnica pertinente e eficaz na observação pretendida.

c) Calorimetria Diferencial de Varrimento

Com o objetivo de avaliar a eficácia do enchimento da pele com a proteína selecionada, recorreu-se a uma adaptação do método termoporosimétrico, com recurso à técnica de DSC, que se baseia na relação entre o tamanho dos poros e a temperatura de fusão de um líquido, geralmente água, confinado nos mesmos. O equipamento de DSC foi utilizado para monitorizar a temperatura de fusão desse líquido, aqui utilizando água, relacionando, posteriormente, a eficácia do enchimento através da quantidade de água presente nos poros existentes na pele. Assim, assumiu-se que uma amostra de pele que contenha

um agente de enchimento, capaz de preencher eficazmente os poros, adsorva uma menor quantidade de água, e conseqüentemente, seja necessária menos energia térmica para a fusão da água, obtendo-se um menor valor de entalpia de fusão após o aumento da temperatura, contrariamente a uma amostra com menor eficácia no enchimento.

Os resultados obtidos através dos estudos de espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de varrimento, relativos à validação do enchimento da pele, mostraram que o enchimento desenvolvido no CeNTI, descrito na secção 4.1.1, poderá apresentar limitações no preenchimento totalmente eficaz dos poros. Desta forma, foram realizados estudos de DSC apenas considerando amostras de pele acabadas (após processos de acabamento e tingimento) pela empresa A – amostras normais e amostras normais enchidas com uma FP –, tendo sido descartadas amostras WB controlo e amostras com enchimento com uma FP, realizado no CeNTI, uma vez que não apresentaram resultados totalmente promissores em estudos anteriores. Para ambas as amostras, foram obtidos os valores de temperatura onset (T_{ON}) e os valores de entalpia de fusão da água ($\Delta H_{\text{água}}$) adsorvida nos poros existentes nas mesmas, tal como apresentado na Tabela 4. Este estudo teve como principal objetivo averiguar possíveis diferenças no enchimento dos poros da pele e, conseqüentemente, nos valores de entalpia obtidos, após o enchimento de uma amostra com a FP, realizado pela empresa A. Na Figura 40 encontram-se representados os valores de entalpia de fusão da água obtidos para as amostras em estudo para fins de comparação, aqui apresentados como valores negativos para os picos endotérmicos devido ao *software* do equipamento utilizado durante a realização dos ensaios por DSC.

Tabela 4 – Valores de temperatura onset (T_{ON}) e de entalpia de fusão da água ($\Delta H_{\text{água}}$) adsorvida nos poros, obtidos nos ensaios de DSC, para as duas amostras em estudo.

	T_{ON} (°C)	$\Delta H_{\text{água}}$ (J/g)
Amostra normal (WB normal)	$0,46 \pm 0,01$	$- 4,07 \pm 0,24$
Amostra normal com enchimento (WB normal + FP)	$0,44 \pm 0,03$	$- 3,35 \pm 0,40$

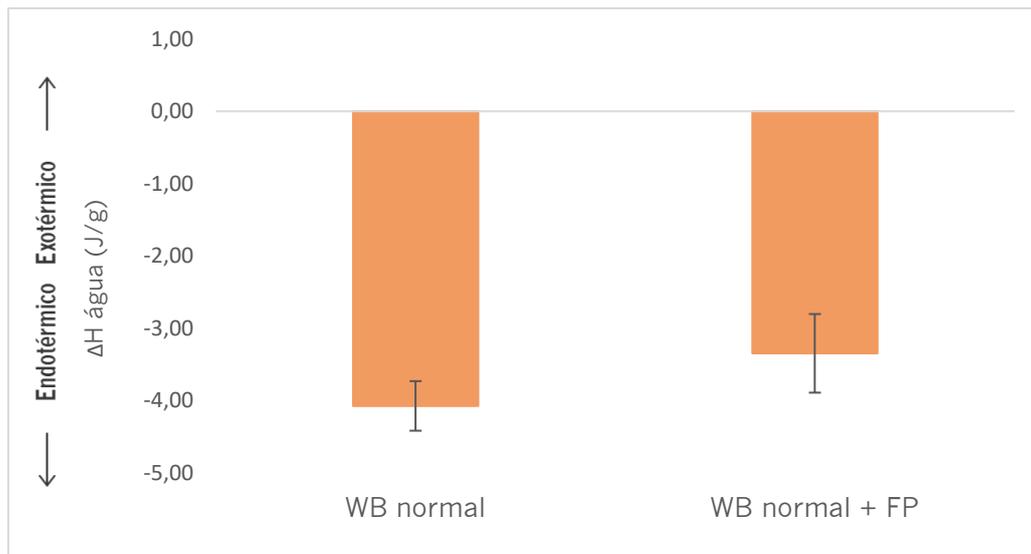


Figura 40 – Avaliação comparativa dos valores de entalpia de fusão da água ($\Delta H_{\text{água}}$) adsorvida nos poros, entre uma amostra normal (WB normal) e uma amostra normal com enchimento com uma fração proteica (WB normal + FP), ambas finalizadas pela empresa A.

Através dos resultados obtidos foi possível concluir que não se verificam diferenças significativas na entalpia de fusão da água adsorvida nos poros da pele de ambas as amostras, tal como apresentado na Figura 40. Na Tabela 4 é possível ainda observar que ambas as amostras apresentam valores de temperatura *onset* muito semelhantes entre si, indicando que no início do processo de fusão da água a temperatura da mesma era semelhante. Neste sentido, os resultados parecem indicar que não se observam diferenças significativas entre o processo convencional sem enchimento com uma FP (amostra normal) e o enchimento utilizando a FP, concluindo-se que a proteína aparenta não prejudicar o enchimento das peles, e posterior distribuição dos poros na estrutura da mesma. Estes resultados corroboram os já obtidos anteriormente, pelo *Acid Orange* e pela técnica de microscopia eletrônica de varrimento. Ainda assim, uma vez se tratar de um sistema complexo de análise devido à elevada heterogeneidade do substrato – pele natural – seria necessário a realização de mais estudos, com um maior número de réplicas de cada amostra em diferentes zonas da mesma, de forma a validar a eficácia desta metodologia tendo em conta o objetivo pretendido – averiguar possíveis diferenças no enchimento dos poros da pele após o enchimento de uma amostra com uma FP.

5.2 Filmes de PU

5.2.1 PU1 e PU2

Baseado no estudo de Shamsi *et al.* (2008) e tal como descrito na secção 4.2.1 do capítulo 4 (Materiais e métodos), foram obtidas os PUs 1 e 2 que diferiam entre si tendo em conta a utilização de agentes de funcionalização do PU, sendo que o PU1 não continha nenhum agente de *self-healing* e o PU2, continha o agente de *self-healing* 1 (2 %) e o agente de *self-healing* 2 (2 %). Os PUs obtidos foram posteriormente aplicados em diversos substratos com o objetivo de avaliar o processo de regeneração desses filmes após a introdução de um defeito do tipo corte e posterior estímulo térmico do mesmo.

Inicialmente, foram realizados testes preliminares em diferentes substratos base de modo obter filmes com diferentes espessuras: PET, placas de PC e formas de silicone. Os filmes de PU aplicados com aplicador de filme em PET, tendo por base o método de *doctor blade*, apresentavam uma espessura de 300 µm antes de curar, contrariamente aos restantes substratos, nos quais os PUs sintetizados foram diretamente aplicados nos mesmos com uma pipeta de Pasteur, de forma a obter filmes de maiores espessuras do que aquelas que eram permitidas com os aplicadores de filme disponíveis. Os cortes efetuados em cada filme foram realizados manualmente com um bisturi e caracterizados no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através da técnica de microscopia ótica, que permitiu uma análise superficial do corte ao longo do tempo. A realização destes ensaios preliminares teve como principal objetivo a otimização das condições ideais em termos de tempo de estímulo térmico, substratos base, tipo de corte e caracterização do mesmo, para executar em ensaios posteriores. Os resultados indicaram que o tempo de duração do estímulo térmico selecionado não foi suficiente para promover a regeneração dos filmes, não se verificando mudanças significativas em nenhuma das amostras analisadas. Relativamente ao tipo de substratos utilizados, os resultados obtidos com as formas de silicone permitiram perceber que, possivelmente aliado ao pouco tempo considerado, a quantidade de PU depositada nas formas impossibilitou a cura do filme provocando, assim, um arrastamento de material no momento de realização do corte, o que condicionou a caracterização do mesmo. Por outro lado, embora observado algum arrastamento de material polimérico, a quantidade de PU aplicada nas placas de PC permitiu efetuar e caracterizar o corte nos filmes obtidos. No que diz respeito aos filmes de PU aplicados em PET, foi possível executar e caracterizar os cortes introduzidos nos mesmos, pela espessura controlada e menor quantidade de material presente do que nos restantes substratos. De realçar que não foram obtidos filmes sem espessura controlada em PET uma vez se tratar de um substrato mais fino

e flexível que os restantes, o que impossibilitava a presença de maior quantidade de material no mesmo devido à dificuldade de manuseamento e transporte do filme. Posto isto, encontra-se apresentado no Anexo D os resultados adquiridos neste ensaio, através da técnica de microscopia ótica, relativos ao processo de regeneração dos filmes obtidos após a aplicação do PU1 e PU2 em PET.

Através destes ensaios, verificou-se ainda que o corte manual com o bisturi poderia não ser o método mais indicado para a introdução dos defeitos, na medida em que estes diferiam entre si tendo em conta a posição e força aplicada durante a realização do corte, podendo inclusive danificar o substrato onde o filme se encontrava aplicado ou até danificar excessivamente o próprio filme. Posto isto, e de forma a obter cortes equiparáveis para as diferentes análises em relação a aspeto visual e força aplicada no substrato, foi utilizado um instrumento de corte controlado em todos os ensaios posteriores. Para além disso, e de modo a complementar a técnica de microscopia ótica, utilizada para a caracterização dos filmes a nível superficial, iniciaram-se estudos de perfilometria na tentativa de avaliar a regeneração dos filmes em termos de profundidade (altura de corte).

Após ensaios preliminares, foi realizado um primeiro ensaio onde se obtiveram filmes do PU1 e do PU2, aplicados em PET e em placas de PC, nos quais foram introduzidos cortes através do instrumento de corte controlado mencionado anteriormente. Para a aplicação em PET, os filmes apresentavam uma espessura controlada de 300 μm antes de curar, contrariamente à aplicação em placas de PC, no qual os PUs foram diretamente aplicados sem controlo de espessura, para obtenção de filmes com maior espessura. O processo de regeneração dos cortes foi avaliado através das técnicas de perfilometria e microscopia ótica no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, onde foram realizadas medições de profundidade e espessura, respetivamente, em três zonas distintas do corte.

PU1 E PU2 – Filmes em PET

Na Figura 41 são apresentados os resultados obtidos nas análises de perfilometria, relativos à profundidade média das três zonas medidas do corte, nos diferentes tempos de análise, para o PU1 (sem agentes de *self-healing*) e para o PU2 (com agentes de *self-healing*).

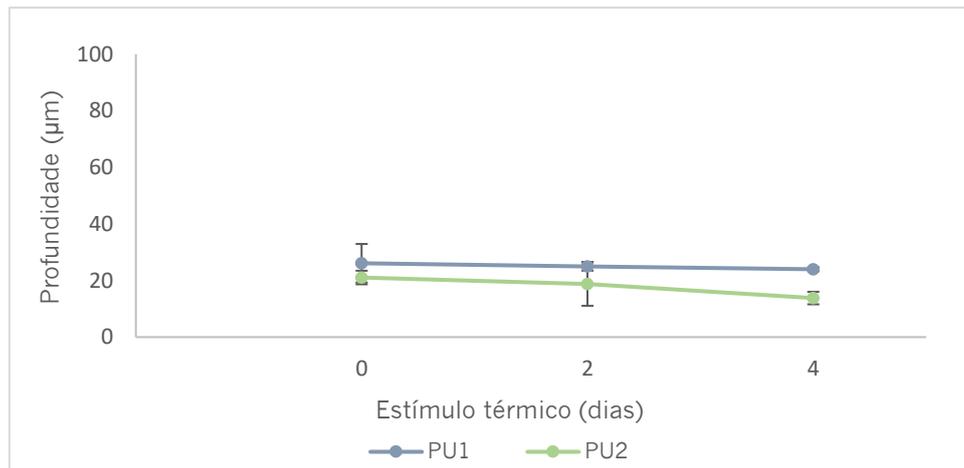


Figura 41 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em PET, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após.

Através do gráfico apresentado na Figura 41, é possível verificar que não houve regeneração em termos de profundidade de corte, ao longo do tempo de análise estipulado, para o PU1, tal como se observa nos perfis obtidos para cada zona do corte medida, nos diferentes tempos de análise, apresentados no Anexo E. Relativamente ao PU2, é possível visualizar uma diminuição da profundidade de corte de cerca de $7 \mu\text{m}$, ao comparar o tempo inicial (0 dias) com o último tempo de medição (4 dias após estímulo térmico) tal como se observa nos perfis obtidos pelo perfilómetro para cada zona do corte medida, nos diferentes tempos de análise, apresentados no Anexo G.

As imagens do MO resultantes da análise dos filmes obtidos com o PU1 e o PU2 aplicados em PET, nas quais é possível observar o processo de regeneração superficial do corte, bem como a espessura considerada nas diferentes zonas dos mesmos ao longo do tempo, são apresentadas nas Figuras 42 e 43, respetivamente.

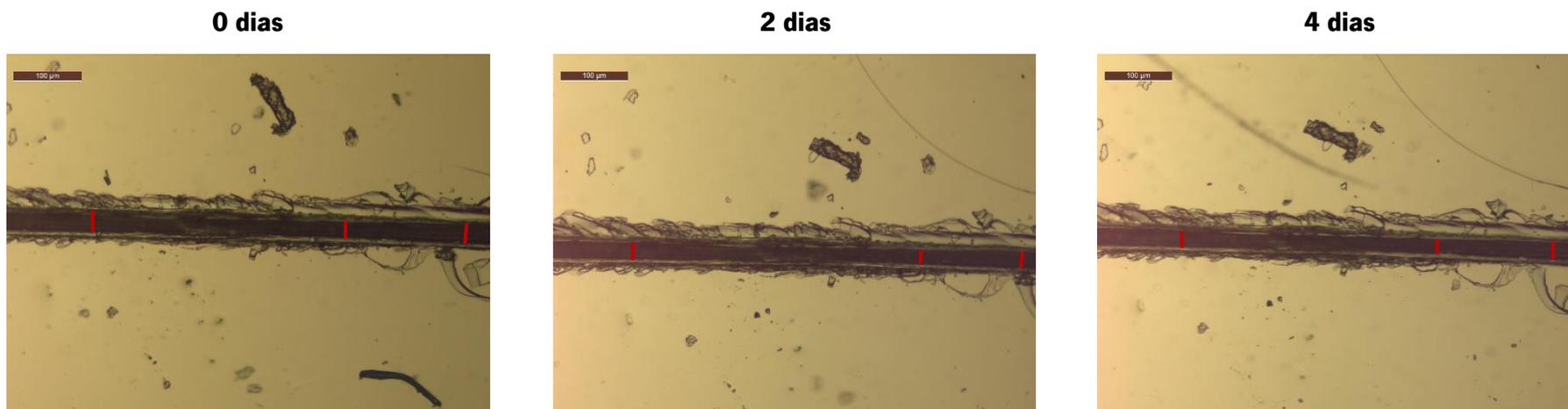


Figura 42 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.



Figura 43 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

Na Figura 44 são apresentados os resultados obtidos para a técnica de microscopia ótica, relativos à espessura média de corte medida em três zonas distintas do mesmo, nos diferentes tempos de análise, para os PUs 1 e 2 aplicados em PET.

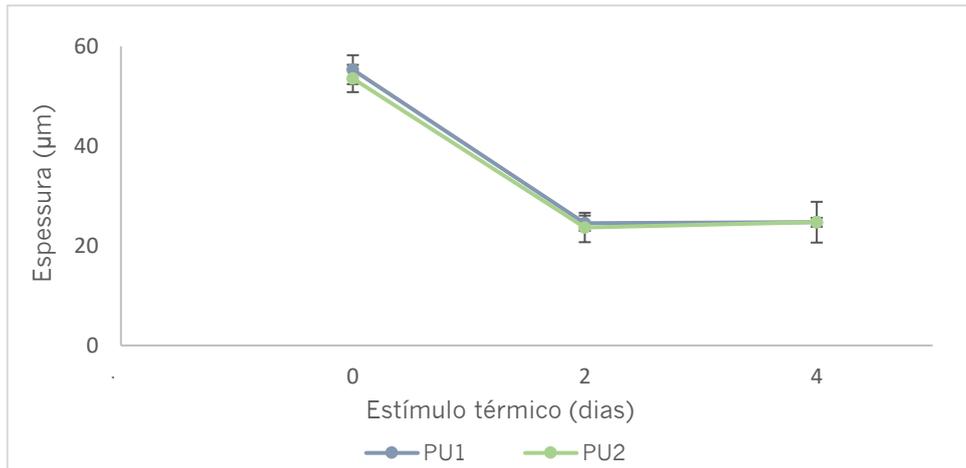


Figura 44 - Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em PET, em termos de espessura de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após.

Os resultados obtidos pelo MO, apresentados na Figura 44, mostram um comportamento promissor para ambos os PUs, sendo visível uma diminuição de espessura de corte de aproximadamente $31 \mu\text{m}$ para o PU1 e de aproximadamente $29 \mu\text{m}$ para o PU2, ao fim de 2 dias de cura, não tendo ocorrido, posteriormente, mudanças significativas até ao fim do ensaio em ambos os cortes, tal como é possível comprovar pelo aspeto superficial dos mesmos representados nas imagens da Figura 42 e 43, respetivamente.

PU1 E PU2 – Filmes em placas de PC

Na Figura 45 são apresentados os resultados obtidos nas análises de perfilometria, relativos à profundidade média das três zonas medidas do corte, nos diferentes tempos de análise, para o PU1 (sem agentes de *self-healing*) e para o PU2 (com agentes de *self-healing*).

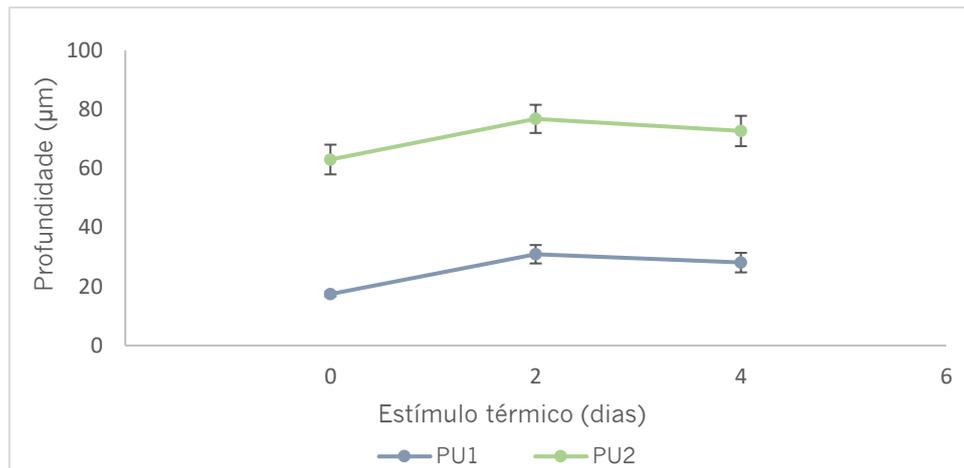


Figura 45 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em placas de PC, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após.

De acordo com os resultados obtidos pelo perfilômetro, apresentados na Figura 45, observa-se que, em ambos os PUs, não ocorreu regeneração em termos de profundidade do corte efetuado nestes filmes, destacando-se a existência de um aumento da profundidade de corte ao fim de 2 dias de cura, resultado esse que não seria o esperado. Os perfis apresentados no Anexo F obtidos pelo perfilômetro para as diferentes zonas de corte medidas, nos diferentes tempos de análise, relativos ao PU1, mostram uma disparidade entre os resultados obtidos no dia 0 relativamente aos resultados obtidos após 2 e 4 dias de estímulo térmico, que poderá dever-se ao arrastamento de material pela agulha do perfilômetro, ocorrido durante a análise, devido a uma cura pouco eficiente do material, bem como à heterogeneidade do corte, o qual poderá não regenerar da mesma forma numa mesma zona selecionada. Por sua vez, os perfis apresentados no Anexo H obtidos pelo perfilômetro para as diferentes zonas de corte medidas, nos diferentes tempos de análise, relativos ao PU2, mostram uma disparidade entre os três locais do corte selecionados, para cada tempo de análise, a qual poderá dever-se novamente à heterogeneidade do corte.

As imagens do MO resultantes da análise dos filmes obtidos com o PU1 e o PU2 aplicados em placas de PC, nas quais é possível observar o processo de regeneração superficial do corte, bem como a espessura considerada nas diferentes zonas do corte ao longo do tempo de análise, são apresentadas nas Figuras 46 e 47, respetivamente.

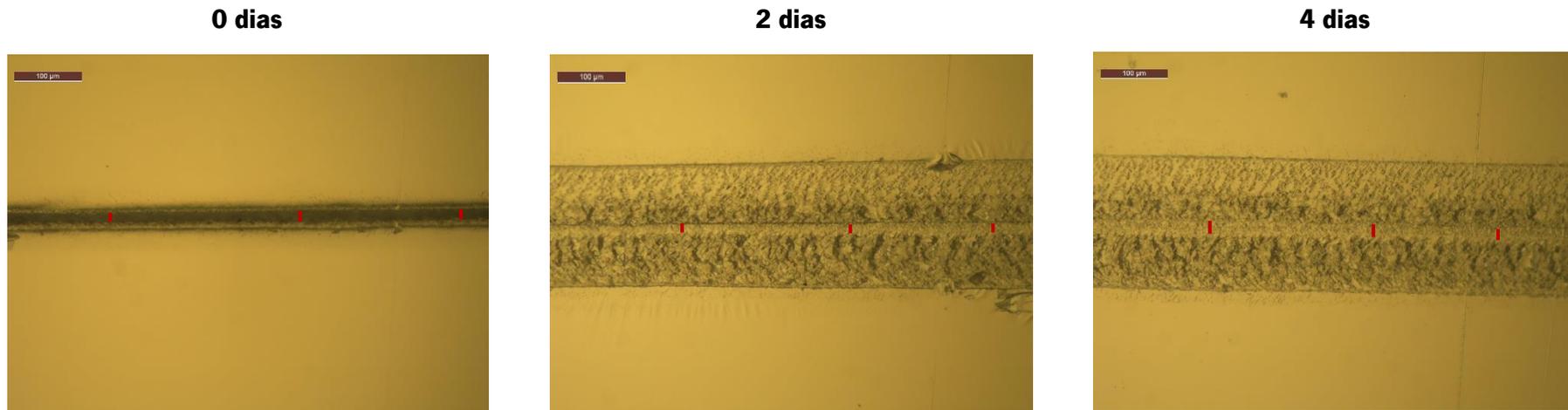


Figura 46 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

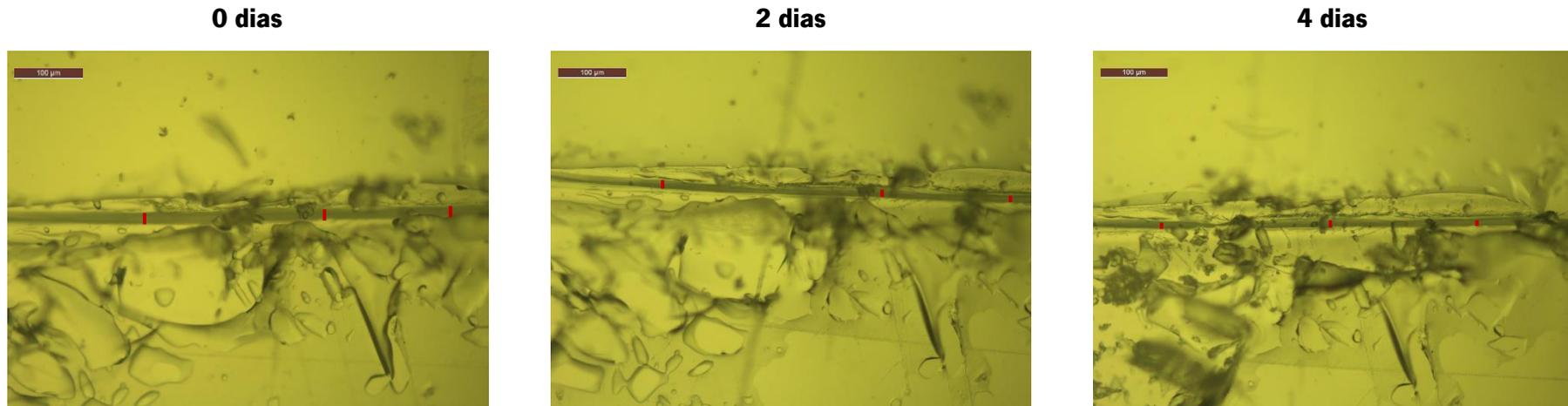


Figura 47 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

Na Figura 48 são apresentados os resultados obtidos para a técnica de microscopia ótica, relativos à espessura média de corte medida em três zonas distintas do mesmo, nos diferentes tempos de análise, para o PU1 e o PU2.

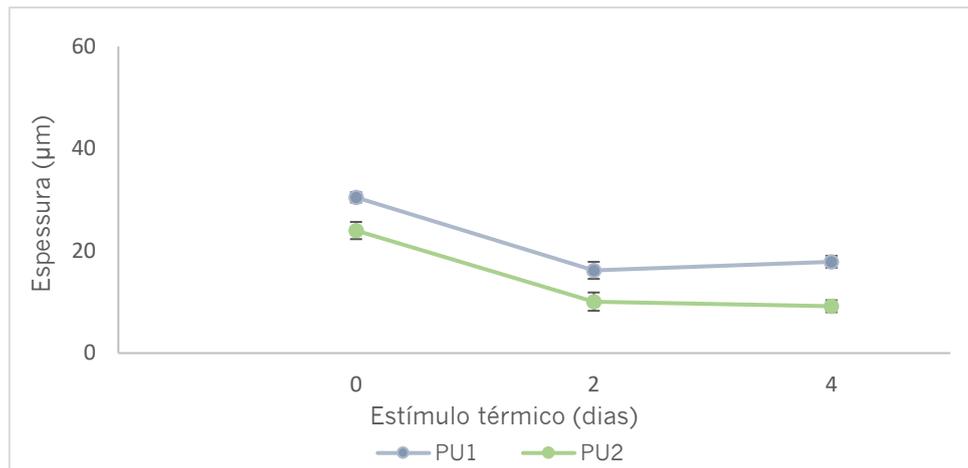


Figura 48 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em placas de PC, em termos de espessura de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após.

Os resultados obtidos através da técnica de microscopia ótica, apresentados na Figura 48, mostram um comportamento promissor para ambas os PUs, sendo visível uma diminuição de espessura de corte de aproximadamente $13 \mu\text{m}$ para o PU1 e de aproximadamente $15 \mu\text{m}$ para o PU2, ao fim de 2 dias, não tendo ocorrido, posteriormente, mudanças significativas até ao fim do ensaio em ambos os cortes, tal como é possível comprovar pelo aspeto superficial dos mesmos representados nas imagens da Figura 46 e 47, respetivamente.

De um modo geral, verifica-se que o aumento do tempo de estímulo térmico em relação aos ensaios preliminares, de 1 para 4 dias no total, promoveu uma maior regeneração dos cortes aplicados nos filmes, e que os resultados obtidos para o substrato PET foram mais promissores do que os resultados obtidos para as placas de PC, independentemente do PU utilizado, provavelmente facilitado pela menor espessura destes filmes. Relativamente à caracterização dos cortes efetuados nos filmes aplicados em PET, verifica-se que os resultados obtidos pela técnica de perfilometria mostram uma diminuição de profundidade de corte, embora pouco significativa, apenas para o PU2. Por sua vez, os resultados obtidos pelo MO mostraram-se semelhantes em ambos os PUs, apresentando uma diminuição de espessura significativa ao fim de 2 dias de estímulo térmico. Após a obtenção do filme resultante da aplicação do PU2 em PET, verificou-se que, devido à baixa dispersão do agente de *self-healing* 1 na

mistura reacional aquando da síntese, este se mostrou facilmente quebradiço acabando, por vezes, por se separar do substrato, o que poderá justificar a presença de uma maior quantidade de danos obtidos neste filme, observados nas imagens obtidas pelo MO (Figura 43).

Quanto à caracterização dos cortes efetuados nos filmes aplicados em placas de PC, em termos perfilometria, verificou-se um ligeiro aumento da profundidade de corte em ambos os PUs ao fim de 2 dias, destacando-se valores de corte superiores para o PU2, contrariamente aos resultados obtidos pela técnica de microscopia ótica, na qual se verifica uma diminuição da espessura de corte em ambos os PUs ao fim de 2 dias de estímulo térmico.

Assim, embora não tenha ocorrido regeneração total em nenhum dos cortes efetuados, tal como se verifica nos perfis obtidos após 4 dias de estímulo térmico, apresentados nos Anexos E, F, G e H e nas imagens do MO obtidas e apresentadas nas Figuras 42, 43, 46 e 47, a diminuição de profundidade e espessura ocorrida nos dois PUs, ainda que pouco significativa, poderá dever-se às ligações químicas presentes nas mesmas. No caso do PU1, embora este não apresente agentes de *self-healing* que potenciem a regeneração, é expectável que ocorra alguma regeneração derivada das pontes de hidrogénio – ligações dinâmicas reversíveis não covalentes que promovem o processo de *self-healing* – presentes no próprio polímero. Por sua vez, a presença de dois agentes de *self-healing* (um biopolímero e um agente sulfonado) no PU2 deverá contribuir para uma maior regeneração dos cortes, uma vez que um maior número de fatores irá promover a propriedade de *self-healing* – pontes presentes no próprio polímero e no agente de *self-healing* 1, bem como ligações de dissulfeto presentes no agente de *self-healing* 2.

Ao longo da caracterização dos cortes efetuados em ambos os PUs, foi possível verificar que alguns filmes acabam por ser danificados durante este processo, como é o caso dos filmes aplicados em PET, por se tratar de um substrato mais fino e flexível e os filmes obtidos apresentarem pouca espessura. Para além disso, verificou-se ainda que a introdução do defeito em ambos os substratos, originou uma acumulação de material nas laterais do corte, que poderão posteriormente induzir em erro nas análises realizadas.

Durante a realização dos ensaios de perfilometria constatou-se que as medições efetuadas poderão ser pouco precisas na medida em que não é possível medir exatamente os mesmos locais do corte ao longo dos diferentes tempos de análise, sendo apenas aproximadamente selecionadas as mesmas zonas do corte em todas as medições, de forma a minimizar o erro associado. Aliado a essa condicionante, em alguns casos, nomeadamente para os filmes obtidos através da aplicação do PU2 em

placas de PC, devido à presença de maior quantidade de material, os resultados obtidos poderão dever-se ainda à heterogeneidade de regeneração do corte, o qual poderá regenerar de forma diferente numa mesma zona selecionada, podendo levar a resultados díspares que poderão aumentar o erro associado. Esta heterogeneidade poderá justificar alguns dos resultados obtidos em que se verifica apenas regeneração superficial, com a técnica de microscopia ótica, sendo possivelmente necessário mais tempo de estímulo térmico para que o corte regenere em termos de profundidade. Outra limitação da técnica de perfilometria está relacionada com a acumulação de material presente nas laterais do corte após a realização do mesmo, uma vez que esta acumulação acaba não só por gerar um aumento da altura no perfil obtido, tal como demonstrado na Figura 49, podendo vir a influenciar a linha de base a ter em consideração durante medição da profundidade do corte, bem como, levar a um arrastamento de material por parte da agulha do equipamento durante a análise, principalmente em substratos como as placas de PC que apresentam maior quantidade de material e a cura do mesmo poderá não ser tão eficiente. Por sua vez, para a técnica de microscopia ótica esta acumulação torna a medição de espessura de corte pouco precisa, uma vez que se pode tornar pouco perceptível onde começa e termina o corte verticalmente.

Na Figura 49 encontra-se apresentado um exemplo dos perfis obtidos durante a análise do corte efetuado num filme de PU, no dia 0 (antes do estímulo térmico), com o objetivo de demonstrar a influência da acumulação de material existente nas laterais do corte, derivada da execução do mesmo, no perfil obtido pelo perfilómetro e na correspondente imagem de MO obtida.

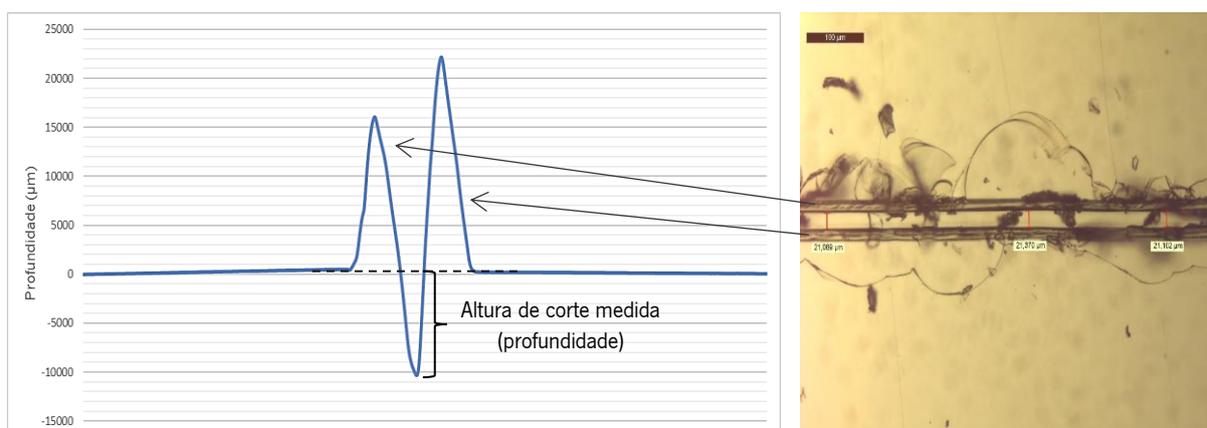


Figura 49 - Influência da acumulação de material em volta do corte, após execução do mesmo, no perfil obtido através do software *Alphastep Development Series*, utilizado nas análises de perfilometria, e nas imagens obtidas pelo MO, para um filme de PU.

Neste sentido, e tendo em conta os resultados obtidos no ensaio anterior, foi realizado um ensaio seguinte em que se obtiveram filmes de PU1 e PU2, aplicados em PET e placas de PC, nos quais foram introduzidos cortes através do instrumento de corte controlado. Para ambos os substratos, foram obtidos filmes com espessura controlada (300 μm) antes de curar, através do método *doctor blade*. Dado os resultados anteriores, houve a necessidade de aumentar o tempo de análise com o objetivo de promover uma maior regeneração dos cortes efetuados. Assim, o processo de regeneração dos cortes foi avaliado através das técnicas de perfilometria e microscopia ótica no dia 0 e após 5, 10, 15 e 20 dias de estímulo térmico, tendo sido realizadas medições em termos de profundidade e espessura, respetivamente, em três zonas distintas do corte.

PU1 E PU2 – Filmes em PET

Na Figura 50 são apresentados os resultados obtidos pela técnica de perfilometria, para o PU1 (sem agentes de *self-healing*) e para o PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em PET.

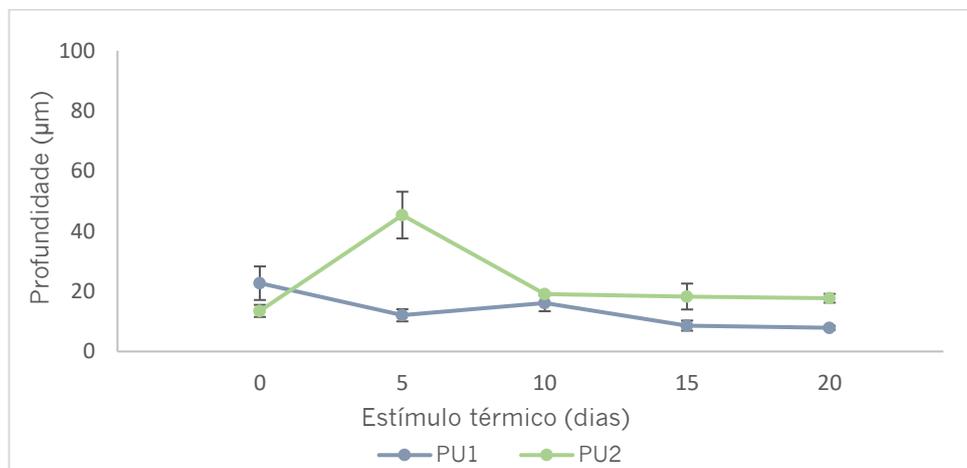


Figura 50 – Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em PET, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 após.

Através do gráfico apresentado na Figura 50, relativo à caracterização do corte em termos de profundidade pela técnica de perfilometria, é possível visualizar uma diminuição da profundidade de corte de cerca de 15 μm para o PU1, ao comparar o início do ensaio (após a realização do corte e antes do estímulo térmico) com o último tempo de medição (20 dias após), tal como se observa nos perfis obtidos pelo perfilômetro para cada zona do corte medida, nos diferentes tempos de análise, apresentados no Anexo I. O aumento da profundidade de corte, 10 dias após a realização do corte, poderá dever-se à heterogeneidade do corte em termos de regeneração. Relativamente ao PU2 observa-se que não ocorreu regeneração significativa, em termos de profundidade, do corte efetuado neste filme, destacando-se a existência de um aumento da profundidade de corte ao fim de 5 dias, o qual poderá ser justificado pela questão da heterogeneidade do corte ou inclusive devido ao arrastamento de material durante a análise. No Anexo K encontram-se disponíveis os perfis obtidos, nos diferentes tempos de análise, para as três zonas selecionadas do corte.

As imagens do MO resultantes da análise dos filmes obtidos com o PU1 e PU2 aplicados em PET, nas quais é possível observar o processo de regeneração superficial do corte, bem como a espessura considerada nas diferentes zonas do corte ao longo do tempo de análise, são apresentadas nas Figuras 51 e 52, respetivamente.

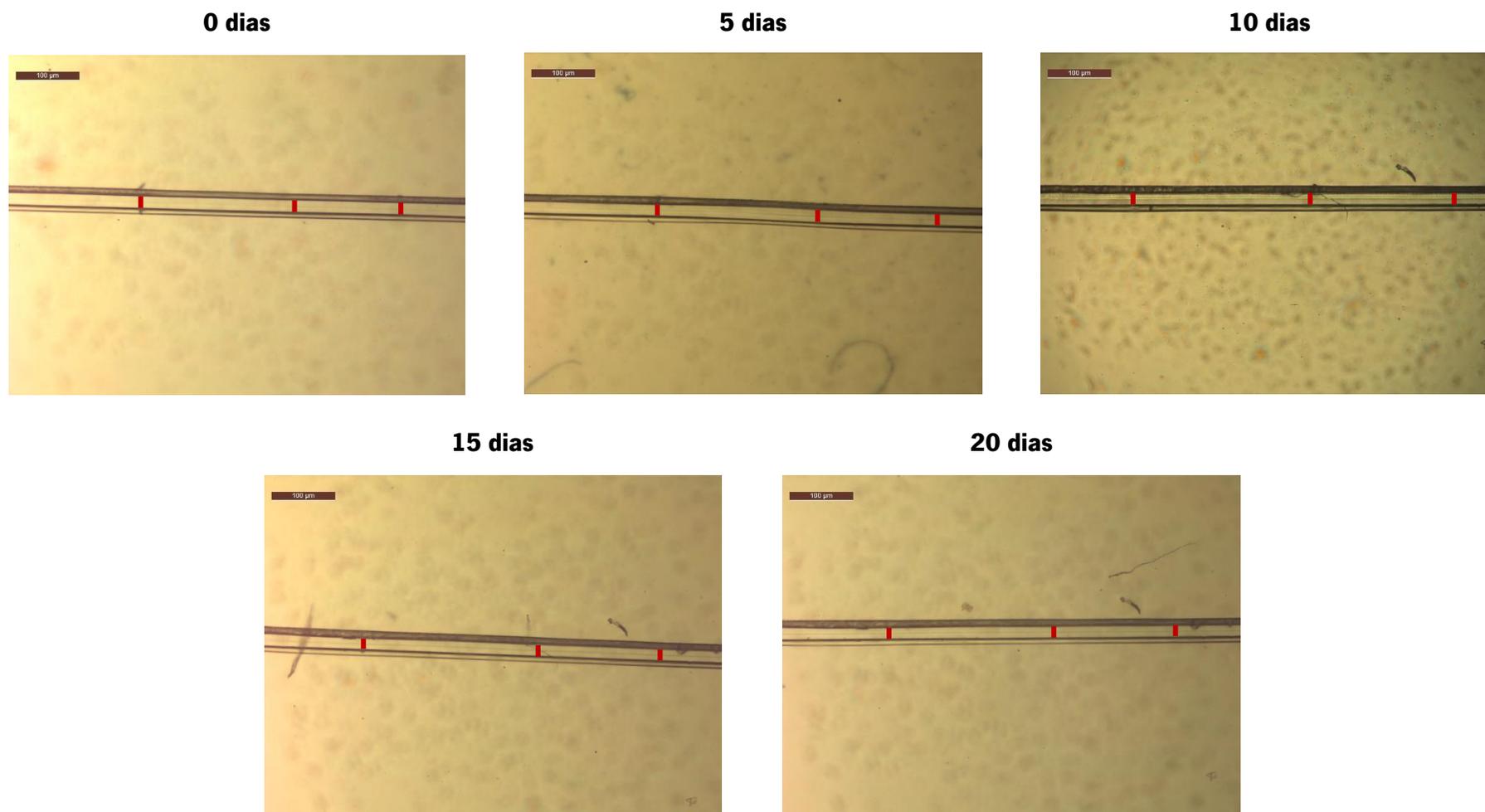


Figura 51 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

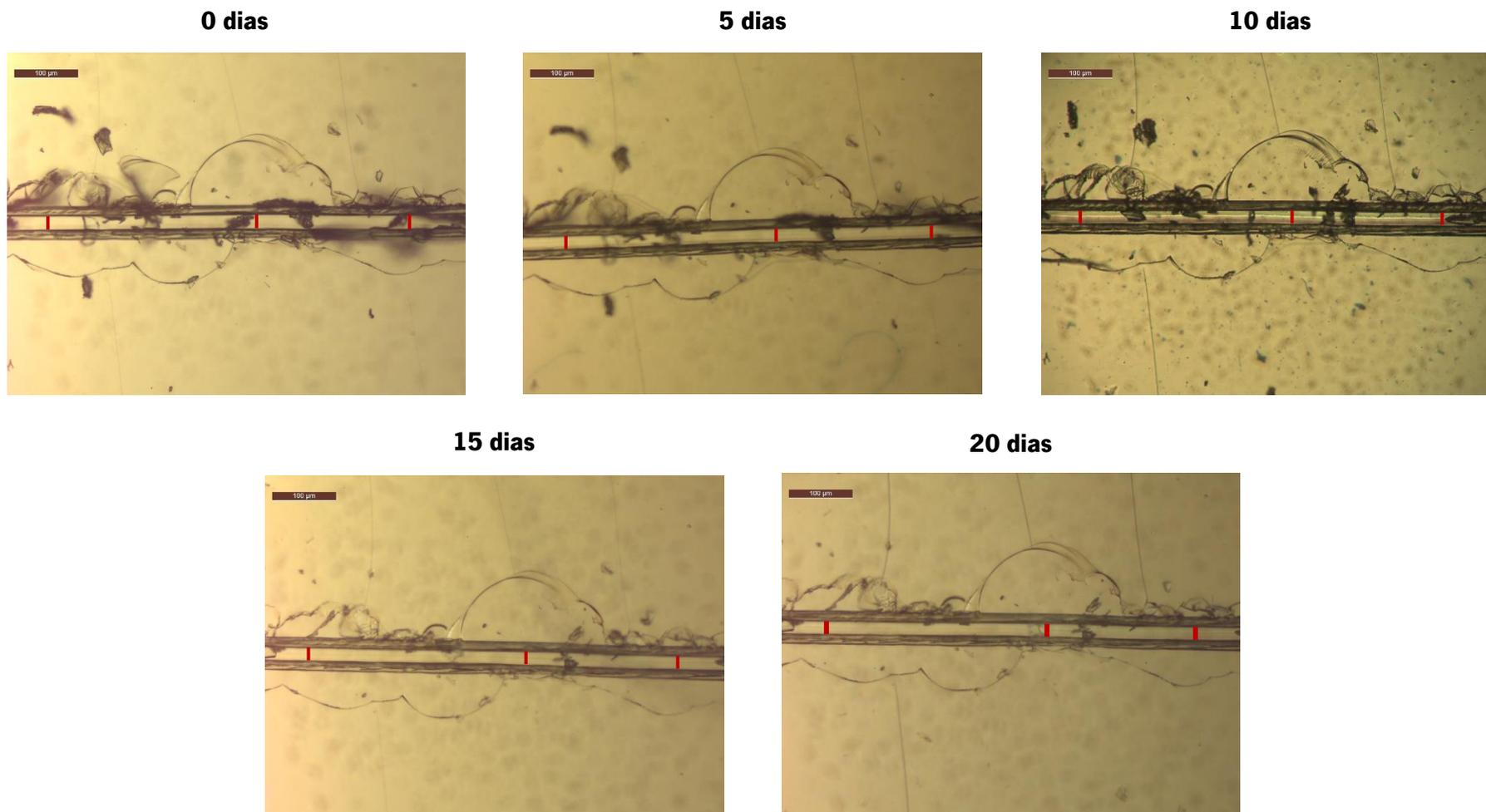


Figura 52 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

Na Figura 53 são apresentados os resultados obtidos para a técnica de microscopia ótica, relativos à espessura média de corte medida em três zonas distintas do mesmo, nos diferentes tempos de análise, para o PU1 e o PU2.

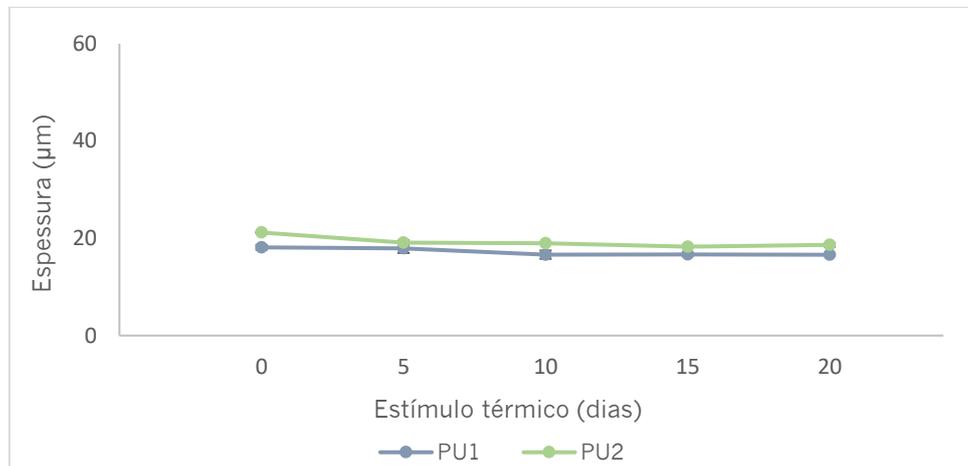


Figura 53 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em PET, em termos de espessura de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após.

Os resultados obtidos através da técnica de microscopia ótica, apresentados na Figura 53, mostram que não houve regeneração significativa em termos de espessura de corte, ao longo do tempo, para ambos os PUs, tal como se observa pelo aspeto superficial dos mesmos apresentado nas imagens das Figuras 51 e 52.

PU1 E PU2 – Filme em placa de PC

Na Figura 54 são apresentados os resultados obtidos pela técnica de perfilometria, para o PU1 (sem agentes de *self-healing*) e para o PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em placas de PC.

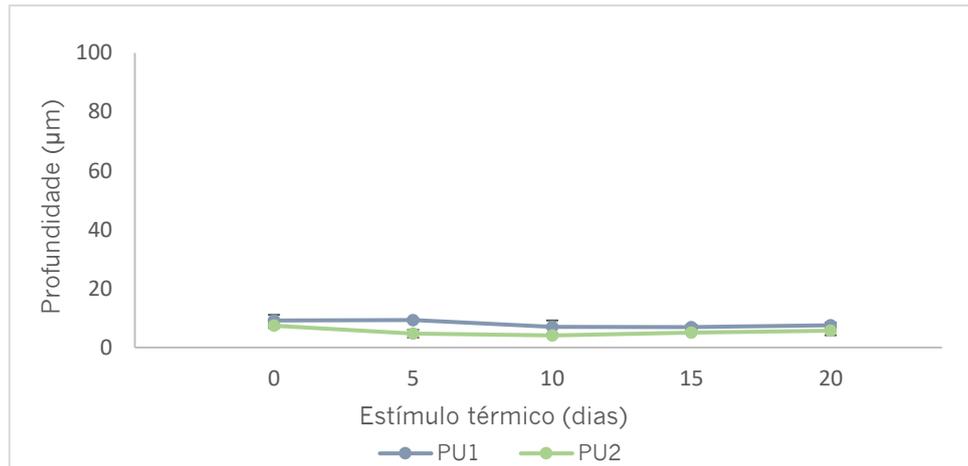


Figura 54 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em placas de PC, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após.

Através do gráfico apresentado na Figura 54, é possível verificar que não houve regeneração significativa em termos de profundidade de corte ao longo do tempo estipulado para ambos os PUs, embora inicialmente o mesmo seja pouco profundo para o PU2. O Anexo J e o Anexo L contém os perfis obtidos para cada zona do corte medida, nos diferentes tempos de análise, para o PU1 e PU2, respectivamente.

As imagens do MO resultantes da análise dos filmes obtidos com o PU1 e PU2 aplicados em placas de PC, nas quais é possível observar o processo de regeneração superficial do corte, bem como a espessura considerada nas diferentes zonas do corte ao longo do tempo, são apresentadas nas Figuras 55 e 56, respectivamente.

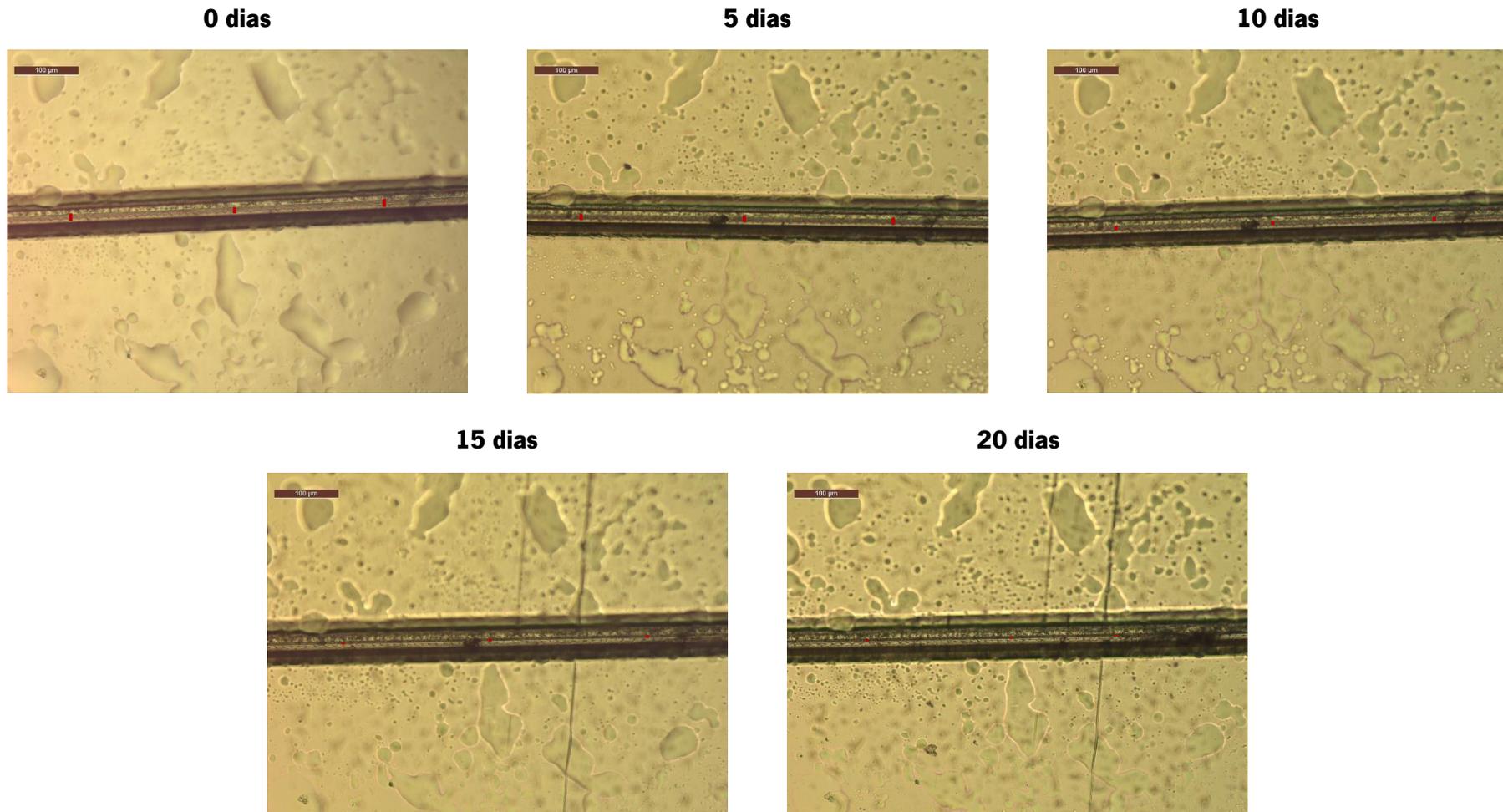


Figura 55 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

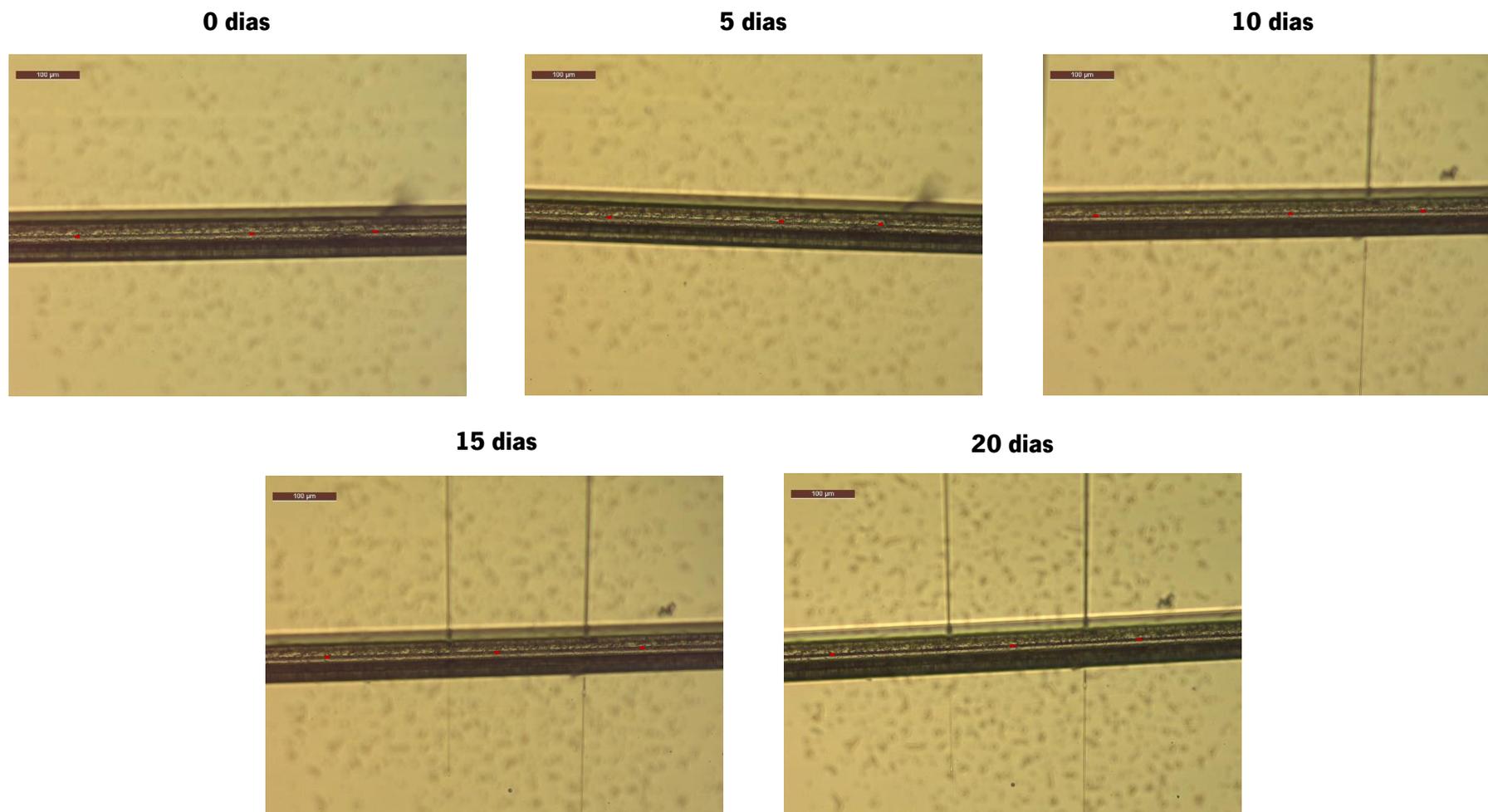


Figura 56 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida a vermelho (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

Na Figura 57 são apresentados os resultados obtidos para a técnica de microscopia ótica, relativos à espessura média de corte medida em três zonas distintas do mesmo, para os diferentes tempos de análise, para o PU1 e o PU2.

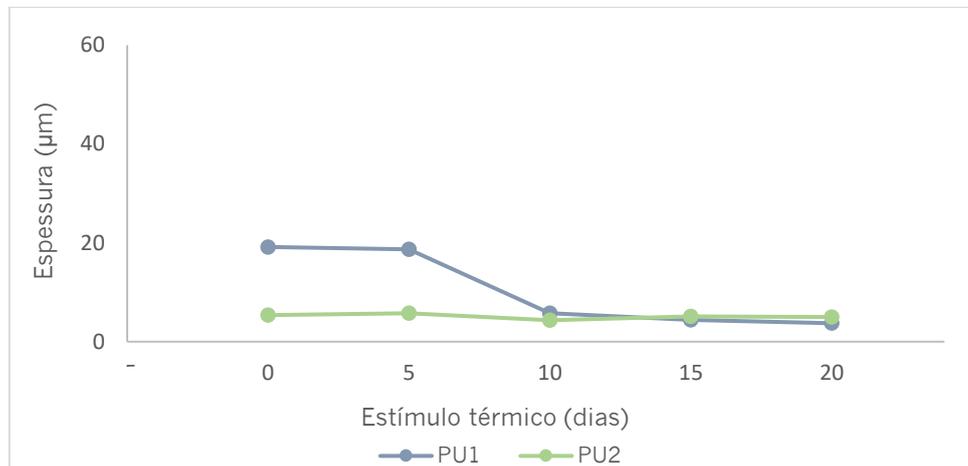


Figura 57 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com o instrumento de corte controlado em filmes de PU, obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*) aplicados em placas de PC, em termos de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após.

Os resultados obtidos com a técnica de microscopia ótica para o PU1 aplicado numa placa de PC, apresentados na Figura 57, mostram um comportamento promissor sendo visível uma diminuição de espessura de corte de aproximadamente $13 \mu\text{m}$ ao fim de 10 dias, não tendo ocorrido, posteriormente, mudanças significativas até ao fim do ensaio (20 dias após estímulo térmico), tal como é possível comprovar pelo aspeto superficial do corte representado nas imagens da Figura 55. Por sua vez, os resultados obtidos para o PU2 mostram que não houve regeneração significativa em termos de espessura de corte, ao longo do tempo, tal como se observa pelo aspeto superficial do mesmo apresentado nas imagens da Figura 56. No entanto, é de ressaltar que este corte, contrariamente ao corte introduzido no PU1, era inicialmente pouco profundo e de baixa espessura, não sendo esperado, assim, regeneração significativa do mesmo.

Desta forma, é possível concluir que, embora se tenha verificado a existência de regeneração de corte para ambos os PUs, esta não foi significativa mesmo com o aumento do tempo do estímulo térmico. Verificou-se ainda que, tal como ocorrido no primeiro ensaio, a aplicação do PU2, apresentou má

dispersão ao longo do filme pela difícil dissolução do agente de *self-healing* 1, após a sua adição à mistura reacional. Neste sentido, é possível concluir que os resultados obtidos com o PU1 e o PU2 foram pouco promissores e diferentes do expectável, tendo em conta as metodologias utilizadas para a caracterização dos defeitos introduzidos nos filmes (cortes profundos). Assim, seria pertinente testar outro tipo de defeitos nestes PUs, como a abrasão, onde seria feita uma indução de defeitos mais superficial, sem danificar o próprio material base. Para além disso, seria igualmente importante explorar alternativas para tornar o produto da síntese mais uniforme e facilitar a dispersão dos agentes de *self-healing* utilizados, como acontece no PU2.

Através do segundo ensaio realizado foi possível observar que a execução de filmes com espessura controlada em placas de PC torna-se um processo vantajoso, na medida em que o controlo de espessura permite a obtenção de um filme com menor espessura, facilitando a cura dos PUs neste tipo de substrato, contrariamente ao que sucedeu no primeiro ensaio. Para além disso, por se tratar de um substrato mais rígido os filmes obtidos não apresentam um aspeto quebradiço contrariamente ao que acontece com a obtenção de filmes obtidos em PET que, por se tratar de um substrato mais flexível, acabam por ser danificados após a introdução do defeito.

No que diz respeito à caracterização dos cortes, ambas as metodologias utilizadas demonstraram novamente apresentar limitações durante as análises, essencialmente devido à heterogeneidade de regeneração do corte, o qual poderá regenerar de forma diferente numa mesma zona selecionada, bem como à acumulação de material nas laterais do mesmo, que poderá conduzir ao arrastamento de material durante o momento de análise de perfilometria, podendo ainda a influenciar a linha de base a ter em consideração durante medição da profundidade do corte. Para além disso, e tal como mencionado no primeiro ensaio, existem ainda limitações com esta técnica relativas à precisão da mesma durante os ensaios, uma vez que não é possível medir exatamente os mesmos locais do corte ao longo dos diferentes tempos de análise, sendo apenas aproximadamente selecionadas as mesmas zonas do corte em todas as medições. Por sua vez, para a técnica de microscopia ótica a acumulação de material nas laterais do corte torna a medição de espessura de corte pouco precisa, uma vez que se pode tornar pouco perceptível onde começa e termina o corte verticalmente, acabando por dificultar, em alguns casos, a distinção entre esta acumulação, o corte e a sua cicatriz.

5.2.2 PU3

Por adaptação do estudo de Xu (2016), foi realizada a síntese de PU3, que contém o agente de *self-healing* 3, tendo o produto obtido posteriormente sido aplicado em três substratos diferentes com o objetivo de avaliar o processo de regeneração dos filmes de PU, após a introdução de um defeito do tipo corte nos mesmos, à semelhança do ocorrido nos ensaios anteriores.

Foi realizado um primeiro ensaio onde se obtiveram filmes aplicados em PET e em placas de PC, ambos com espessura controlada de 300 μm antes de curar, tendo por base o método de *doctor blade*. Através do instrumento de corte controlado foram introduzidos cortes em todos os filmes obtidos, tendo estes sido caracterizados pelas técnicas de perfilometria e microscopia ótica no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através da medição da profundidade e espessura de corte, respetivamente, em três zonas distintas do mesmo.

PU3 – Filme em PET

Na Figura 58 são apresentados os resultados obtidos pela técnica de perfilometria, relativos à profundidade média das três zonas medidas do corte, nos dois tempos de análise.

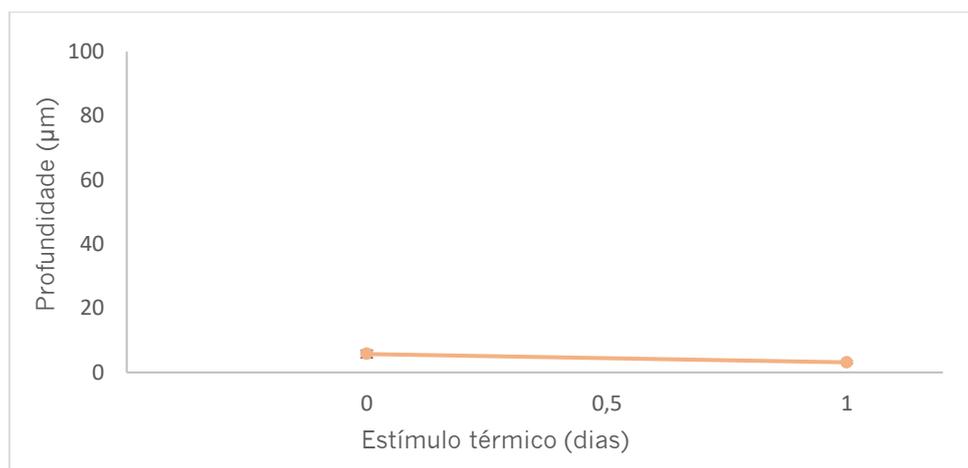


Figura 58 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado num filme de PU, obtido a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado em PET, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após.

Através do gráfico da Figura 58, verificou-se que, após 1 dia de estímulo térmico, ocorreu uma diminuição da profundidade de corte de cerca de 3 μm , tal como se observa nos perfis obtidos pelo perfilômetro para cada zona do corte medida, nos dois tempos analisados, apresentados no Anexo M, promovendo assim uma regeneração quase completa do corte, uma vez que o mesmo era inicialmente pouco profundo.

As imagens do MO obtidas durante a análise dos filmes aplicados em PET, nas quais é possível observar o processo de regeneração superficial do corte, bem como a espessura considerada nas diferentes zonas do corte ao longo do tempo, são apresentadas na Figura 59.

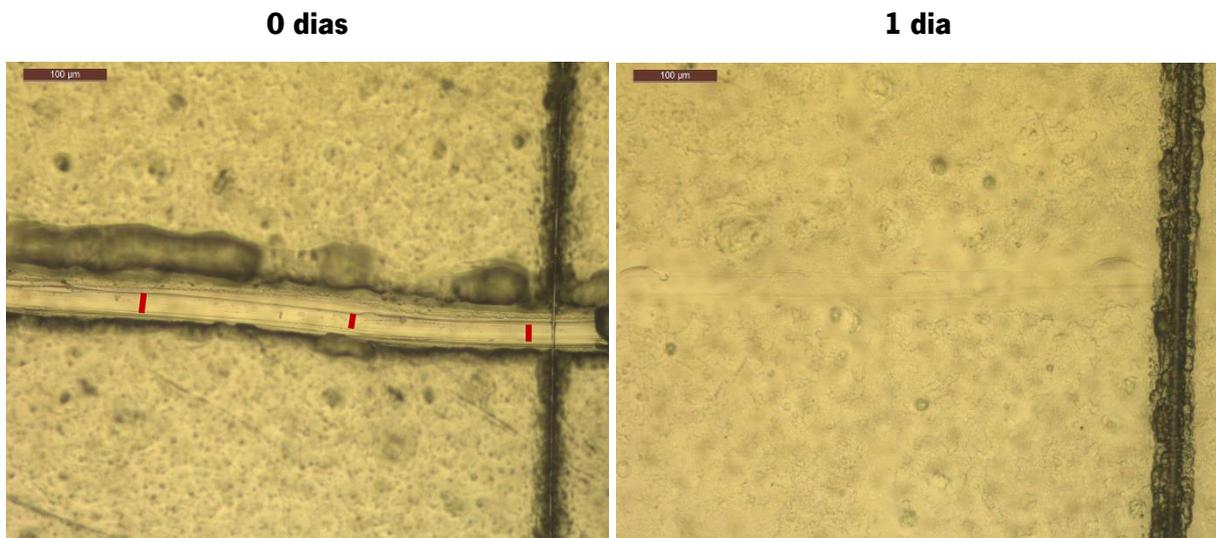


Figura 59 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes, obtidos a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

Na Figura 60 são apresentados os resultados obtidos para a técnica de microscopia ótica, relativos à espessura média de corte medida em três zonas distintas do mesmo, para os dois tempos analisados.

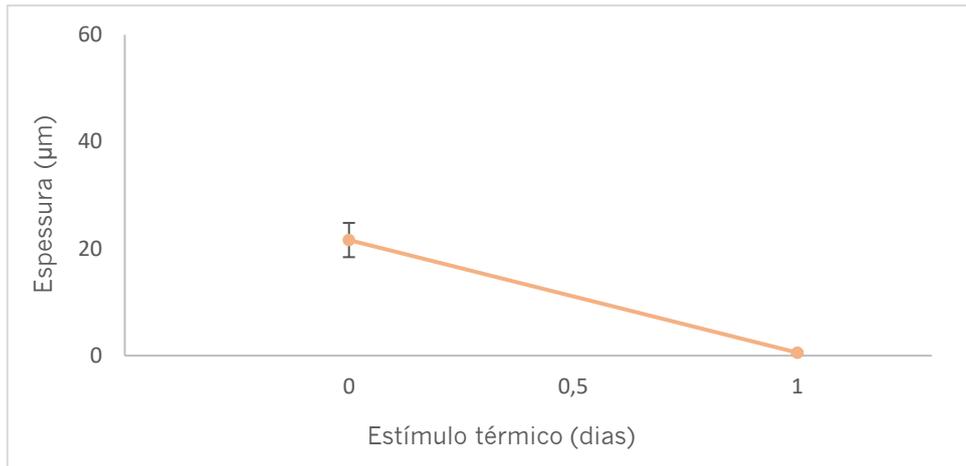


Figura 60 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado em PET, aos 0 dias (antes o estímulo térmico) e 1 dia após.

Através dos resultados obtidos a partir da técnica de microscopia ótica, apresentados na Figura 60, verifica-se que ocorreu regeneração do corte em termos de espessura, após 1 dia de estímulo térmico, tal como se observa pelo aspeto superficial do mesmo apresentado nas imagens da Figura 59, onde apenas é visível a sua cicatriz.

PU3 – Filme em placa de PC

Na Figura 61 são apresentados os resultados obtidos pela técnica de perfilometria, relativos à profundidade média das três zonas medidas do corte, para os dois tempos analisados.

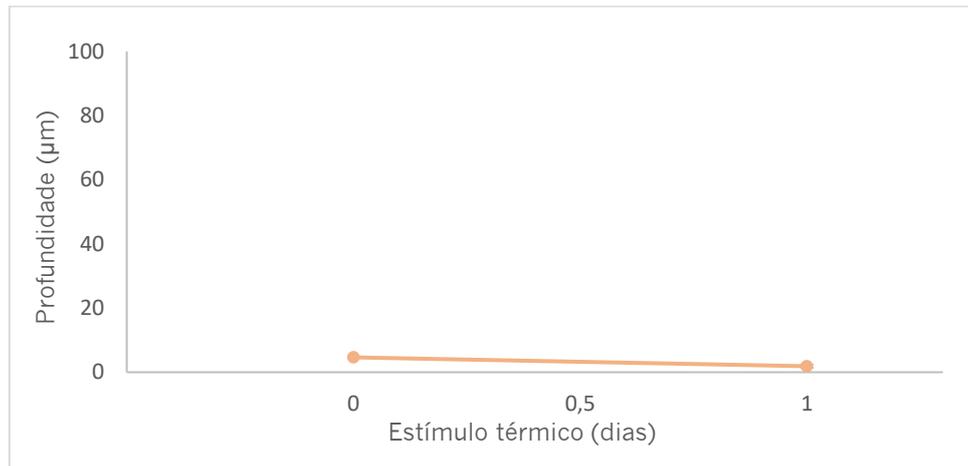


Figura 61 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado num filme de PU, obtido a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado numa placa de PC, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após.

Através do gráfico da Figura 61, verificou-se que, após 1 dia de estímulo térmico, ocorreu uma diminuição da profundidade de corte de cerca de $3 \mu\text{m}$, tal como se observa nos perfis obtidos pelo perfilómetro para cada zona do corte medida, nos dois tempos analisados, apresentados no Anexo N, promovendo assim uma regeneração quase completa do corte, uma vez o mesmo era inicialmente pouco profundo.

As imagens do MO obtidas durante a análise dos filmes aplicados numa placa de PC, nas quais é possível observar o processo de regeneração superficial do corte, bem como a espessura considerada nas diferentes zonas do corte ao longo do tempo, são apresentadas na Figura 62.

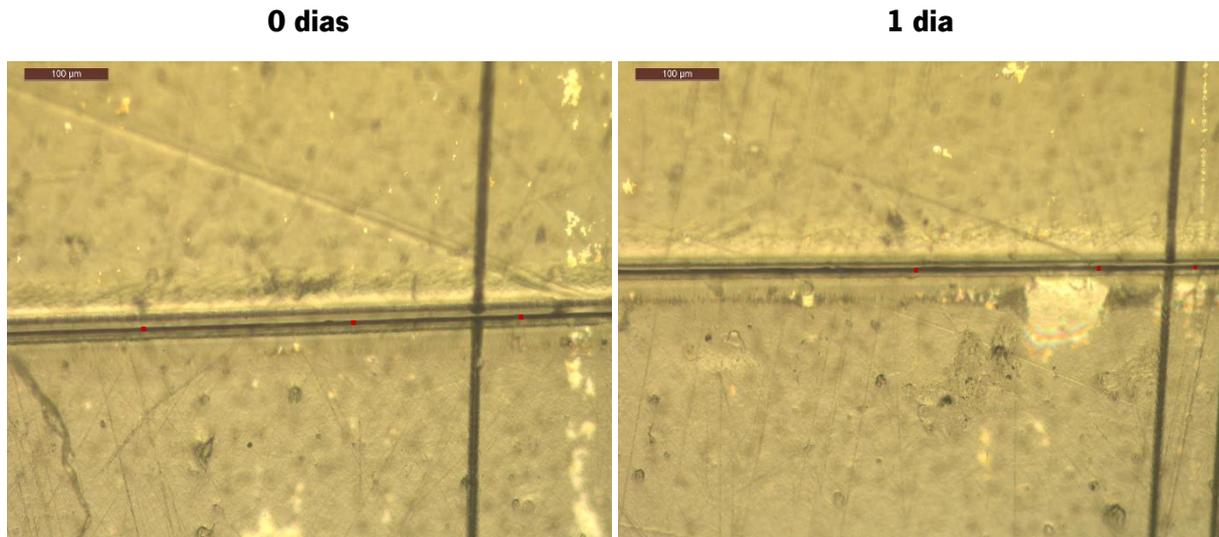


Figura 62 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

Na Figura 63 são apresentados os resultados obtidos para a técnica de microscopia ótica, relativos à espessura média de corte medida em três zonas distintas do mesmo, para os dois tempos de análise.

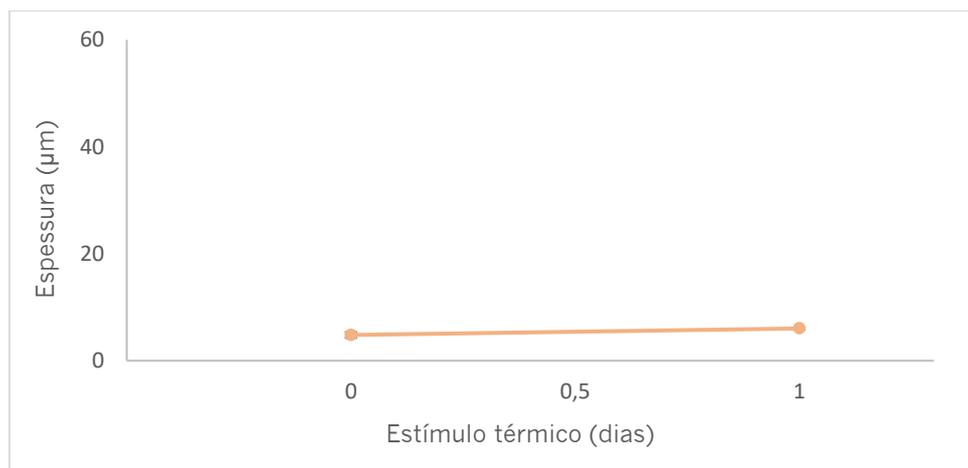


Figura 63 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico) e 1 dia após.

Os resultados obtidos com a técnica de microscopia ótica para o PU3 aplicada numa placa de PC, apresentados na Figura 63, mostram a ausência de mudanças significativas em termos de espessura de corte ao fim de 1 dia de estímulo térmico, tal como é possível comprovar pelo aspeto superficial do corte representado nas imagens da Figura 62.

Desta forma, é possível concluir que os resultados obtidos neste ensaio foram favoráveis, nomeadamente na técnica de perfilometria onde, em ambos os substratos, se verificou uma diminuição de profundidade de, aproximadamente, 3 μm , o que sugere ter ocorrido uma regeneração quase completa do corte efetuado. Relativamente à caracterização do defeito a nível superficial, efetuada através da técnica de microscopia ótica, foram obtidos resultados promissores para o filme aplicado em PET, no qual é possível observar, através das imagens da Figura 59, a regeneração completa do corte, aparentando apresentar apenas a cicatriz do mesmo, contrariamente ao corte introduzido no filme aplicado em placa de PC, o qual parece não ter sofrido regeneração significativa ao fim de 1 dia, tal como se verifica nas imagens da Figura 62. Os resultados positivos obtidos com o PU3 nomeadamente para o filme aplicado em PET, poderão ser justificados pelas ligações predominantes existentes – pontes de hidrogénio (presentes no PU) e ligações de dissulfeto (presentes no agente de *self-healing* 3).

Apesar dos resultados promissores obtidos neste ensaio, durante a realização do mesmo ocorreram alguns constrangimentos relativamente à cura dos PUs nos substratos na medida em que, tanto no dia 0 (antes do estímulo térmico) como após 1 dia, o PU não aparentava estar totalmente curado, nomeadamente em placa de PC, o que condicionou as medições de perfilometria neste substrato devido ao contacto da agulha com o PU. Consequentemente, este fator levou à acumulação de material na ponta da agulha e até a um arrastamento do mesmo, originando assim perfis pouco perceptíveis e fiáveis. Posto isto, e de forma a avaliar a influência do material base na interação e cura com o PU, optou-se por testar novamente a aplicação deste PU num substrato inerte, como o vidro.

Assim, foi realizado um segundo ensaio onde se obteve um filme através da aplicação do PU3 em caixa de Petri. Devido ao substrato utilizado, não foi possível obter um filme de espessura controlada, sendo, deste modo, depositada uma pequena quantidade de PU no substrato com uma pipeta de Pasteur, de modo a garantir que o filme obtido apresentava uma espessura visivelmente uniforme e aparentemente homogénea. Após a cura, foi possível destacar o filme do substrato e introduzir o defeito com o instrumento de corte controlado, tal como realizado anteriormente, tendo este sido posteriormente caracterizado pelas técnicas de perfilometria e microscopia ótica no dia 0 e após 1 dia de efeito térmico,

através da medição da profundidade e espessura do corte, respectivamente, em três zonas distintas do mesmo.

PU3 – Filme em caixa de Petri

Na Figura 64 são apresentados os resultados obtidos pela técnica de perfilometria, relativos à profundidade média das três zonas medidas do corte, para os dois tempos de análise.

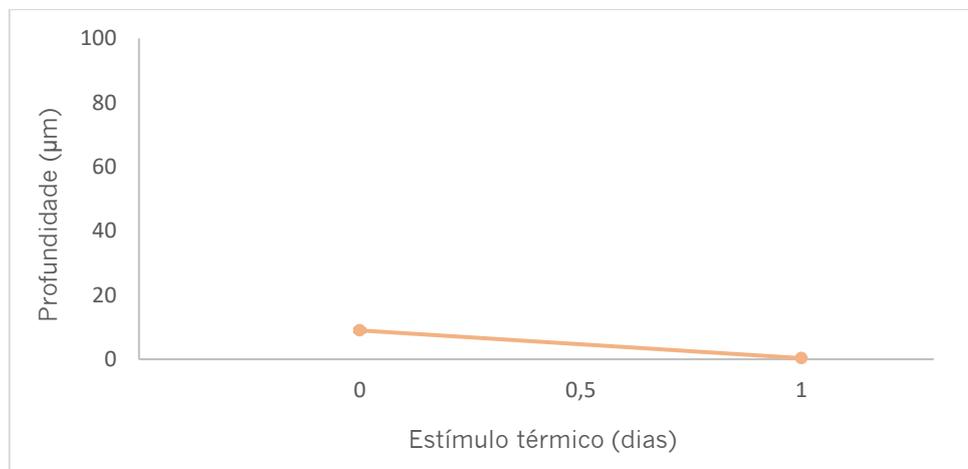


Figura 64 – Avaliação do processo de regeneração do corte efetuado com o instrumento de corte controlado num filme de PU, obtido a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado em caixa de Petri, em termos de profundidade de corte (μm), aos 0 dias (antes do efeito térmico) e 1 dia após.

Segundo os resultados obtidos pela técnica de perfilometria, verifica-se uma diminuição significativa dos valores de profundidade de corte, cerca de $9 \mu\text{m}$, ao fim de 1 dia de efeito térmico, tal como se observa nos perfis obtidos pelo perfilómetro para cada zona do corte medida, nos dois tempos de análise, apresentados no Anexo O, o que sugere a ocorrência da regeneração praticamente total do corte.

As imagens do MO obtidas durante a análise dos filmes, nas quais é possível observar o processo de regeneração superficial do corte, bem como a espessura considerada nas diferentes zonas do corte ao longo do tempo, são apresentadas na Figura 65.

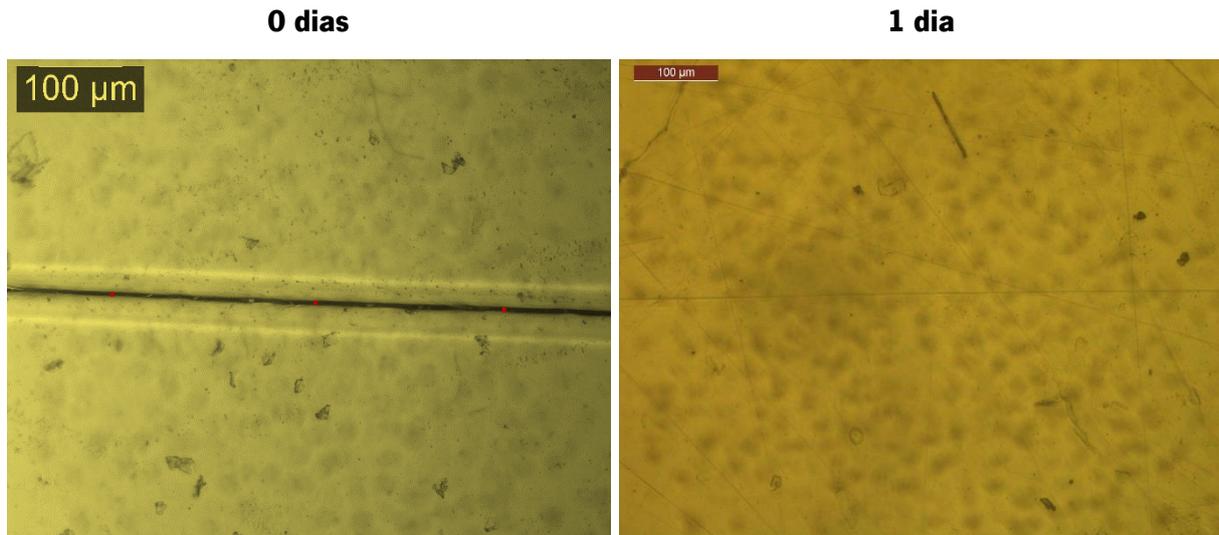


Figura 65 – Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado em caixa de Petri aos 0 dias (antes do efeito térmico) e 1 dia após, através da técnica de microscopia ótica e com uma ampliação total de 100x.

Na Figura 66 são apresentados os resultados obtidos para a técnica de microscopia ótica, relativos à espessura média de corte medida em três zonas distintas do mesmo, para os dois tempos de análise.

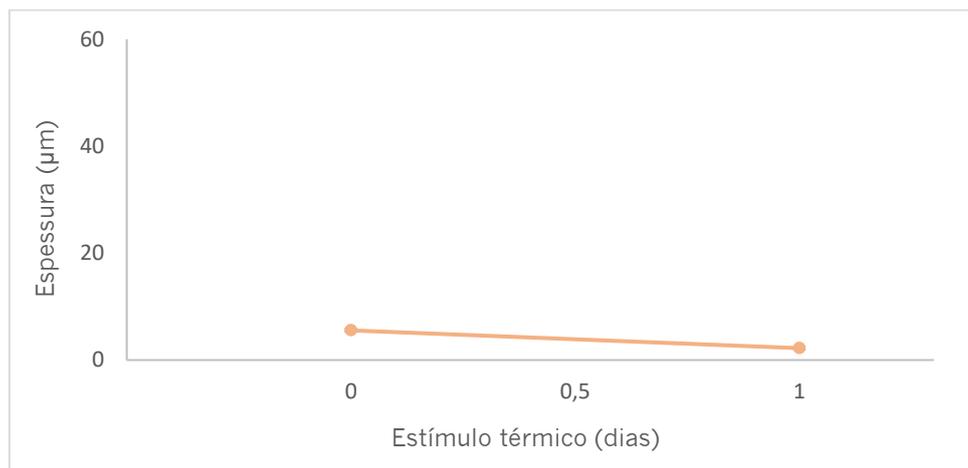


Figura 66 - Avaliação superficial do processo de regeneração e identificação da espessura medida (μm) de um corte introduzido em filmes de PU, obtidos a partir do PU3 (com agentes de *self-healing*) aplicado em caixa de Petri, aos 0 dias (antes do efeito térmico) e 1 dia após.

Os resultados obtidos com a técnica de microscopia ótica, apresentados na Figura 66, mostram uma diminuição de espessura de corte, cerca de 3 μm , ao fim de 1 dia de efeito térmico, aparentado ocorrer a regeneração praticamente total do corte, uma vez que o mesmo apresentava inicialmente pouca espessura, tal como se verifica nas imagens obtidas pelo MO, apresentadas na Figura 65, onde apenas é visível a sua cicatriz.

Assim, e tendo em conta o objetivo pretendido na avaliação da utilização das técnicas de microscopia ótica e perfilometria em diferentes PUs para a propriedade de *self-healing* é possível concluir que, através das metodologias utilizadas, o PU3 apresenta resultados bastante promissores de regeneração, quer em termos de profundidade como em termos de espessura, derivado das suas propriedades de *self-healing*, as quais são garantidas pelas ligações predominantes presentes (pontes de hidrogénio e ligações de dissulfeto).

Em relação ao tipo de defeito aplicado, verificou-se que, para o PU1 e PU2, embora o instrumento de corte controlado seja mais vantajoso do que o corte manual não controlado, seria relevante explorar novos meios de indução de defeitos, uma vez que a introdução de um corte em filmes aplicados em substratos mais maleáveis, como o PET, pode originar a danificação excessiva dos PUs e inclusive do próprio substrato base. Para além disso, outro tipo de defeitos para além dos cortes poderiam ser explorados neste tipo de estudos, como defeitos originados pela abrasão, de modo a avaliar igualmente o processo de regeneração em defeitos menos profundos, igualmente pertinentes na problemática em causa, tendo em conta diversos tipos de aplicações posteriores. Assim, quanto menor fosse a força aplicada durante a realização do corte, menos profundo este seria e, conseqüentemente, menos tempo de cura precisaria à partida para ocorrer a regeneração do mesmo, podendo o PU1 e o PU2 serem suficientes neste sentido.

Relativamente às técnicas utilizadas para realizar a caracterização dos cortes verificou-se que, para todos os PUs, estas apresentam algumas limitações e desvantagens. No caso da perfilometria, a existência de contacto entre a agulha, que realiza a análise do defeito, e os filmes de PU, condiciona os perfis resultantes, uma vez que esse contacto poderá levar ao arrastamento de material e, conseqüentemente, à acumulação de material na ponta da agulha ou à danificação dos filmes derivado da força exercida pela mesma no filme durante a realização da análise de perfilometria. Para além disso, a impossibilidade de medição da profundidade do corte nos mesmos pontos, ao longo do tempo, e a heterogeneidade de regeneração ao longo do corte, pode originar resultados díspares numa mesma zona do corte e entre diferentes tempos de medição, podendo tornar esta técnica pouco precisa e eficaz

quando não há regeneração total. Por fim, uma vez se tratar de uma técnica de elevada sensibilidade, seria pertinente a análise de filmes completamente homogêneos ao longo da sua superfície, de forma a melhorar o processo de identificação da linha de base nos perfis obtidos, uma vez que o equipamento em questão regista todo o tipo de rugosidades da superfície em análise, acabando por induzir em erro algumas leituras. No caso da técnica de microscopia ótica, embora não haja contacto com o filme a analisar, a acumulação de material nas laterais do corte, acaba por tornar as medições de espessura pouco precisas, visto que estas poderão estar a ser feitas tendo em conta a distância entre a acumulação do material dos dois lados do corte, devido à pouca perceptibilidade do mesmo. Para além disso, em alguns casos, torna-se pouco perceptível onde começa e termina o corte verticalmente, acabando por dificultar a distinção entre o corte e a sua cicatriz.

Posto isto, seria necessário explorar novas técnicas de caracterização para avaliar o processo de regeneração dos defeitos aplicados nos filmes com maior detalhe, como é o caso da técnica de Microscopia de Força Atómica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) que permitiria obter uma imagem topográfica do corte que relacionasse a altura (profundidade) e largura do mesmo, para além de fornecer medidas quantitativas da rugosidade da superfície da amostra, pertinentes neste caso uma vez que não foi possível garantir a homogeneidade dos PUs aplicados nos substratos. Em substituição à técnica de perfilometria de contacto utilizada neste estudo, a técnica de perfilometria de não contacto ou ótica, poderia ser uma opção viável, uma vez que deixariam de existir constrangimentos derivados do contacto da agulha com o filme a analisar. Tendo em conta o tempo e a temperatura de estímulo térmico necessário para ocorrer regeneração, poderiam ainda ser realizados ensaios no MO, AFM e perfilómetro de contacto acoplados com uma placa de aquecimento incorporada e própria para os equipamentos, onde seria possível avaliar o processo de regeneração dos defeitos sempre na mesma zona, e ao longo do tempo estipulado, através da obtenção de imagens (*frames*) por unidade de tempo. Embora a técnica de microscopia ótica seja a técnica mais utilizada nos estudos descritos na literatura para visualizar a regeneração de um corte/defeito aplicado, tendo em conta as limitações encontradas ao longo deste estudo, poderiam ainda ser realizadas análises através da técnica de microscopia eletrónica de varrimento, de forma a obter imagens do mesmo com maior resolução e com as quais poderia ser possível evitar algumas dessas limitações, entre elas a distinção do corte da sua cicatriz.

6. CONCLUSÃO E PERSPETIVAS FUTURAS

Derivado da problemática dos defeitos, esta dissertação teve como principal objetivo o desenvolvimento e adaptação de metodologias de deteção e caracterização de defeitos em dois substratos distintos: pele natural e filmes poliméricos de PU.

No caso da pele, foi utilizada a termografia de IV e o método colorimétrico para avaliação de defeitos superficiais. Relativamente à execução do método de termografia, e em detrimento da utilização de lâmpadas IV como fonte de aquecimento, a utilização de uma placa de aquecimento como fonte de calor revelou-se viável neste estudo, uma vez que esta permitiu a monitorização controlada da temperatura ao longo do ensaio, garantindo um aquecimento mais lento e uniforme das amostras. Com as otimizações realizadas, foi possível detetar defeitos superficiais, nomeadamente rasgões, em amostras controlo, bem como validar a sua minimização após o processo de enchimento com uma fração proteica. A realização deste processo permitiu menores variações de temperatura ao longo da amostra em estudo, possivelmente derivado de um correto enchimento e uniformização da espessura da mesma, tal como seria expectável. Apesar destes resultados, esta técnica apresentou algumas limitações como a difícil deteção de defeitos mais pequenos, como poros. Neste sentido, e de forma a ter uma validação mais rigorosa desta metodologia, futuramente seria pertinente avaliar outro tipo de defeitos, nomeadamente poros de maiores dimensões, bem como testar novas amostras de couro acabadas por uma empresa de curtumes, de forma a avaliar a eficácia deste na deteção de defeitos em amostras após todo o processo de curtimenta. Adicionalmente, poderiam ainda ser feitos ensaios para avaliar o descongelamento de amostras de pele previamente humedecidas e congeladas, utilizando a placa de aquecimento como fonte de calor, permitindo, à partida, que ocorra um descongelamento mais lento, contrariamente ao sucedido com as lâmpadas IV.

Relativamente ao método colorimétrico, verificou-se que este poderá não ser totalmente eficaz na identificação e quantificação dos defeitos presentes numa amostra de pele, devido à sua característica heterogeneidade e rugosidade, por induzirem uma cor pouco uniforme à superfície do substrato, e provocarem ruído ao método de deteção. Desta forma, seria necessária uma seleção mais rigorosa das peles a testar, de forma a evitar possíveis resultados díspares, como por exemplo, utilizar couro já tingido e acabado, uma vez que à partida estes substratos serão mais uniformes em termos de cor e, por isso, poderão apresentar menos ruído associado. Para além disso, seria relevante o estudo de diferentes métodos de processamento de imagem, descritos na literatura como capazes de avaliar a qualidade do

couro através dos seus defeitos, tais como Matrizes Coocorrências em Níveis de Cinzento (GLCM), Padrões Binários Locais (LBP) ou Matrizes de Coocorrências Estruturais (SCM), através do programa MATLAB, de forma a avaliar a sua eficácia neste tipo de amostras.

O método *Acid Orange*, utilizando espectroscopia de UV-Vis, e as técnicas de microscopia eletrónica de varrimento e calorimetria diferencial de varrimento foram utilizadas como possíveis metodologias de validação do enchimento das peles com uma FP e, conseqüentemente, averiguar a eficácia do mesmo na minimização de defeitos. O método espectrofotométrico *Acid Orange* e a técnica de microscopia eletrónica de varrimento permitiram perceber que o processo de enchimento adaptado, desenvolvido no CeNTI, poderá não ser totalmente eficaz no preenchimento dos poros da pele, não se verificando diferenças entre uma amostra controlo e uma amostra enchida com uma FP, quer pela avaliação da ancoragem do corante *Acid Orange* aos grupos amina da pele, quer pela visualização da distribuição dos poros na mesma. Para além disso, verificou-se ainda que o enchimento convencional de curtume realizado pela empresa A, com ou sem proteína, parece ser mais eficaz possivelmente devido à realização de todos os processos convencionais, nomeadamente a neutralização, bem como a utilização de diversos produtos químicos – agentes de recurtume – como sais minerais, resinas, extratos vegetais, taninos sintéticos, agentes tensioativos, etc., contrariamente ao que acontece no processo de enchimento adaptado. Quanto ao agente de enchimento utilizado neste estudo – proteína – este parece não influenciar negativamente a distribuição e preenchimento dos poros, mesmo com o enchimento realizado pela empresa A, tal como se verificou nos ensaios realizados por microscopia eletrónica e varrimento e por DSC. Posto isto, seria pertinente a realização do processo de enchimento da pele, quer pelo processo adaptado como pelo processo realizado pela empresa de curtumes, utilizando outras proteínas, de forma a avaliar a ancoragem destas ao substrato e, conseqüentemente, validar o preenchimento dos poros do mesmo, minimizando assim os possíveis defeitos. Para além disso, uma vez se tratar de um sistema complexo de análise devido à elevada heterogeneidade do substrato – pele natural – seria necessário a realização de um estudo mais aprofundado, nomeadamente para os ensaios de DSC, que incluisse um maior número de réplicas de cada amostra em diferentes zonas da mesma, de forma a validar a eficácia desta metodologia tendo em conta o objetivo pretendido – averiguar possíveis diferenças no enchimento dos poros da pele após o enchimento de uma amostra com uma fração proteica.

No caso dos filmes poliméricos de PU, as técnicas de perfilometria e microscopia ótica foram utilizadas como metodologias para avaliar a presença e posterior regeneração de defeitos (cortes) induzidos nos filmes. Dos três PUs obtidos, conclui-se que, através das metodologias utilizadas, o PU3 foi aquele que apresentou resultados mais promissores de regeneração, quer em termos de profundidade

como em termos de espessura de corte, aparentado ocorrer a regeneração praticamente completa do mesmo. Quanto ao tipo de defeito aplicado, verificou-se que, embora o instrumento de corte controlado seja mais vantajoso do que o corte manual não controlado, em termos de uniformidade do mesmo ao longo da amostra e entre amostras, seria relevante explorar novos meios de indução de defeitos, nomeadamente para o PU1 e PU2, uma vez que o corte aplicado nos filmes acaba por originar a acumulação de material nas laterais do corte, bem como a danificação excessiva dos mesmos, quando introduzido em substratos mais flexíveis como o PET. Neste sentido, defeitos originados pela abrasão poderiam ser estudados, de modo a avaliar igualmente o processo de regeneração em defeitos menos profundos, igualmente pertinentes na problemática em causa, em aplicações no setor automóvel, aparelhos eletrónicos, embalagens, entre outros. Embora este tipo de defeitos seja à partida mais superficial a sua minimização é igualmente relevante uma vez que estes promovem o desgaste superficial dos materiais, reduzindo assim o valor estético dos produtos e tempo de vida útil dos mesmos, podendo ainda pôr em causa a sua eficiência e desempenho, acarretando custos acrescidos na substituição de materiais e manutenção. Adicionalmente, seria importante explorar novas sínteses e agentes de *self-healing* com diferentes características e propriedades que promovessem um maior efeito de *self-healing*, para além de procurar alternativas para tornar as sínteses aqui realizadas mais uniformes e facilitar a dispersão dos agentes de *self-healing* utilizados.

Relativamente às metodologias utilizadas na avaliação da regeneração de defeitos introduzidos nos filmes de PU, verificou-se que, para todos os PUs, estas apresentaram algumas limitações e desvantagens. No caso da perfilometria, estas limitações estão essencialmente relacionadas com o contacto existente entre a agulha, que realiza a análise do defeito, e os filmes de PU, resultando não só no arrastamento do PU e, conseqüentemente, na acumulação de material na sua ponta, resultante possivelmente de uma cura pouco eficiente, bem como na danificação de alguns filmes derivado da força exercida pela mesma durante a realização da análise. Para além disso, a impossibilidade de medição da profundidade do corte nos mesmos pontos, ao longo do tempo de análise, e a heterogeneidade de regeneração ao longo do corte, pode originar resultados díspares numa mesma zona do corte e entre diferentes tempos de medição, podendo tornar esta técnica pouco precisa e pouco eficaz quando não há regeneração total. Por fim, por se tratar de uma técnica de elevada sensibilidade, seria pertinente a obtenção de filmes mais homogêneos ao longo da sua superfície, de forma a melhorar todo o processo de análise e identificação da linha de base nos perfis obtidos, uma vez que o equipamento em questão regista todo o tipo de rugosidades da superfície, acabando por induzir em erro algumas leituras. No caso da técnica de microscopia ótica, embora não haja contacto com o filme a analisar, a acumulação de

material nas laterais do corte, acaba por tornar as medições de espessura pouco precisas, uma vez que se pode tornar pouco perceptível onde começa e termina o corte verticalmente, acabando por dificultar, em alguns casos, a distinção entre esta acumulação, o corte e a sua cicatriz.

Posto isto, em ensaios futuros seria pertinente explorar novas técnicas de caracterização para a avaliar o processo de regeneração dos defeitos aplicados nos filmes com maior detalhe, como é o caso da técnica de AFM, que permitiria obter uma imagem topográfica do corte que relacionasse a altura (profundidade) e largura do mesmo, e da técnica de perfilometria de não contacto ou ótica, uma vez que deixariam de existir constrangimentos derivados do contacto da agulha com o filme a analisar. Tendo em conta o tempo e a temperatura de estímulo térmico necessário para ocorrer regeneração, poderiam ainda ser realizados ensaios no MO, AFM e perfilómetro de contacto acoplados com uma placa de aquecimento incorporada e própria para os equipamentos, que permitiria analisar os cortes sempre nos mesmos locais, nos diferentes tempos de análise. Por fim, tendo em conta as limitações encontradas ao longo deste estudo com a técnica de MO, poderiam ainda ser realizadas análises através da técnica de MEV, de forma a obter imagens dos cortes com maior resolução e com as quais poderia ser possível evitar alguns destes constrangimentos, entre eles a distinção do corte da sua cicatriz.

Em suma, tendo em conta o principal objetivo deste trabalho, que passou pelo desenvolvimento e adaptação de metodologias de deteção e caracterização de defeitos em dois substratos distintos, é possível concluir que, de forma geral, as técnicas exploradas e descritas ao longo do trabalho permitiram identificar, caracterizar e minimizar os defeitos presentes nos dois substratos em estudo – pele natural e filmes poliméricos de PU. No que diz respeito à problemática dos defeitos, ambos os substratos revelaram ser complexos e exigentes para a realização de uma caracterização eficiente e precisa, o que levou à presença de algumas limitações nas técnicas utilizadas para o efeito, acabando por dificultar este processo. No entanto, ao longo deste trabalho foram apresentadas soluções alternativas e sugestões para trabalhos futuros, como possíveis formas de colmatar as limitações existentes, que, caso sejam estudadas e posteriormente otimizadas, poderão ser implementadas tanto a nível laboratorial como industrial, quer no setor dos curtumes como dos plásticos, como forma de otimizar a gestão dos seus materiais contribuindo para um menor impacto ecológico e económico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Santos, T. da R. Minimização Do Impacto Ambiental Do Processo de Curtume de Pele de Bovino, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2015.
- (2) Pereira, B. M. S. Reutilização de Resíduos de Couro Como Material Construtivo Na Área Arquitetónica, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2015.
- (3) Morais, L. C. D. P. Avaliação Da Tratabilidade De Efluentes Da Indústria De Curtumes Por Oxidação Química E Biológica, Universidade do Porto, 2005.
- (4) Silva, M. R. da. Estudo Da Estabilidade Térmica Da Pele, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2008.
- (5) COTANCE. *Relatório Social e Ambiental 2020: A Indústria de Curtumes Europeia*, Bruxelas, Bélgica, 2020.
- (6) Iapmei; CTIC. *Curtimenta e Acabamento de Peles: Guia de Orientação, Licenciamento e Exercício Da Atividade*; Alcanena, 2020.
- (7) Associação Portuguesa dos Industriais de Curtumes (APIC). *Memorando Sobre o Futuro Do Sistema de Alcanena*; Alcanena, 2018.
- (8) Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC); Associação de Utilizadores do Sistema de Tratamento de Águas Residuais de Alcanena (AUSTRÁ). *Boas Práticas Para o Setor de Curtumes*; Alcanena, 2015.
- (9) Beghetto, V.; Zancanaro, A.; Scrivanti, A.; Matteoli, U.; Pozza, G. The Leather Industry: A Chemistry Insight Part I: An Overview of the Industrial Process. *Sci. Ca' Foscari* 2013, 1, 12–22. <https://doi.org/10.7361/SciCF-448>.
- (10) Mwinyihija, M. Morphological Characteristics Of Hides And Skins As Affected By Various Environmental Parameters During Pre And Post Slaughter Treatment. In *Kenya Revenue Authority officer's seminar held*; Equatorial Guinea, 2006; pp 1–12.
- (11) Cagliano, S. O Corpo Humano. *Enciclopédia Pedagógica Universal Vol.18*; ASA Editores II S.A. - Portugal, Ed.; Hiperlivro, 2002; pp 62–69.
- (12) Bourdial, I. O Corpo Humano. *Enciclopédia de Ciências Larousse*; Zelvelder, M., Ed.; Círculo de Leitores, 2004; pp 14–15.
- (13) Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (INETI). *Guia Técnico Do Sector Dos Curtumes*; Lisboa, 2000.
- (14) Alves, C. M. Reconciliação: Novos Contextos e Linguagens Para a Indústria Do Couro, Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico de Leiria, 2020.
- (15) Balcky, O. M. A Problemática Do Desempenho Ambiental Na Indústria de Curtumes: O Estudo de Caso Das Indústrias Do Concelho de Alcanena, Dissertação de Mestrado, Universidade Aberta, 2010.
- (16) Carvalho, M. M. A. M. Otimização Da Hidrofugação Do Couro Wet-White, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2013.

- (17) Chen Tong Leather Co. Tanning Home Page <https://www.chentongleather.com.tw/tanning> (accessed Jan 16, 2021).
- (18) Franco e Figli S.R.L. Raw Grain Hides, Wet Blue, Wet White Home Page <http://www.francoefigli.com/eng/pelli-fiore-wet-blue.html> (accessed Jan 16, 2021).
- (19) CrookhornDavis. Types of Leather Finishes Home Page <https://www.crookhorndavis.com/blogs/news/type-of-leather-finishes> (accessed Mar 27, 2021).
- (20) Georgieva, L.; Krastev, K.; Angelov, N. Identification of Surface Leather Defects. In *Computer Systems and Technologies - CompSysTech'2003*, Bulgária, 2003; pp 303–307. <https://doi.org/10.1145/973620.973670>.
- (21) Pistori, H.; Paraguassu, W. A.; Martins, P. S.; Conti, M. P.; Pereira, M. A.; Jacinto, M. A. Defect Detection in Raw Hide and Wet Blue Leather. In *Computational Modelling of Objects Represented in Images*, 2007; pp 355–360.
- (22) Peccary Leather. Types of Skin Defects | Peccary Leather Home Page <https://peccaryleather.com/peccary-leather/types-of-skin-defects/> (accessed Mar 2, 2021).
- (23) Li, Y.; Ai, J.; Sun, C. Online Fabric Defect Inspection Using Smart Visual Sensors. *Sensors* 2013, *13* (4), 4659–4673. <https://doi.org/10.3390/s130404659>.
- (24) Mendes, J. de A. Leather Inspection and Characterization Using Non-Destructive Techniques, Dissertação de Doutorado, Universidade de Hull, 2000.
- (25) Austin, S.; Vos, T. Vander; Gordon, T. Automated Detection of Leather Hide and Flexible Material Defects. WO 2008/144717 A1, 2008.
- (26) Bong, H. Q.; Truong, Q. B.; Nguyen, H. C.; Nguyen, M. T. Vision-Based Inspection System for Leather Surface Defect Detection and Classification. In *2018 5th NAFOSTED Conference on Information and Computer Science (NICS)*; IEEE, 2019; pp 300–304. <https://doi.org/10.1109/NICS.2018.8606836>.
- (27) Liong, S. T.; Gan, Y. S.; Huang, Y. C.; Yuan, C. A.; Chang, H. C. Automatic Defect Segmentation On Leather With Deep Learning. *ArXiv* 2019.
- (28) Aslam, M.; Khan, T. M.; Naqvi, S. S.; Holmes, G.; Naffa, R. On the Application of Automated Machine Vision for Leather Defect Inspection and Grading: A Survey. *IEEE Access* 2019, *7*, 176065–176086. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2957427>.
- (29) Kwak, C.; Ventura, J. A.; Tofang-Sazi, K. Automated Defect Inspection And Classification Of Leather Fabric. *Intell. Data Anal.* 2001, *5* (4), 355–370. <https://doi.org/10.3233/ida-2001-5406>.
- (30) SANTRA Technology. SATRA STD 174 Break/pipiness scale https://www.satra.com/test_equipment/machine.php?id=68 (accessed Mar 10, 2021).
- (31) SANTRA Technology. Test Method: SATRA TM36 Break/pipiness https://www.satra.com/test_methods/detail.php?id=34 (accessed Oct 26, 2021).
- (32) Lerch, A.; Chetverikov, D. Knowledge-Based Line-Correction Rules in a Machine-Vision System for the Leather Industry. *Eng. Appl. Artif. Intell.* 1991, *4* (6), 433–438. [https://doi.org/10.1016/0952-1976\(91\)90032-2](https://doi.org/10.1016/0952-1976(91)90032-2).

- (33) Serafim, A. F. L. Multi-Resolution Pyramids for Segmentation of Natural Images Based on Autoregressive Models: Application to Calf Leather Classification. In *Proceedings IECON '91: 1991 International Conference on Industrial Electronics, Control and Instrumentation*; IEEE: Kobe, Japan, 1991; pp 1842–1847. <https://doi.org/10.1109/IECON.1991.239061>.
- (34) Serafim, A. F. L. Natural Images Segmentation For Patterns Recognition Using Edges Pyramids And Its Application To The Leather Defects. In *Proceedings of IECON '93 - 19th Annual Conference of IEEE Industrial Electronics*; IEEE: Maui, HI, USA, 1993; pp 1357–1360. <https://doi.org/https://doi.org/10.1109/IECON.1993.339265>.
- (35) Lovergine, F. P.; Branca, A.; Attolico, G.; Distante, A. Leather Inspection by Oriented Texture Analysis with a Morphological Approach. In *Proceedings of International Conference on Image Processing*; IEEE: Santa Barbara, CA, USA, 1997; Vol. 2, pp 669–671.
- (36) Roeber, D.; Wen, W.; Kaebernick, H.; Hoang, K. Visual Inspection System for Leather Hide. US006157730A, 2000.
- (37) Yeh, C.; Perng, D. B. Establishing a Demerit Count Reference Standard for the Classification and Grading of Leather Hides. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2001, 18 (10), 731–738. <https://doi.org/10.1007/s001700170016>.
- (38) Pereira, R. F.; Medeiros, C. M. S.; Filho, P. P. R. Goat Leather Quality Classification Using Computer Vision and Machine Learning. In *2018 International Joint Conference on Neural Networks (IJCNN)*; IEEE: Rio de Janeiro, Brasil, 2018; pp 01–08. <https://doi.org/10.1109/IJCNN.2018.8489265>.
- (39) Fathima, N. N.; Kumar, M. P.; Rao, J. R.; Nair, B. U. A DSC Investigation On The Changes In Pore Structure Of Skin During Leather Processing. *Thermochim. Acta* 2010, 501 (1–2), 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.01.016>.
- (40) Sathish, M.; Raghava Rao, J.; Fathima, N. N. Analysis of Variations in Porosity of Metal Crosslinked Collagen Matrix. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131 (19), 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.40835>.
- (41) *Polímeros e Materiais Poliméricos: Manual Para o Professor*; Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto.
- (42) Aguirresarobe, R. H.; Nevejans, S.; Reck, B.; Irusta, L.; Sardon, H.; Asua, J. M.; Ballard, N. Healable and Self-Healing Polyurethanes Using Dynamic Chemistry. *Prog. Polym. Sci.* 2021, 114, 101362. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101362>.
- (43) Rashmi, E. V; Vijayalakshmi, K. P.; Balachandran, N.; Mathew, D.; S, S. K. K. Soft-Segment Free Polyurethanes and Their Self-Healable Films. *Prog. Org. Coatings* 2020, 146, 105709. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105709>.
- (44) Guillaume, S.; Khalil, H.; Misra, M. Green and Sustainable Polyurethanes for Advanced Applications. *Appl. Polym. Sci.* 2017, 134 (45), 45646. <https://doi.org/10.1002/app.45646>.
- (45) Akindoyo, J. O.; Beg, M. D. H.; Ghazali, S.; Islam, M. R.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. R. Polyurethane Types, Synthesis and Applications - a Review. *RSC Adv.* 2016, 6, 114453–114482. <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>.
- (46) Chang, K.; Jia, H.; Gu, S. A Transparent , Highly Stretchable , Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bonds. *Eur. Polym. J.* 2019, 112, 822–831.

- <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.005>.
- (47) Joseph, J.; Patel, R. M.; Wenham, A.; Smith, J. R. Biomedical Applications of Polyurethane Materials and Coatings. *Trans. IMF* 2018, *96* (3), 121–129. <https://doi.org/10.1080/00202967.2018.1450209>.
- (48) Das, A.; Mahanwar, P. A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications. *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 2020, *3* (3), 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>.
- (49) Lei, L.; Zhong, L.; Lin, X.; Li, Y.; Xia, Z. Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Dispersions with Different Chain Extenders for Potential Application in Waterborne Ink. *Chem. Eng. J.* 2014, *253*, 518–525. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.044>.
- (50) Liu, X.; Hong, W.; Chen, X. Continuous Production of Water-Borne Polyurethanes: A Review. *Polymers (Basel)*. 2020, *12* (12), 2875.
- (51) Feng, L.; Bian, Y.; Chai, C.; Qiang, X. Effect of Heat-Treatment on Self-healing and Processing Behavior of Thermally Reversible Polyurethanes. *J. Polym. Environ.* 2020, *28* (2), 647–656. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01633-6>.
- (52) Willocq, B.; Odent, J.; Dubois, P.; Raquez, J.-M. Advances in Intrinsic Self-Healing Polyurethanes and Related Composites. *RSC Adv.* 2020, *10* (23), 13766–13782. <https://doi.org/10.1039/D0RA01394C>.
- (53) Ha, Y.; Kim, Y.; Ahn, S.; Lee, S.; Lee, J.; Park, M. Robust and Stretchable Self-Healing Polyurethane Based on Polycarbonate Diol with Different Soft-Segment Molecular Weight for Flexible Devices. *Eur. Polym. J.* 2019, *118*, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.031>.
- (54) Lee, D.; Kim, S.; Lee, D. Synthesis of Self-Healing Waterborne Polyurethane Systems Chain Extended with Chitosan. *Polymers (Basel)*. 2019, *11*(3) (503). <https://doi.org/10.3390/polym11030503>.
- (55) Wilson, G. O.; Andersson, H. M.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Moore, J. S.; Braun, P. V. Self-Healing Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2010. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471440264.pst469>.
- (56) Rong, J.; Zhong, J.; Yan, W.; Liu, M.; Zhang, Y.; Qiao, Y.; Fu, C.; Gao, F.; Shen, L.; He, H. Study on Waterborne Self-Healing Polyurethane with Dual Dynamic Units of Quadruple Hydrogen Bonding and Disulfide Bonds. *Polymer (Guildf)*. 2021, *221* (29), 123625. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123625>.
- (57) Xu, Y.; Chen, D. A Novel Self-Healing Polyurethane Based on Disulfide Bonds. *Macromol. Chem. Phys.* 2016, *217*(10), 1191–1196. <https://doi.org/10.1002/macp.201600011>.
- (58) Fu, G.; Yuan, L.; Liang, G.; Gu, A. Heat-Resistant Polyurethane Film with Great Electrostatic Dissipation Capacity and Very High Thermally Reversible Self-Healing Efficiency Based on Multi-Furan and Liquid Multi-Maleimide Polymers. *J. Mater. Chem. A* 2016, *4*, 4232–4241. <https://doi.org/10.1039/C6TA00953K>.
- (59) Ha, Y.; Kim, Y. N.; Jung, Y. C. Rapid and Local Self-Healing Ability of Polyurethane Nanocomposites Using Photothermal Polydopamine-Coated Graphene Oxide Triggered by Near-Infrared Laser. *Polymers (Basel)*. 2021, *13* (8), 1274. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/polym13081274>.

- (60) Oliveira, G. F. P. Potencialidades Da Termografia Para o Diagnóstico de Patologias Associadas à Humanidade, Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, 2013.
- (61) Soares, T. C. R. Termografia Na Avaliação Do Desempenho Higrotérmico de Edifícios - Análise de Sensibilidade, Dissertação de Mestrado, Instituto Politécnico de Viseu, 2018.
- (62) Silva, G. P.; Batista, P. I. B.; Povóas, Y. V. The Usage of Infrared Thermography to Study Thermal Performance of Walls: A Bibliographic Review. *Revista ALCONPAT*. 2019, pp 117–129. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21041/ra.v9i2.341>.
- (63) Tran, Q. H.; Dongyeob, H.; Kang, C.; Achintya, H.; Jungwon, H. Effects of Ambient Temperature and Relative Humidity on Subsurface Defect Detection in Concrete Structures by Active Thermal Imaging. *Sensors* 2017, *17*(8), 1–18. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3390/s17081718>.
- (64) AXIS Communications. Vigilância através de câmeras térmicas <https://www.axis.com/pt-pt/products/thermal-cameras> (accessed Jan 26, 2021).
- (65) Mendonça, L. V.; Amaral, M. M.; Catarino, P. S. *A Termografia Por Infravermelhos Como Ferramenta Para Auxílio à Inspeção e Manutenção Dos Edifícios*, 2013.
- (66) FLIR Systems. ThermaCAM Researcher Professional: User's Manual <http://support.flir.com/Answers/A322/A322-Researcher Datasheet.pdf> (accessed Apr 2, 2021).
- (67) Krzywinski, M. Image Color Summarizer <http://mkweb.bcgsc.ca/color-summarizer/?faq> (accessed Apr 10, 2021).
- (68) Laboratório de Caracterização de Biomassa Recursos Analíticos e Calibração (LRAC). *Microscopia Ótica (MO)*; LRAC-IS-048; 2017; Vol. 450.
- (69) Gianfrancesco, A. D. Technologies for Chemical Analyses, Microstructural and Inspection Investigations. In *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*; Hayton, J., Ed.; Woodhead Publishing: Itália, 2005; pp 197–243. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00008-7>.
- (70) Moreira, C. Microscópio Ótico. *Revista de Ciência Elementar*. 2013, pp 4–6. <https://doi.org/10.24927/rce2013.007>.
- (71) Iolight. Different Types of Light Microscopy <https://iolight.co.uk/different-types-of-light-microscopy/> (accessed Apr 20, 2021).
- (72) Bradbury, S.; Ford, B. J.; Joy, D. C. Scanning electron microscope <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope> (accessed Oct 13, 2021).
- (73) Zhou, W.; Apkarian, R.; Wang, Z. L.; Joy, D. Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). In *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*; Zhou, W., Wang, Z. L., Eds.; Springer, New York, NY, 2006; pp 1–40. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- (74) Vernon-Parry, K. D. Scanning Electron Microscopy : An Introduction. *III-Vs Rev.* 2000, *13*(4), 40–44. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0961-1290\(00\)80006-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X).
- (75) G.Mabilleau; A.Sabokbar. In Vitro Biological Test Methods to Evaluate Bioresorbability. In *Degradation rate of bioresorbable materials: Prediction and evaluation*; Buchanan, F., Ed.; Woodhead Publishing, 2008; pp 145–160.

- <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9781845695033.3.145>.
- (76) Akhtar, K.; Khan, S. A.; Khan, S. B.; Asiri, A. M. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. In *Handbook of Materials Characterization*; Sharma, S., Ed.; Springer, Cham, 2018; pp 118–120. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4.
- (77) Monteiro, A. J. dos S. C. Revestimentos Multicamada PVD Com Comportamento Electrocrômico, Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho, 2005.
- (78) Yan, Y. Tribology and Tribo-Corrosion Testing and Analysis of Metallic Biomaterials. In *Metals for Biomedical Devices*; Niinomi, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2010; pp 178–201. <https://doi.org/10.1533/9781845699246.2.178>.
- (79) Silva, T. C. P. F. L. Aplicação de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) Na Caracterização de Fibras Sintéticas, Dissertação de Mestrado, Universidade de Évora, 2013.
- (80) Clas, S. D.; Dalton, C. R.; Hancock, B. C. Differential Scanning Calorimetry: Applications in Drug Development. *Pharm. Sci. Technol. Today* 1999, 2 (8), 311–320. [https://doi.org/10.1016/S1461-5347\(99\)00181-9](https://doi.org/10.1016/S1461-5347(99)00181-9).
- (81) Sá, H. I. O. Determinação Da Condutividade e Difusividade Térmica de Materiais Por Análise de DSC, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2017.
- (82) Cunha, C. C. Avaliação Da Ancoragem de Nanomateriais Em Substratos Têxteis, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2019.
- (83) Fonseca, N. R. Desenvolvimento de Abordagens de Espectroscopia de Fibra Ótica Para a Análise Em Alto Débito de Estirpes de *Saccharomyces Cerevisiae*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2013.
- (84) Almeida, J. P. F. de. Identificação de Fontes de Poluição Em Colectores Com Recurso a Espectros UV-Vis, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico, 2016.
- (85) Soares, T. B. Desenvolvimento de Nanossistemas Para a Encapsulação de Agentes Neuroprotetores, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2017.
- (86) Leal, C. Solubilidade de Corantes Azo, Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, 2011.
- (87) Abreu, G. F. Efeito de Corantes Nas Propriedades de Micelização de Surfactantes Iónicos, Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2020.
- (88) Pires, M. J. R. G. R. Propriedades de Corantes Azo Em Soluções Aquosas: Influência Da Temperatura e Do Meio Iónico, Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, 2013.
- (89) Rodrigues, J. M. Desenvolvimento de Metodologias Para Avaliação de Nanomateriais Incorporados Em Diferentes Substratos Têxteis, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2017.
- (90) NanoScience Instruments. Optical Profilometry | Techniques Home Page <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/> (accessed Aug 2, 2021).
- (91) GD&T Basics. “What is a Profilometer?” | Free Resources, Blog Home Page <https://www.gdandtbasics.com/what-is-a-profilometer/> (accessed Aug 5, 2021).
- (92) Crespo, A. P. M. Desenvolvimento de Eléctrodos Baseados Em Nanopartículas de WO₃ Para

- Aplicação Como Biossensor, Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, 2016.
- (93) EAG Laboratories. Profilometry : Surface Topography Characterization. *7.9.2020 M-050420*. 2020, pp 1–3.
- (94) Paepegaey, A.; Barker, M. L.; Bartlett, D. W.; Mistry, M.; West, N. X.; Hellin, N.; Brown, L. J.; Bellamy, P. G.; Dental, L.; Bridge, L.; London, G.; Centre, I. Measuring Enamel Erosion : A Comparative Study of Contact Profilometry , Non-Contact Profilometry and Confocal Laser Scanning Microscopy. *Dent. Mater.* 2013, *29* (12), 1265–1272. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.09.015>.
- (95) Landry, M. R. Thermoporometry by Differential Scanning Calorimetry: Experimental Considerations and Applications. *Thermochim. Acta* 2005, *433* (1–2), 27–50. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.02.015>.
- (96) SEMAT (Serviços de Caracterização de Materiais). NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM); EDAX - Pegasus X4M (EDS/EBSD) http://www.semat.lab.uminho.pt/Equipamento_1.htm (accessed Oct 19, 2021).
- (97) Shamsi, R.; Abdouss, M.; Sadeghi, G. M. M.; Taromi, F. A. Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Based on Aminolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Wastes, and Evaluation of Their Thermal and Mechanical. *Polym. Int.* 2008, *58* (1), 22–30. <https://doi.org/10.1002/pi.2488>.
- (98) Leow, S. W. Low-Cost Photovoltaics: Luminescent Solar Concentrators And Colloidal Quantum Dot Solar Cells, Tese de doutoramento, Universidade da Califórnia, 2014. <https://doi.org/file:///C:/Users/HP/Downloads/eScholarship%20UC%20item%203w1875c1.pdf>.

ANEXOS – ANEXO A

Na Figura 67 são apresentados os gráficos obtidos para o segundo ensaio de termografia, no qual se procedeu ao congelamento das amostras, tendo o descongelamento ocorrido à temperatura ambiente.

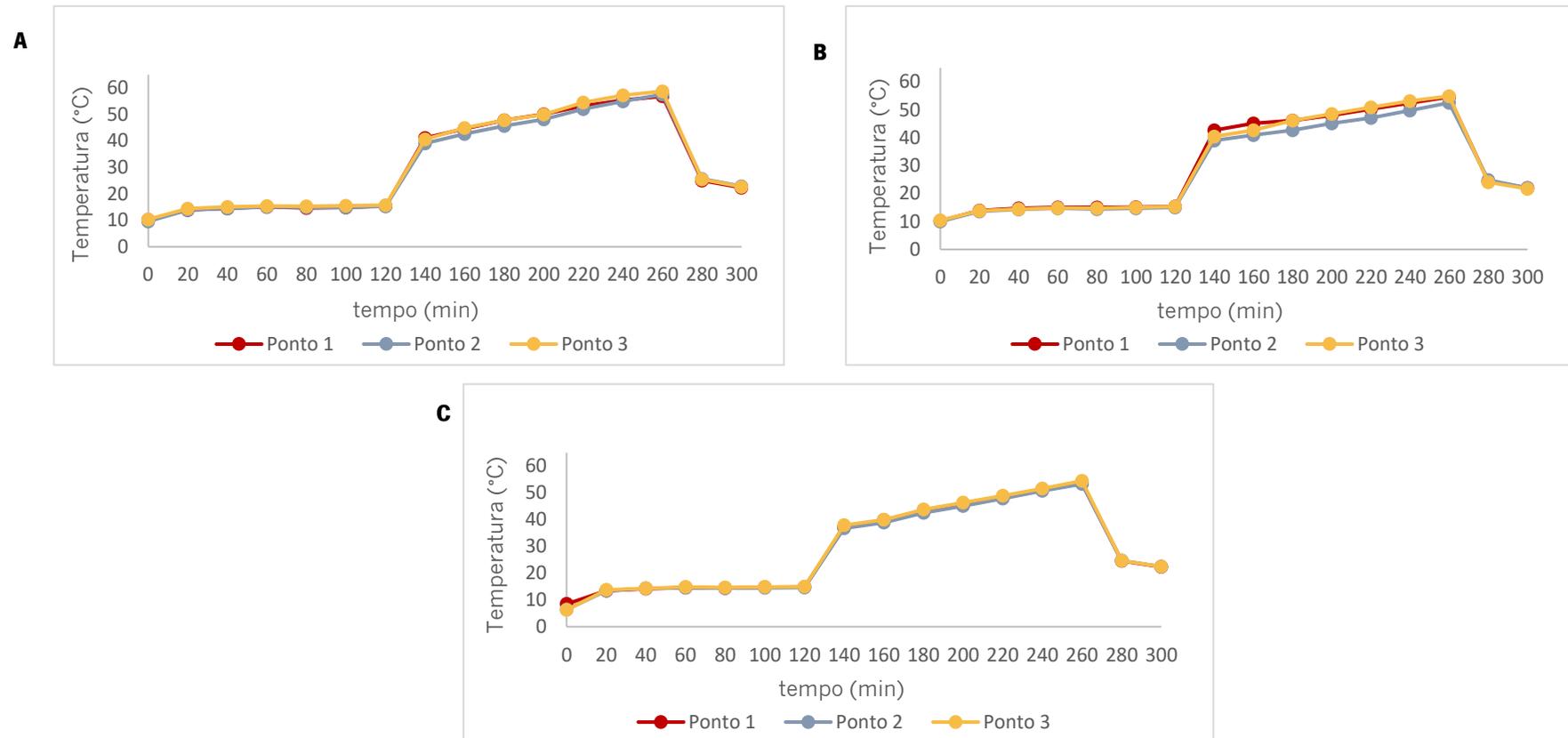


Figura 67 – Avaliação térmica, após congelamento, da amostra A (sem defeitos), amostra B (com zonas porosas) e amostra c (com rasgão) (°C), ao longo do tempo (min), quando sujeitas a radiação IV através da monitorização de três pontos de interesse na amostra.

ANEXO B

Este anexo contém informação sobre o método colorimétrico, nomeadamente o conjunto de *clusters* obtidos para cada amostra analisada após o processamento da imagem real das mesmas no programa utilizado para o efeito.

Anexo B1

1º Ensaio – Amostra A (sem defeitos)

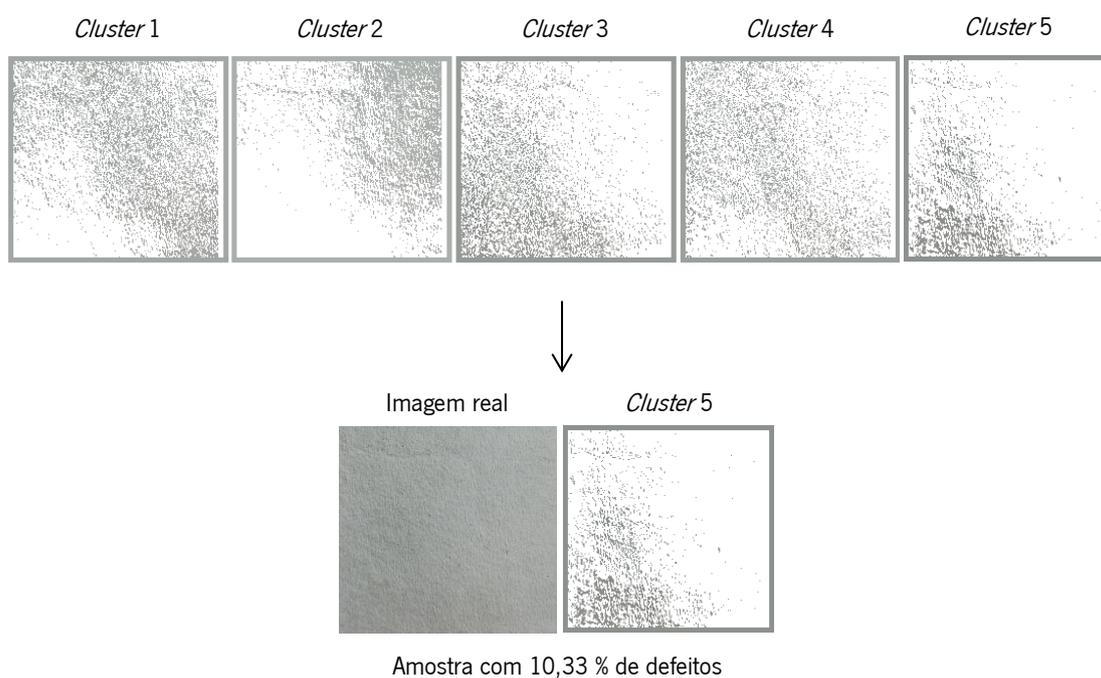


Figura 68 – *Clusters* obtidos para a amostra A e processo de seleção do cluster indicado.

Anexo B2

1º Ensaio – Amostra B (com zonas porosas)

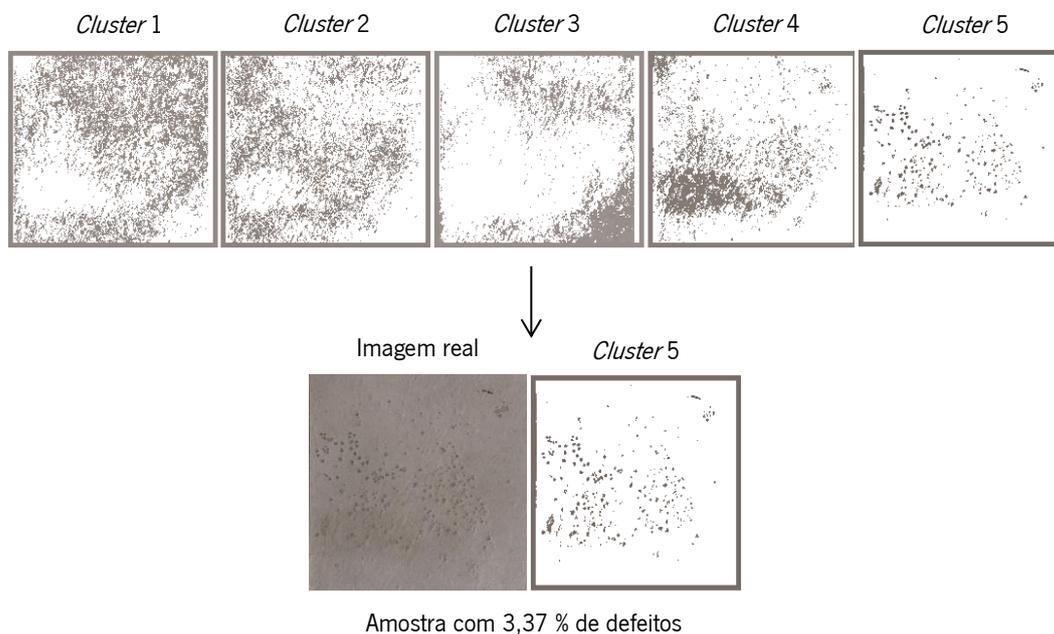


Figura 69 – Clusters obtidos para a amostra B (com zonas porosas) e processo de seleção do cluster indicado..

Anexo B3

1º Ensaio – Amostra C (com rasgão)

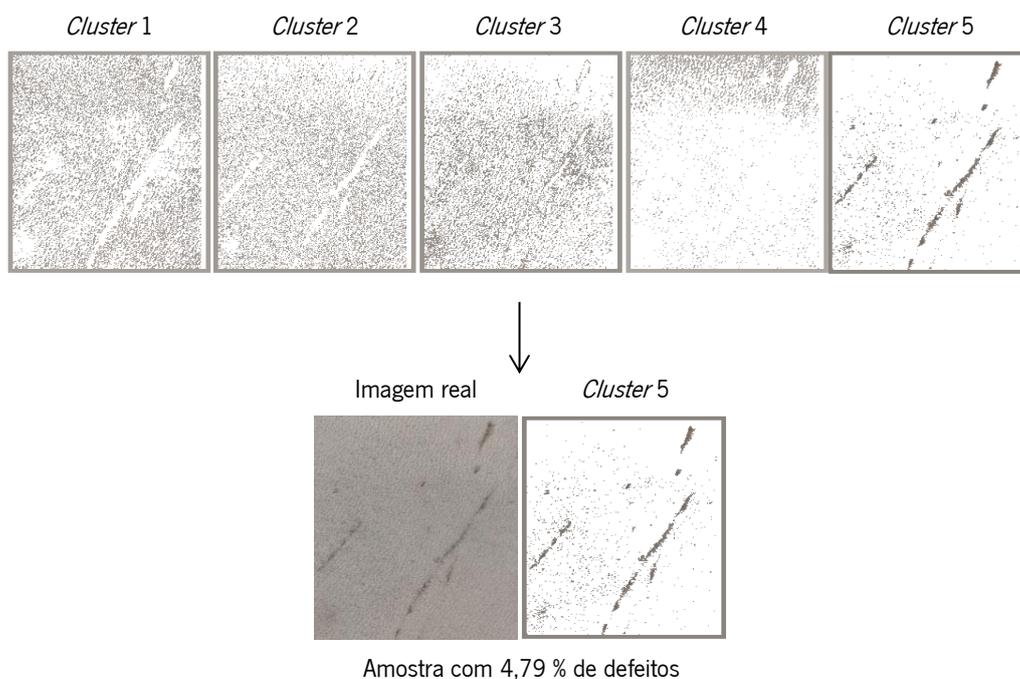
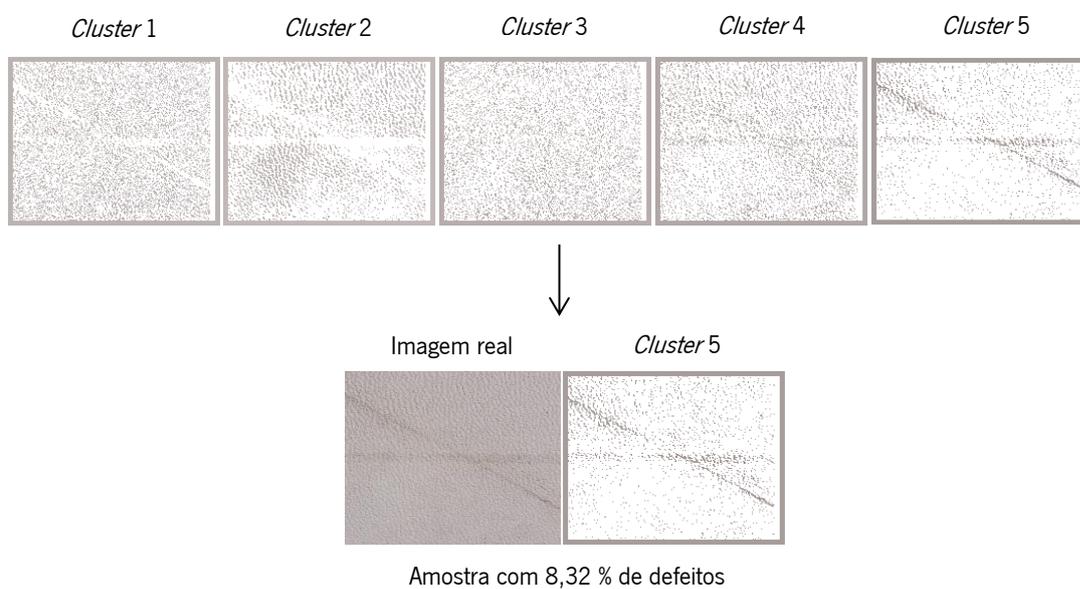
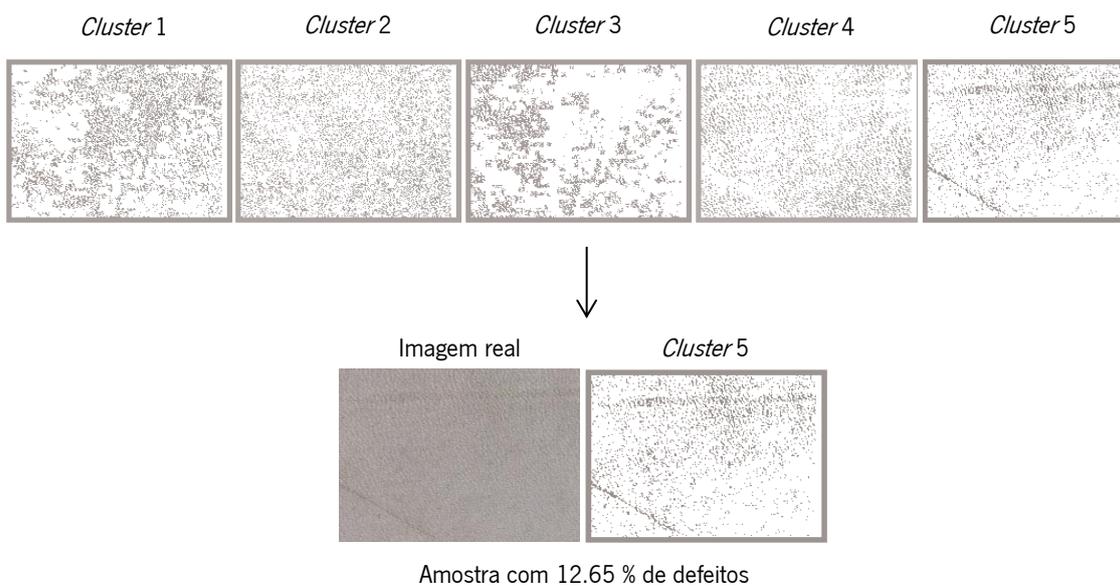


Figura 70 – Clusters obtidos para a amostra C (com rasgão) e processo de seleção do cluster indicado.

Anexo B42º Ensaio – Amostra ControloFigura 71 – *Clusters* obtidos para a amostra controlo e processo de seleção do cluster indicado.**Anexo B5**2º Ensaio – Amostra com enchimentoFigura 72 - *Clusters* obtidos para a amostra com enchimento e processo de seleção do cluster indicado.

ANEXO C

O método espectrofotométrico *Acid Orange* permitiu comparar a quantidade de grupos amina presente nas amostras de pele em estudo, característicos das mesmas e presentes no agente de enchimento aplicado (FP), utilizando para o efeito o corante *Acid Orange (Orange II)*. Uma vez se tratar de um método desenvolvido no CeNTI, foram realizadas leituras de absorbância a um comprimento de onda de 484 nm, correspondente ao pico máximo de absorção de corante. Com o objetivo de confirmar este dado, a solução de *Acid Orange* de concentração 0,14 g/L foi lida no espectrofotômetro de UV-Vis, tendo sido realizado um *scan* entre os 200 e 700 nm para inclusão da região do espectro visível, de forma a obter o pico máximo de absorção nesta zona. Através da Figura 73 é possível comprovar que o pico máximo de absorbância de corante (1,7) ocorre no comprimento de onda de 484 nm, tal como seria expectável.

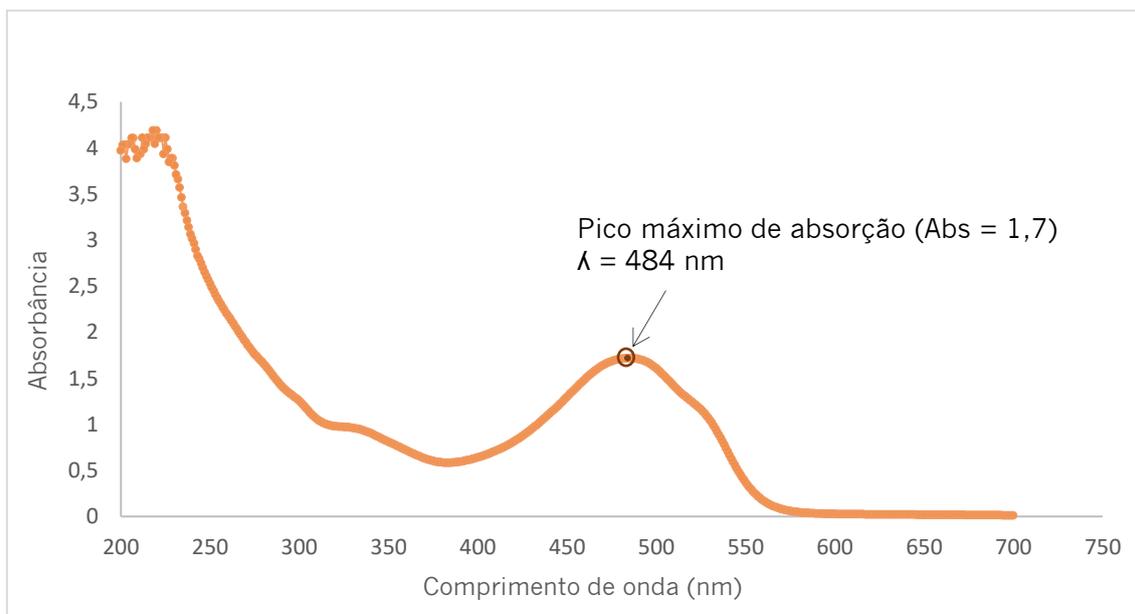


Figura 73 – Leitura do corante *Acid Orange* no espectrofotômetro de UV-Vis e determinação do comprimento de onda correspondente ao pico máximo de absorção.

ANEXO D

Neste anexo, encontram-se apresentadas as imagens de microscopia ótica relativas ao processo de regeneração de um corte efetuado manualmente com um bisturi em filmes de PU, realizado em ensaios preliminares, obtidos através da aplicação do PU1 e PU2 em PET, no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 1 dia após.

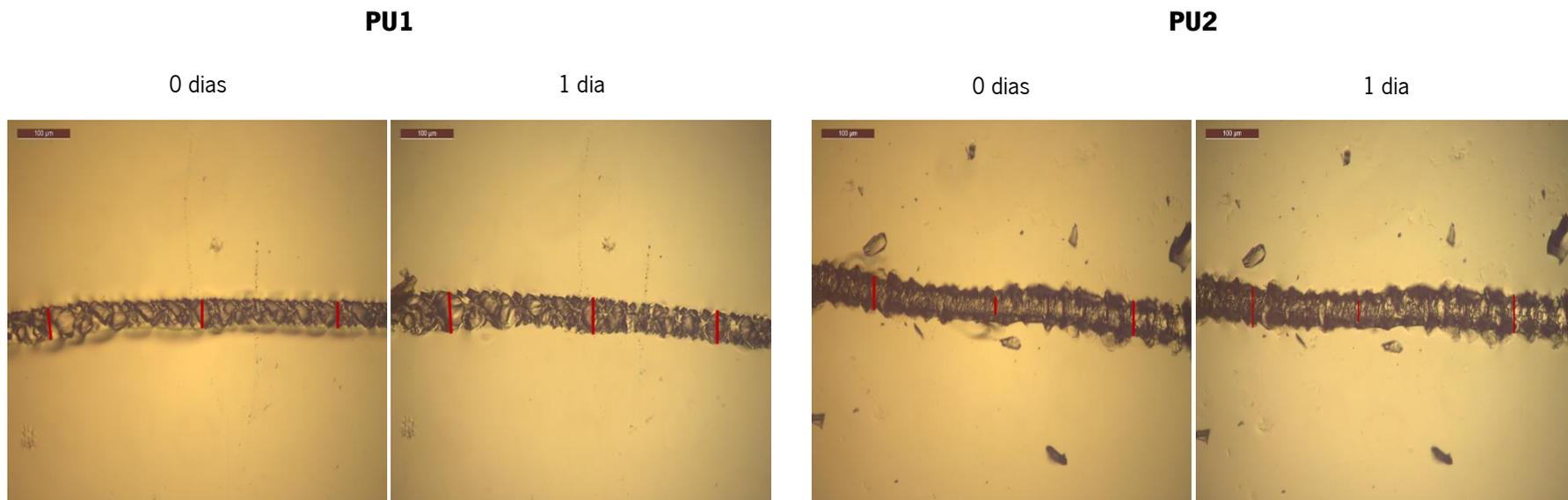


Figura 74 - Avaliação do processo de regeneração de cortes efetuados com um bisturi, em filmes de PU obtidos a partir do PU1 (sem agentes de *self-healing*) e do PU2 (com agentes de *self-healing*), aplicados em PET, através da técnica de microscopia ótica, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico) e 1 dia após.

ANEXO E

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em PET no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

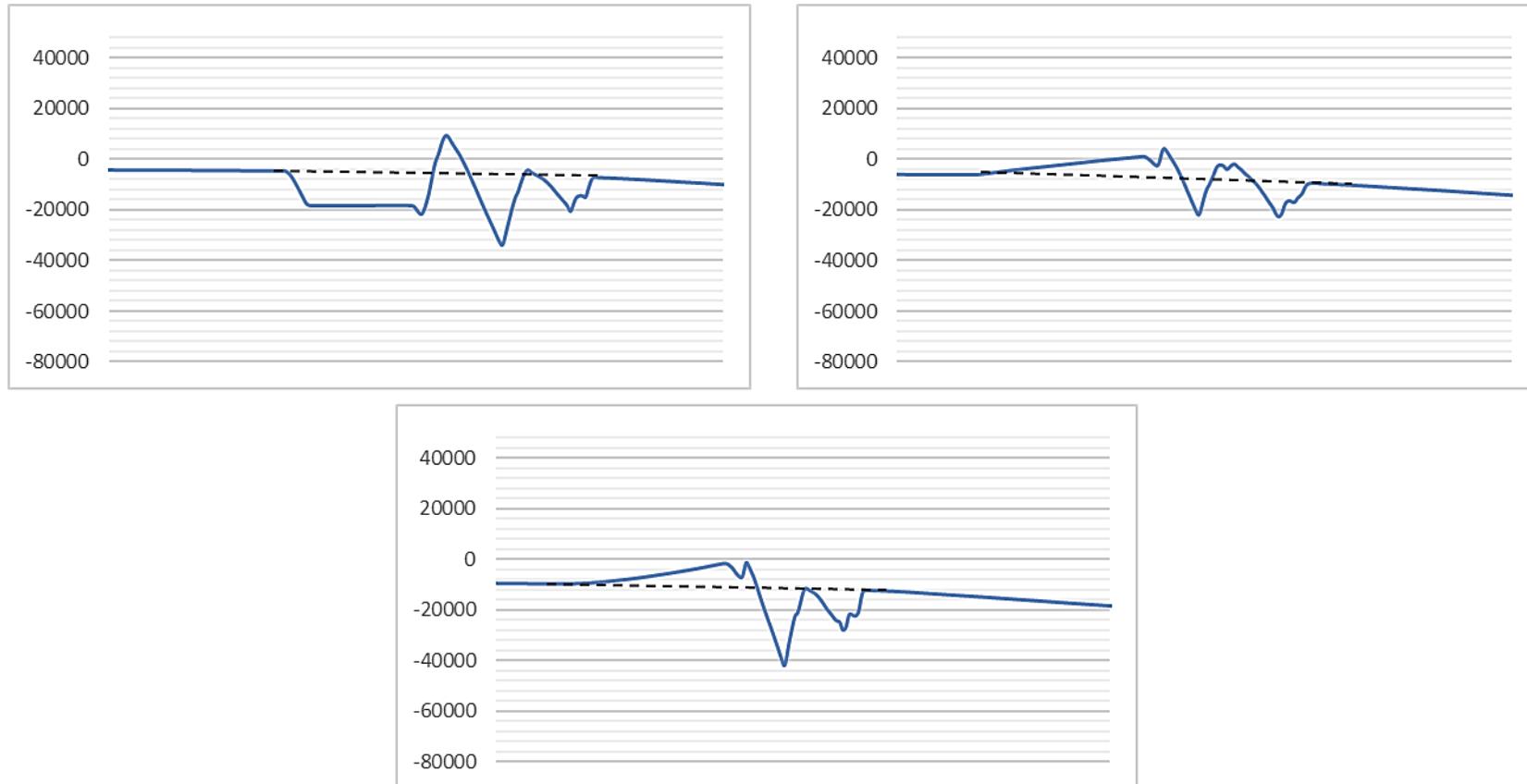


Figura 75 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em PET, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

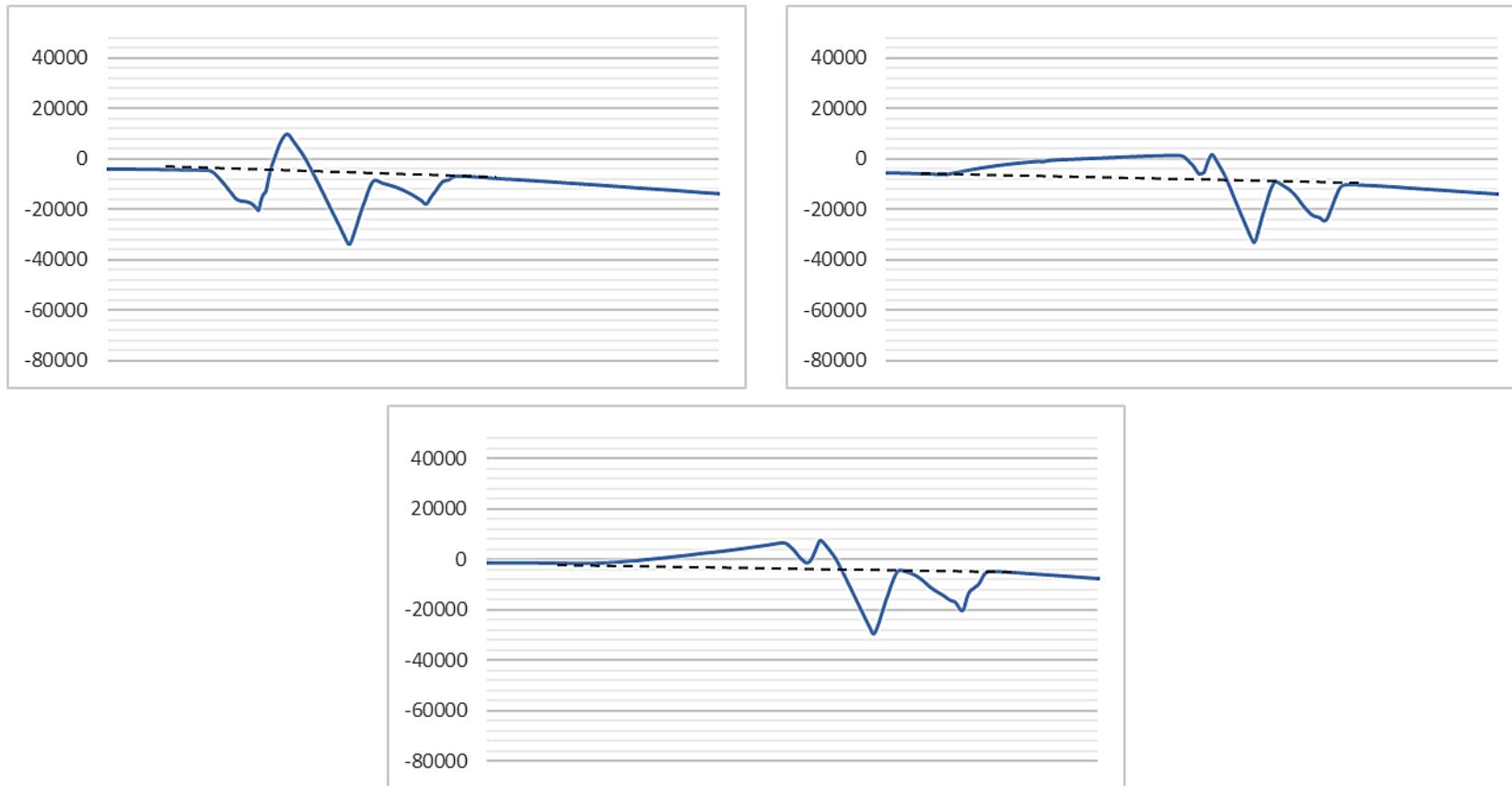


Figura 76 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 2 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

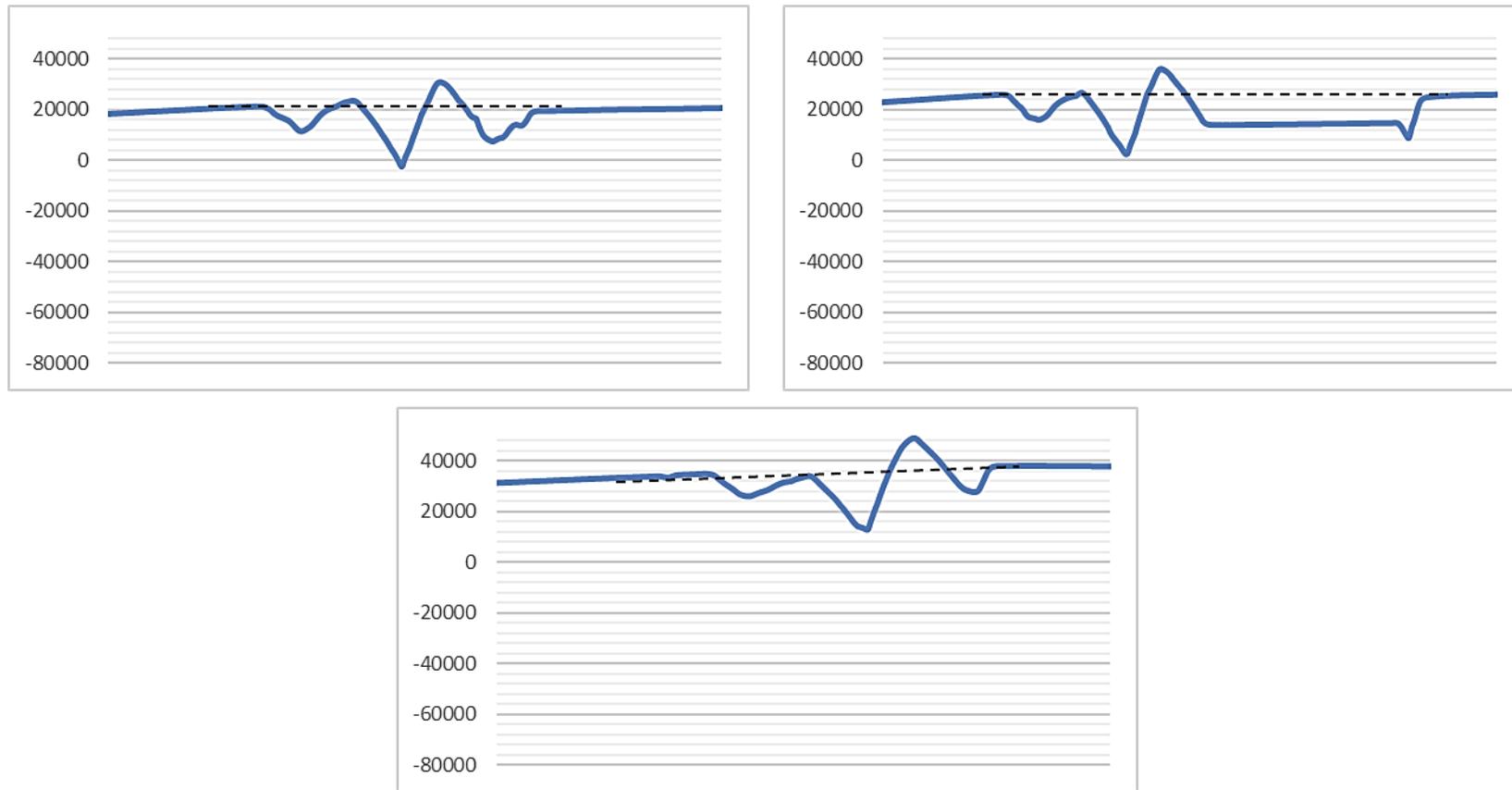


Figura 77 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 4 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO F

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC no dia 0 (antes do estímulo térmico), 2 e 4 dias após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

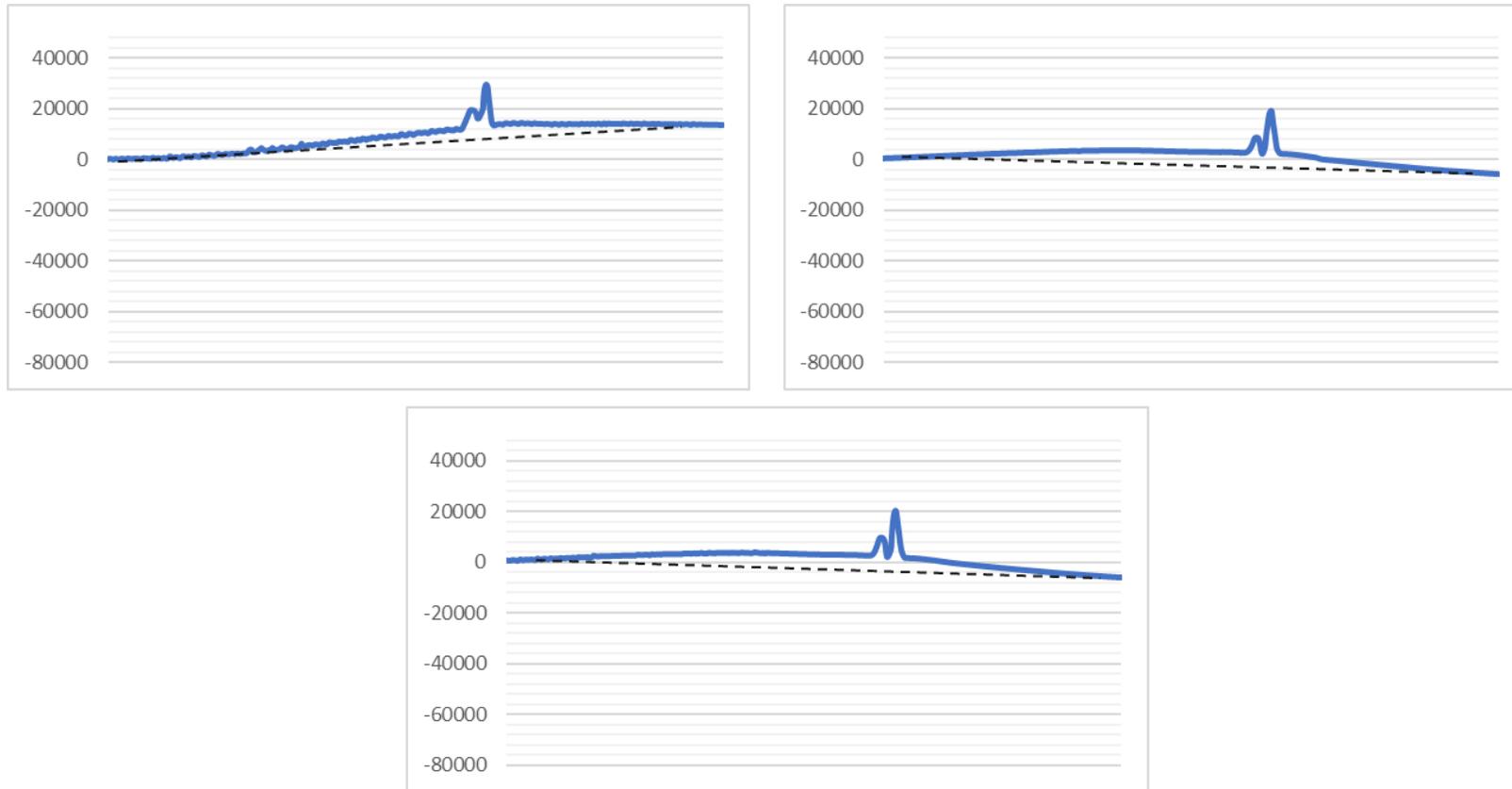


Figura 78 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em placa de PC, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

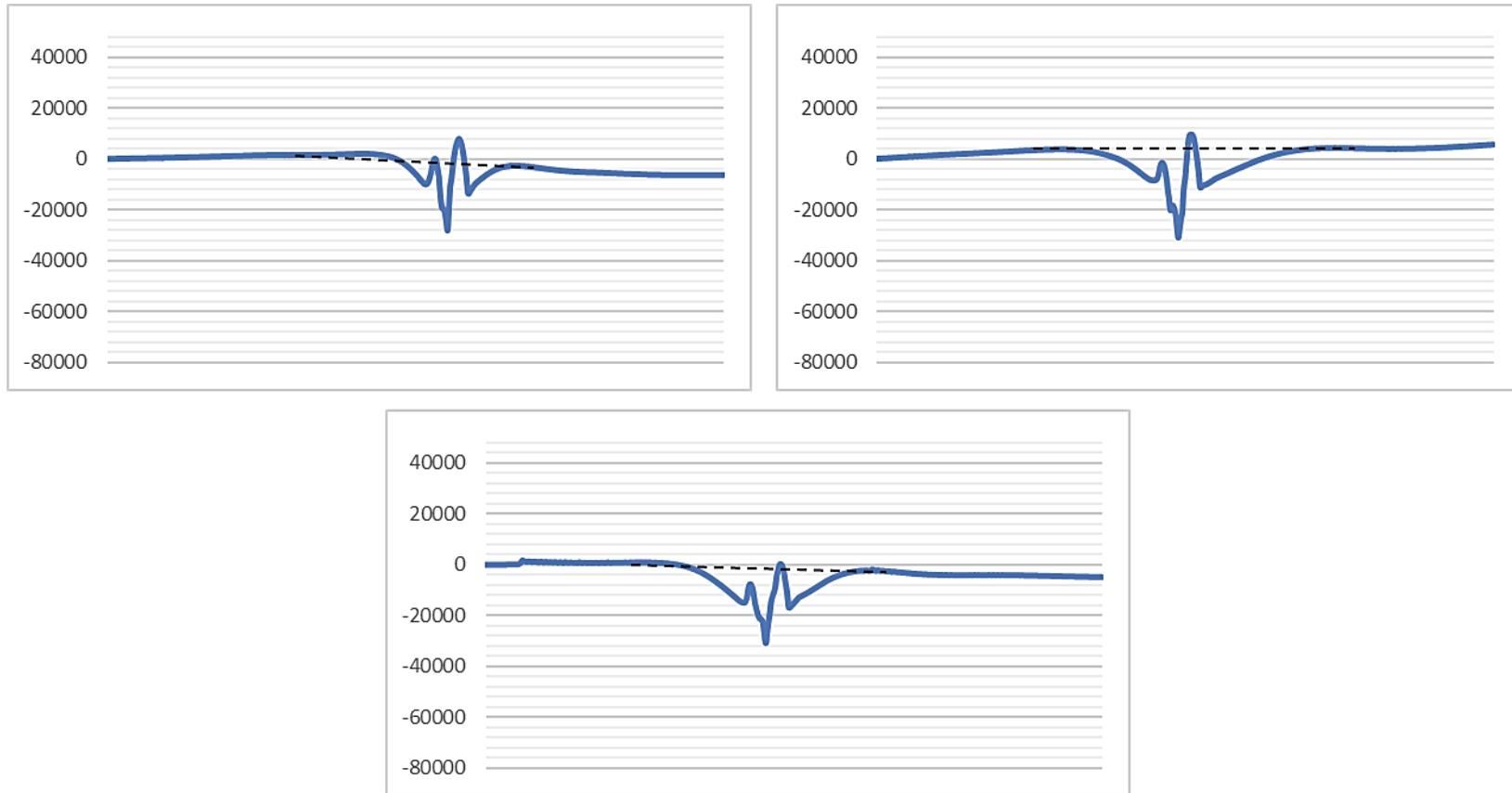


Figura 79 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em placa de PC, após 2 dias de estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

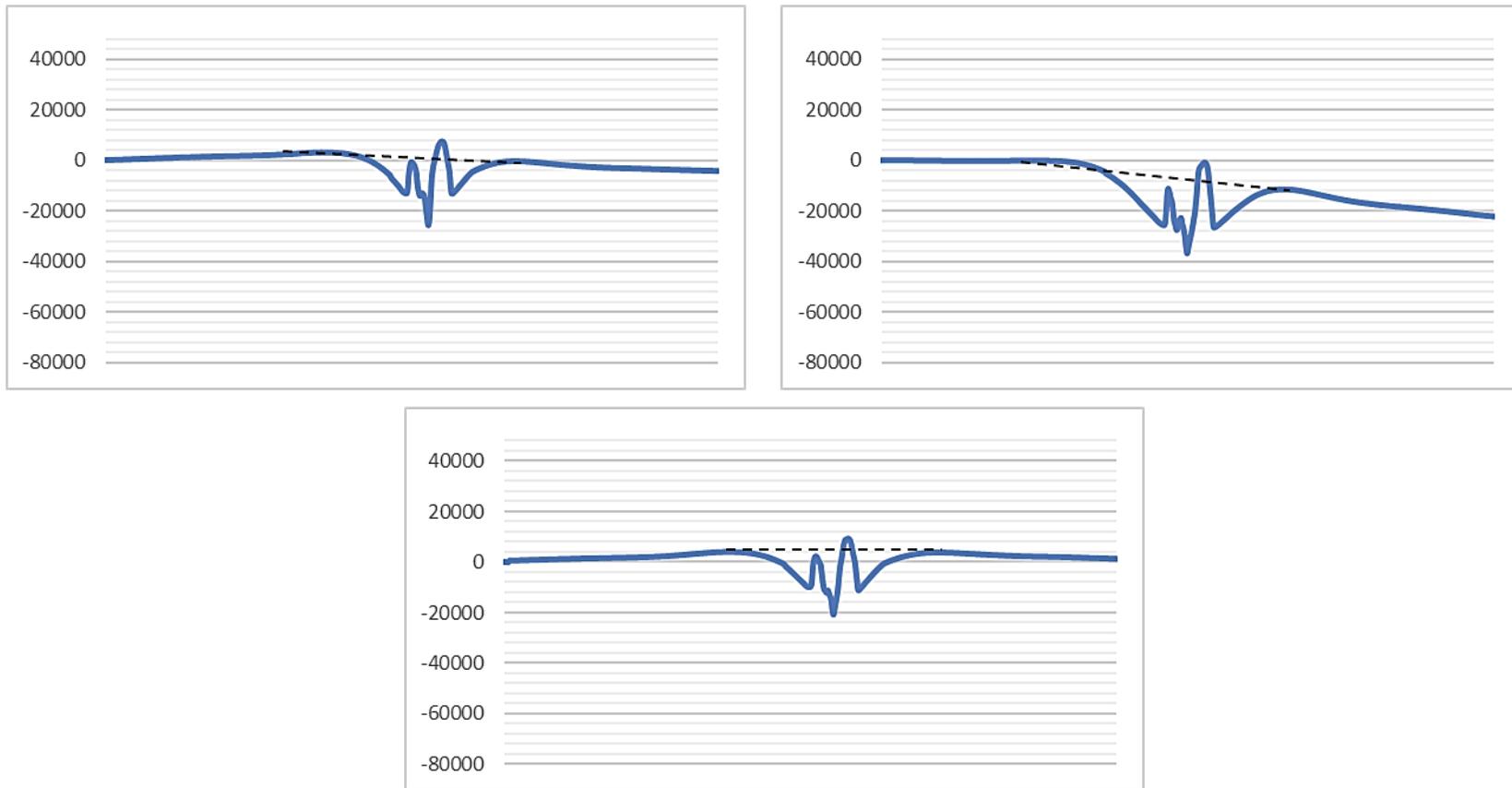


Figura 80 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU1 em placa de PC, após 4 dias de estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO G

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em PET no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

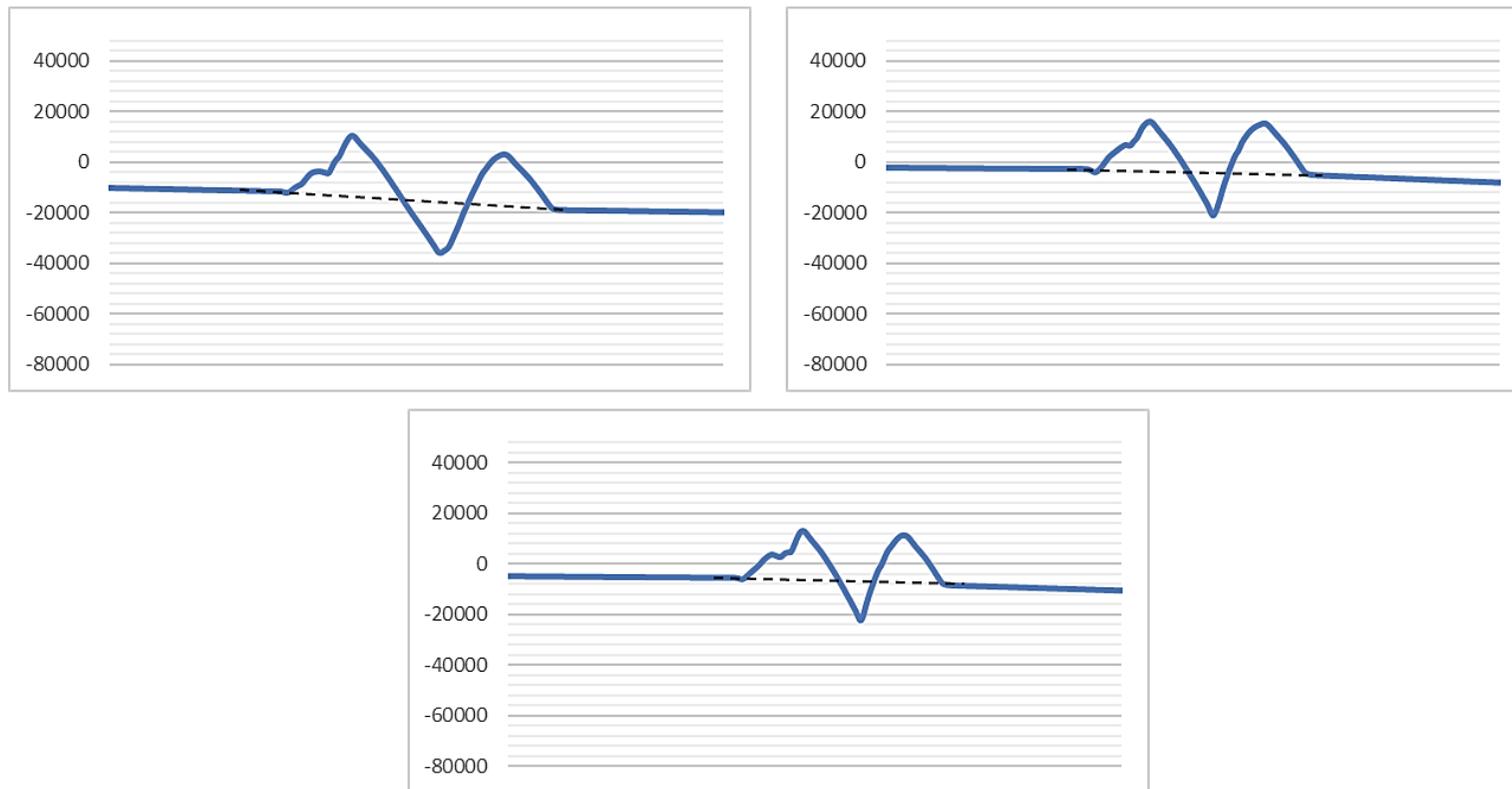


Figura 81 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em PET, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

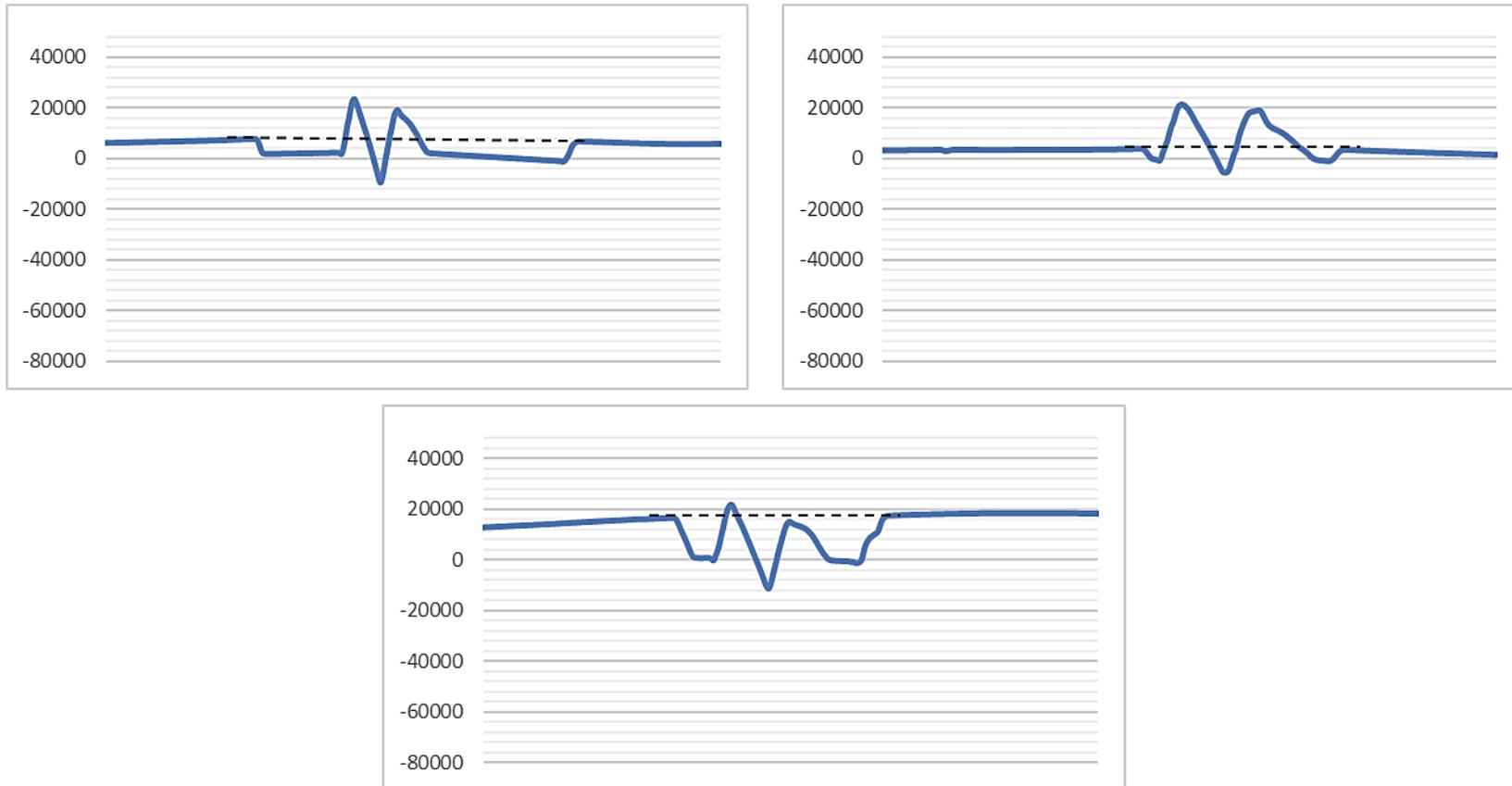


Figura 82 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 2 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

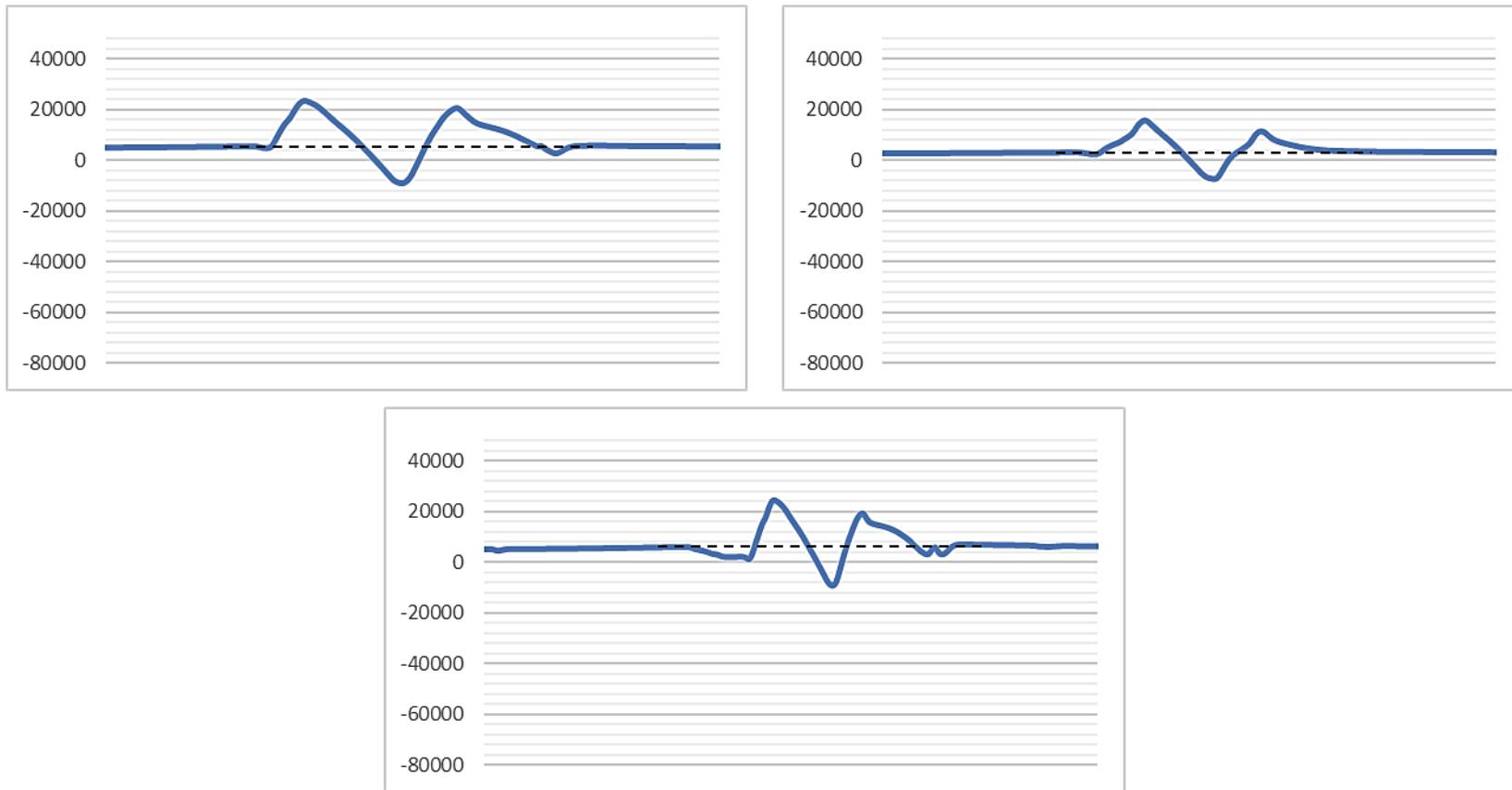


Figura 83 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 4 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO H

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em placa de PC no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 2 e 4 dias após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

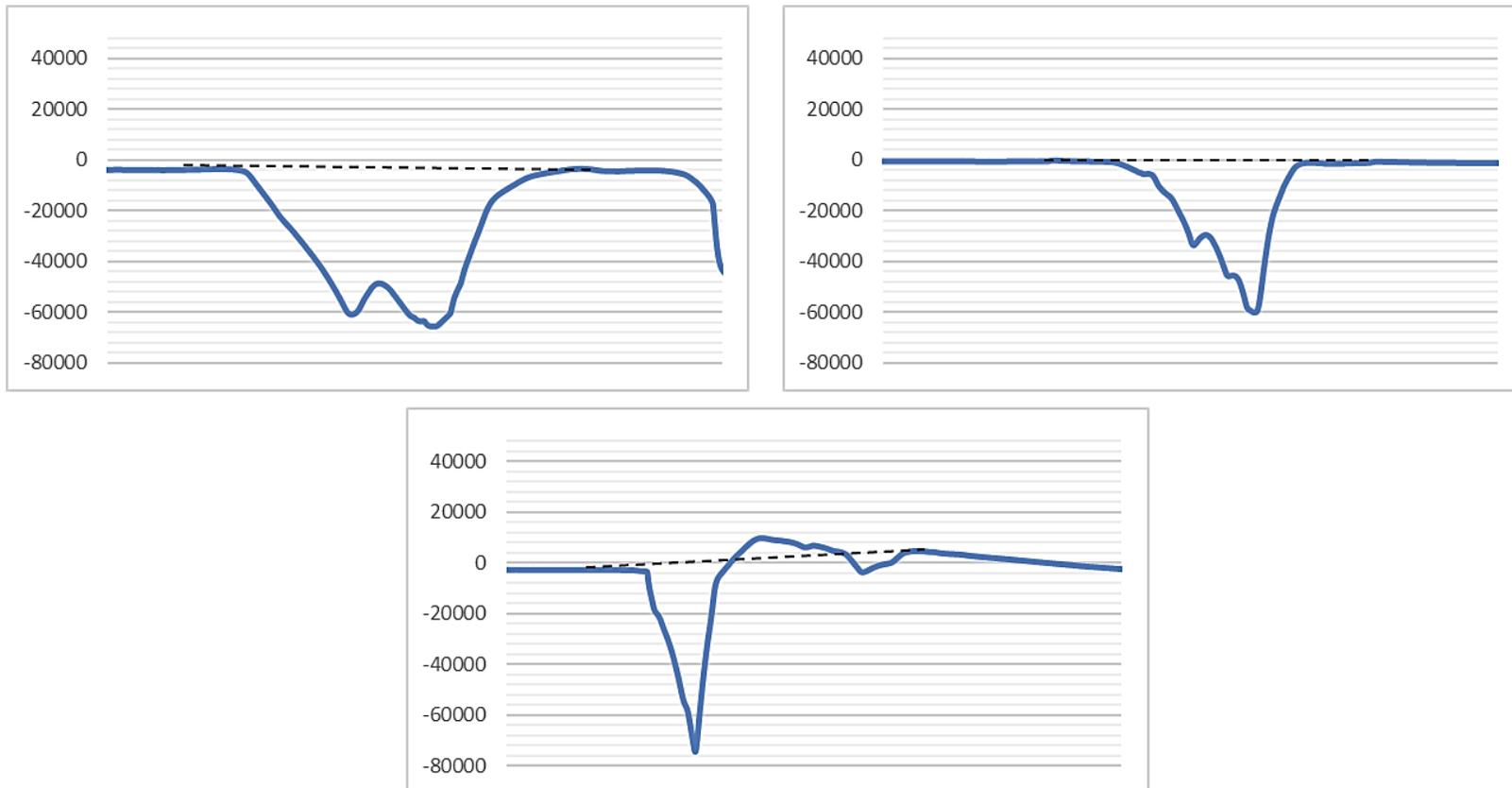


Figura 84 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em placa de PC, no dia 0 de medição (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

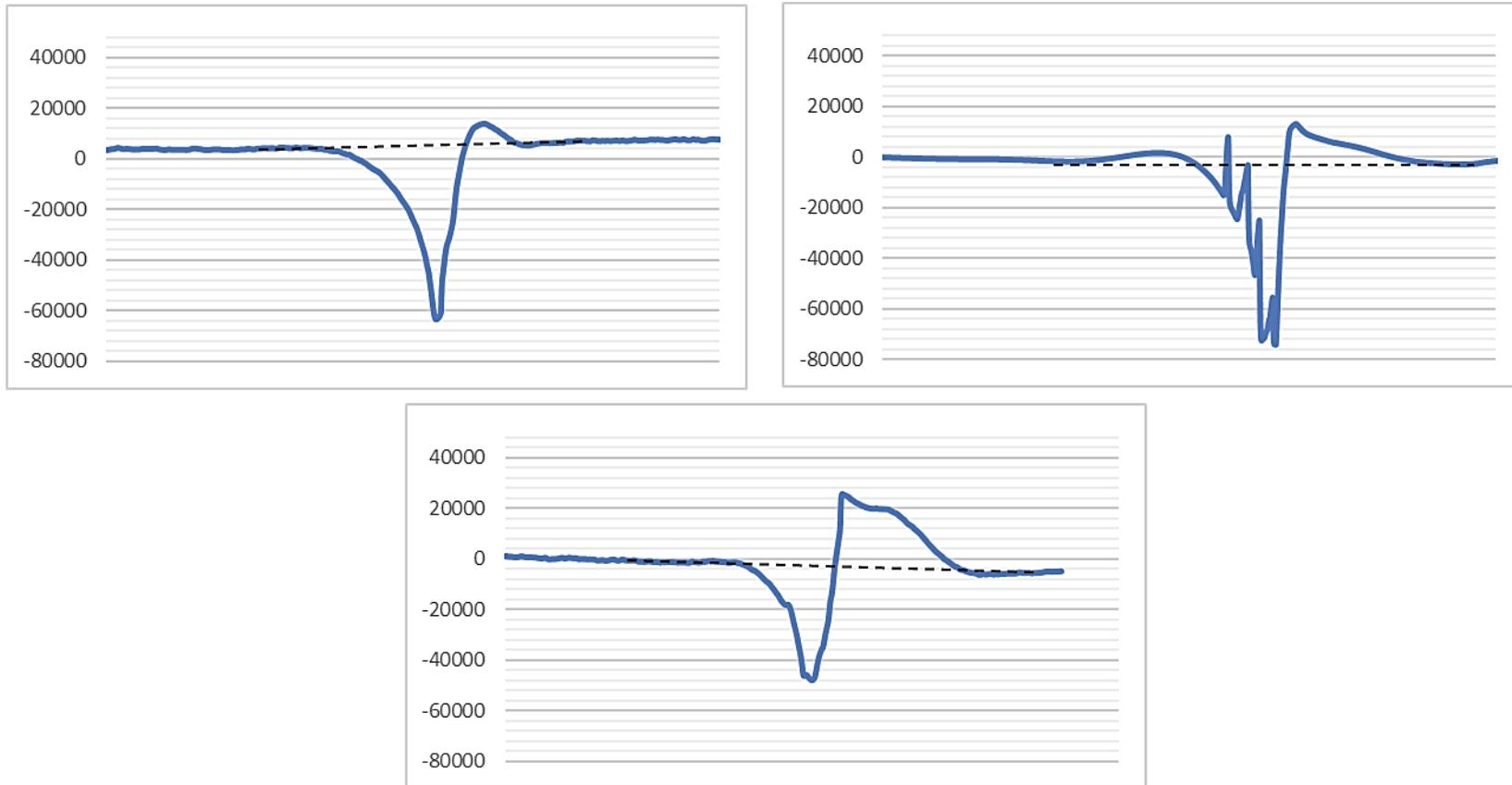


Figura 85 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em placa de PC, 2 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

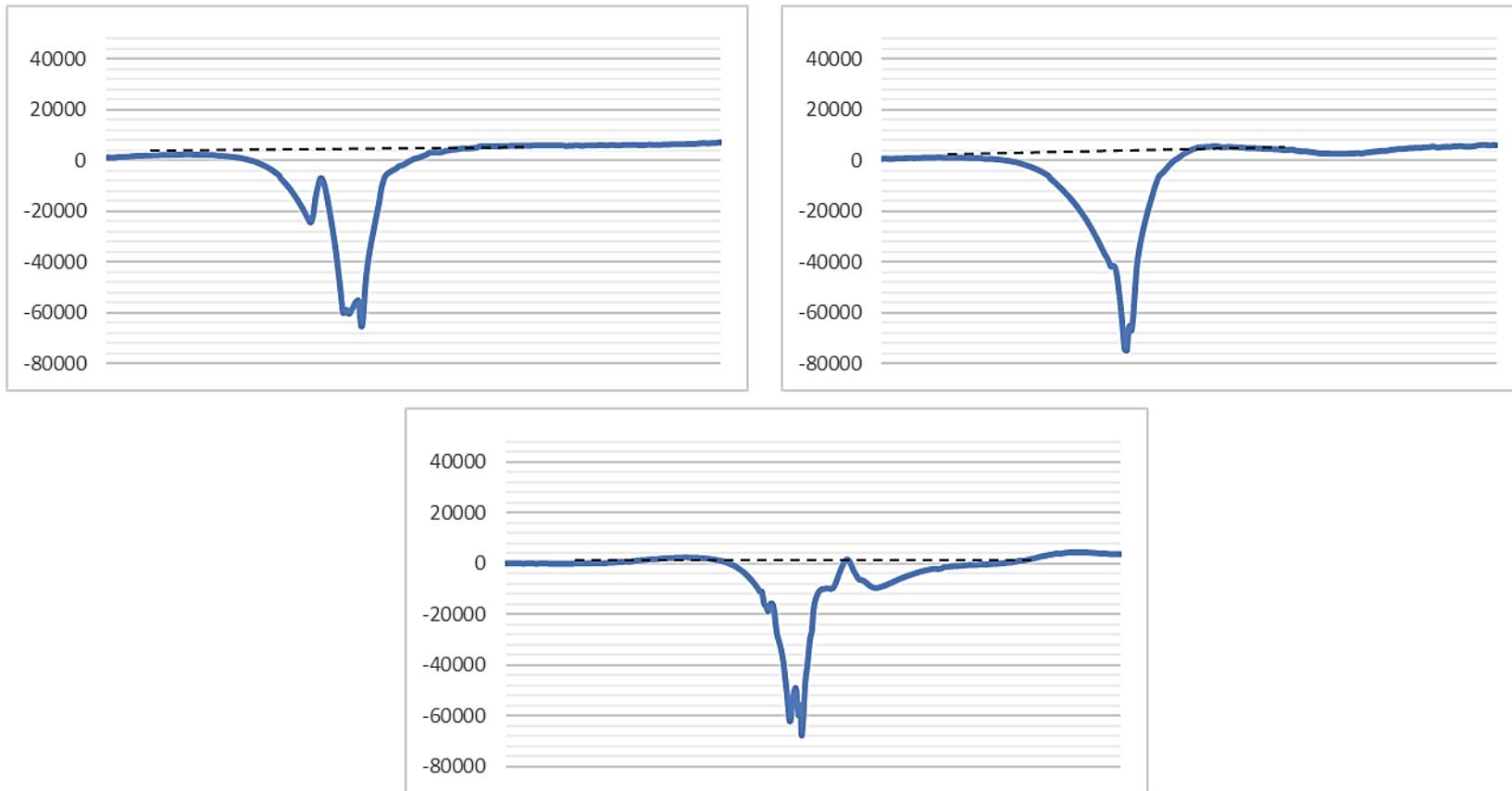


Figura 86 - Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU2 em placa de PC, 4 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO I

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

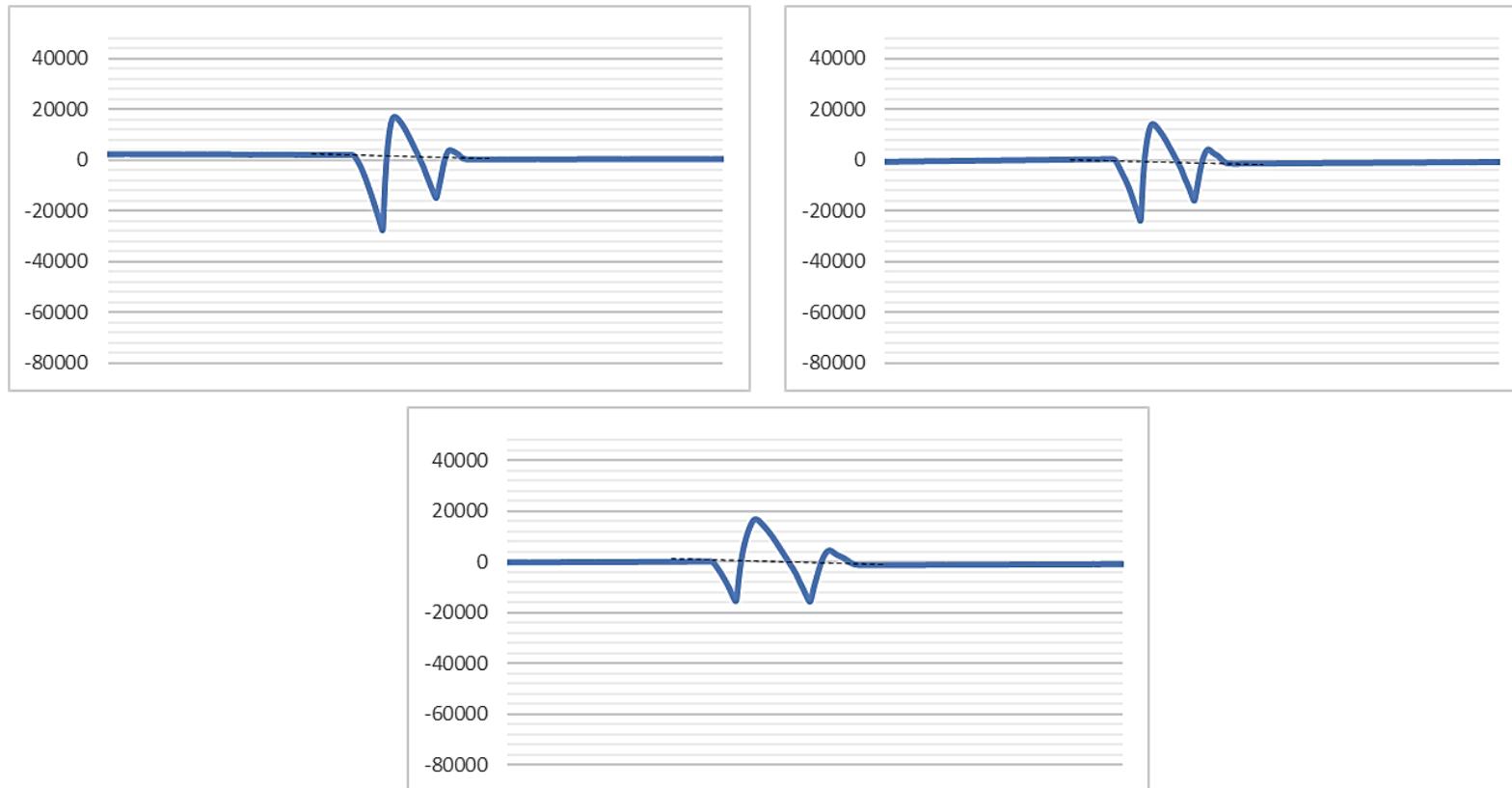


Figura 87 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

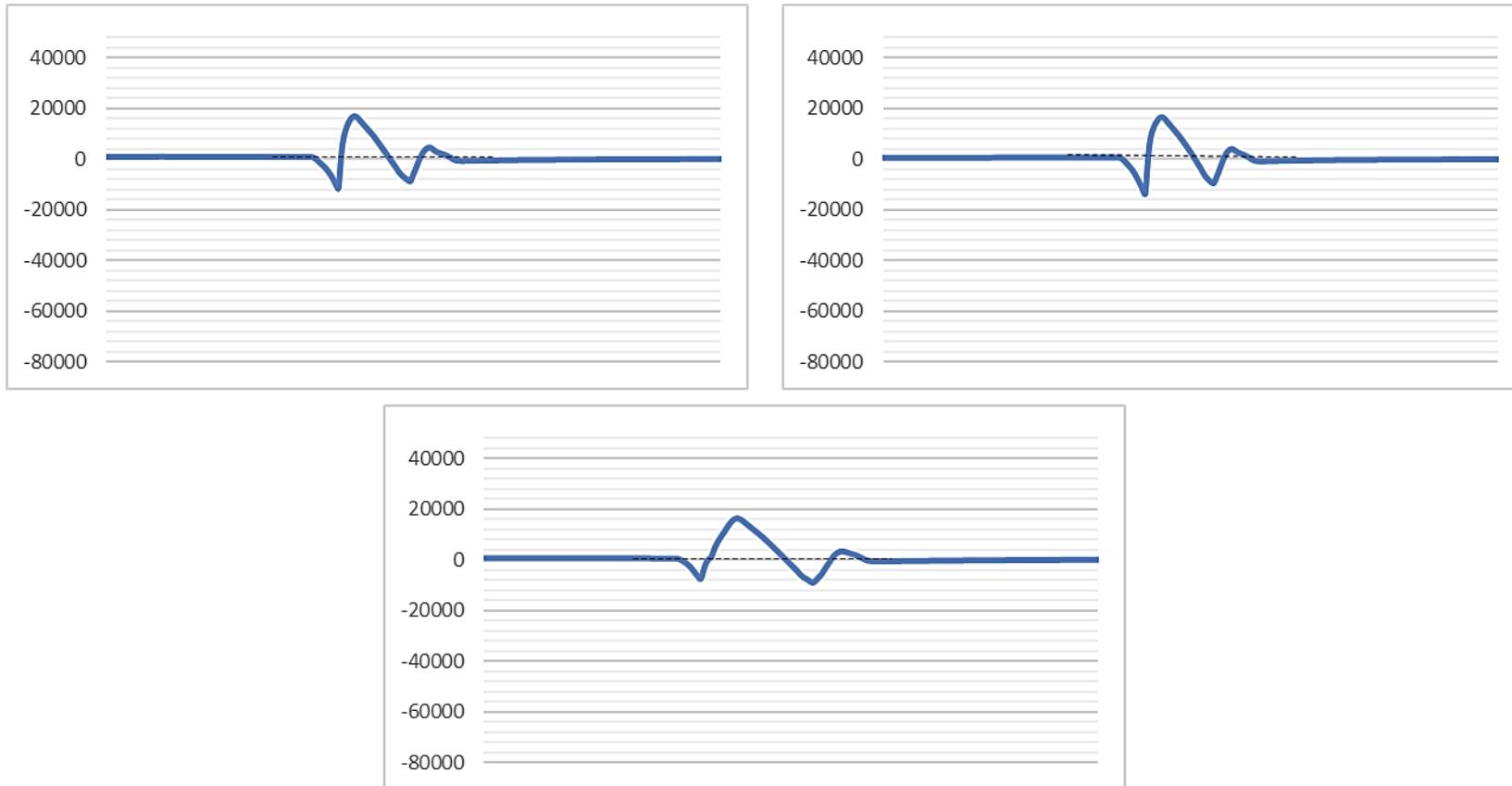


Figura 88 - Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 5 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

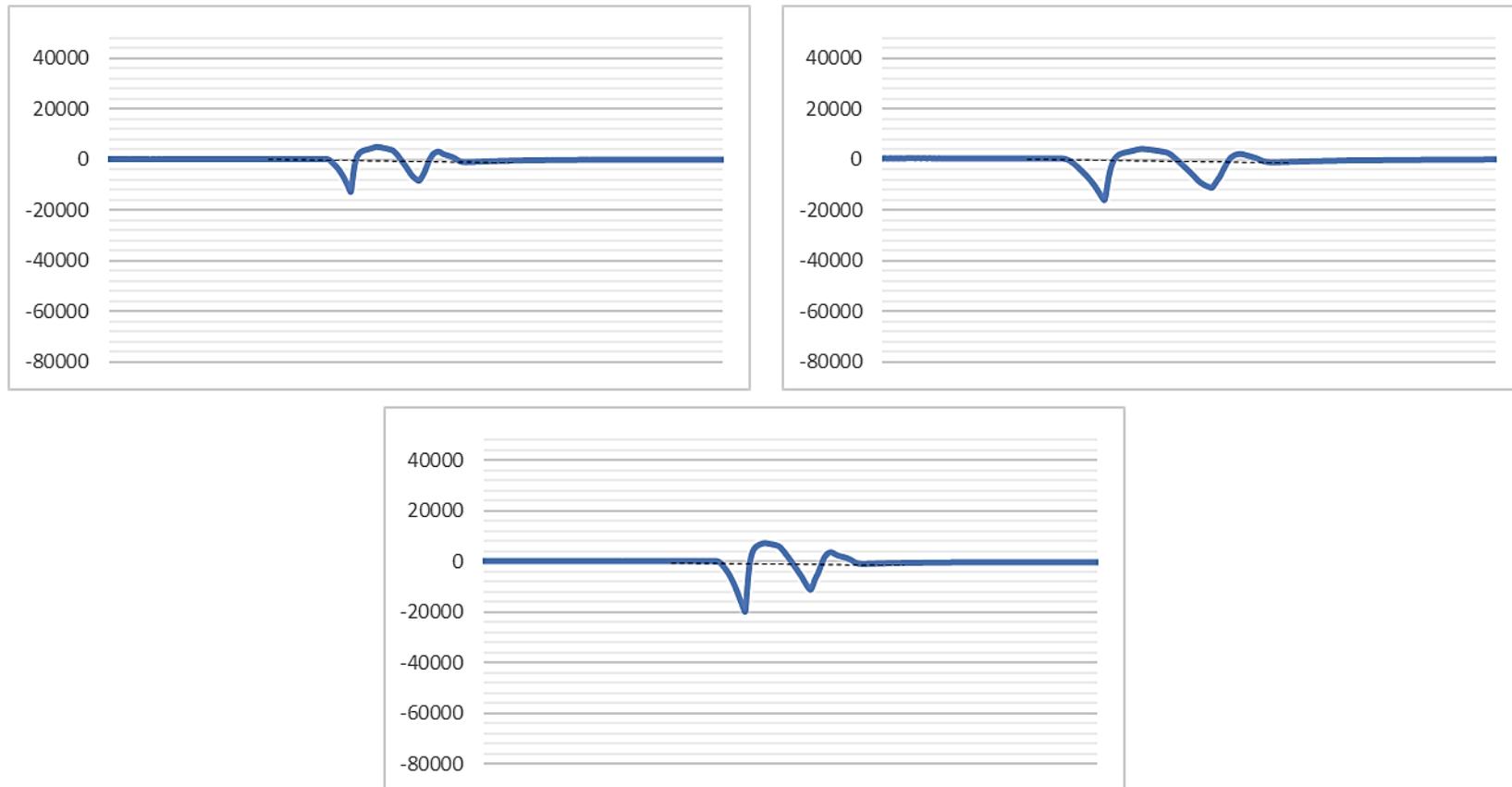


Figura 89 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 10 dias após estímulo térmico, para os três locais seleccionados do corte.

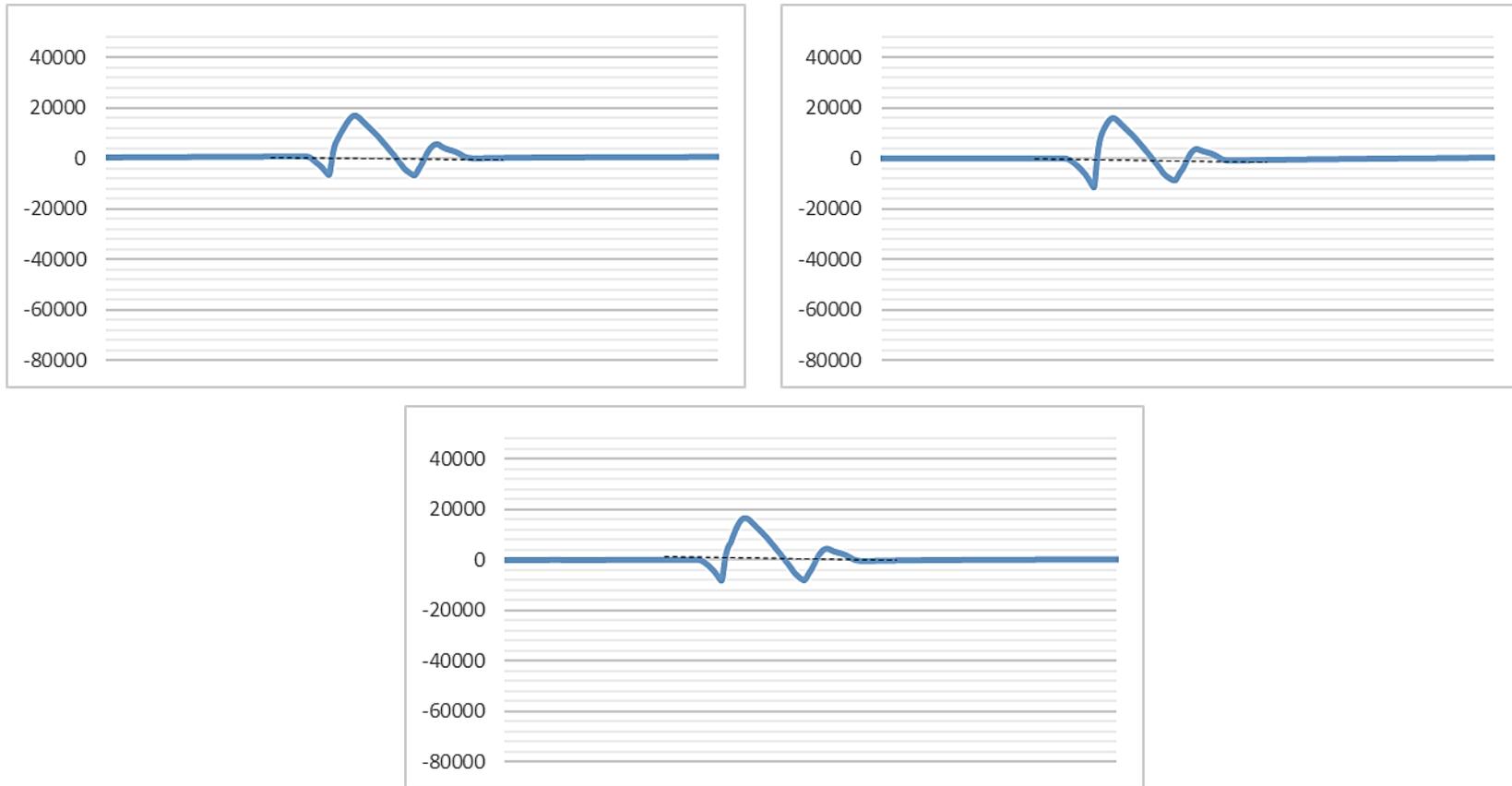


Figura 90 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 15 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

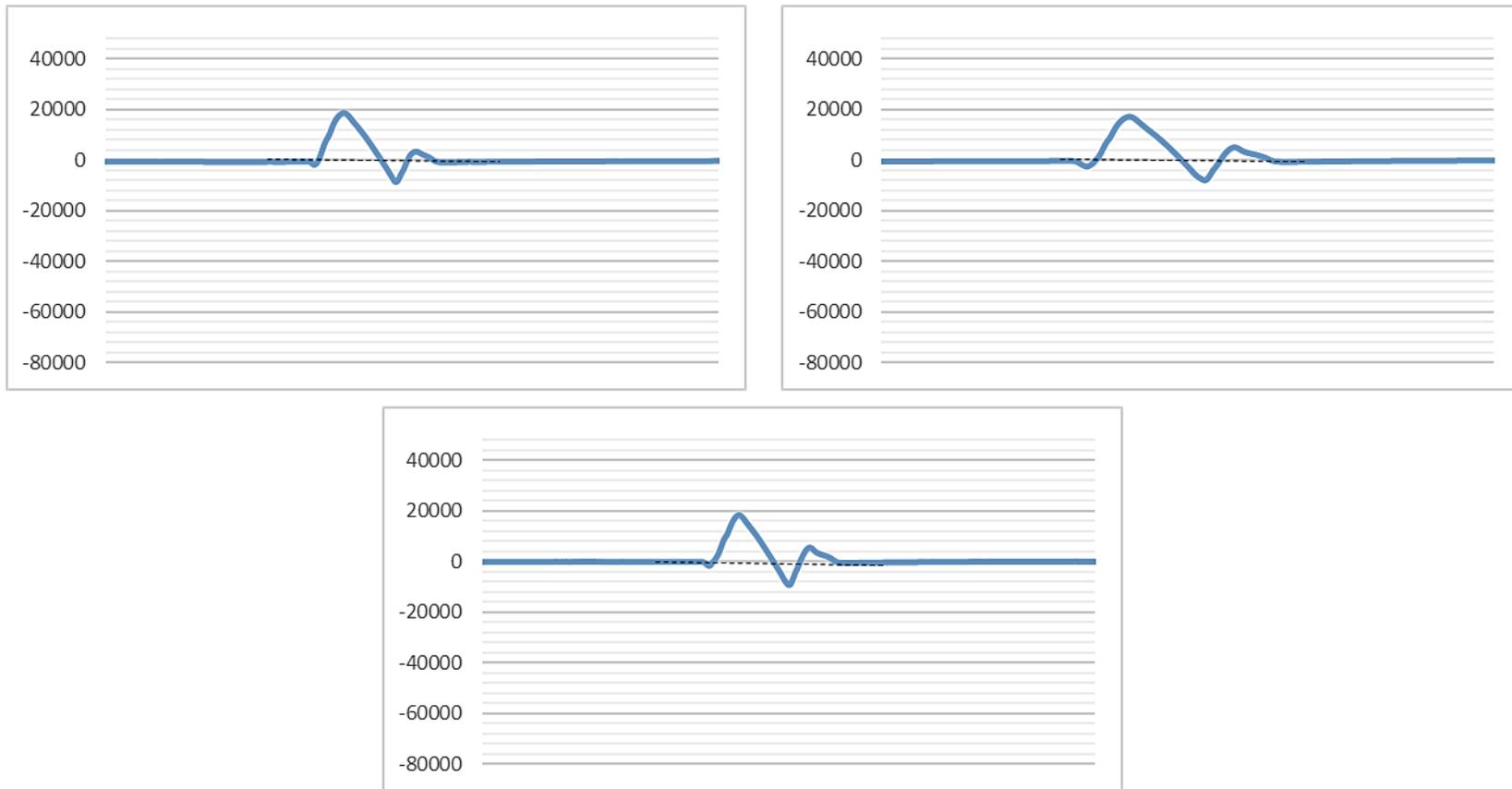


Figura 91 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 em PET, 20 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO J

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

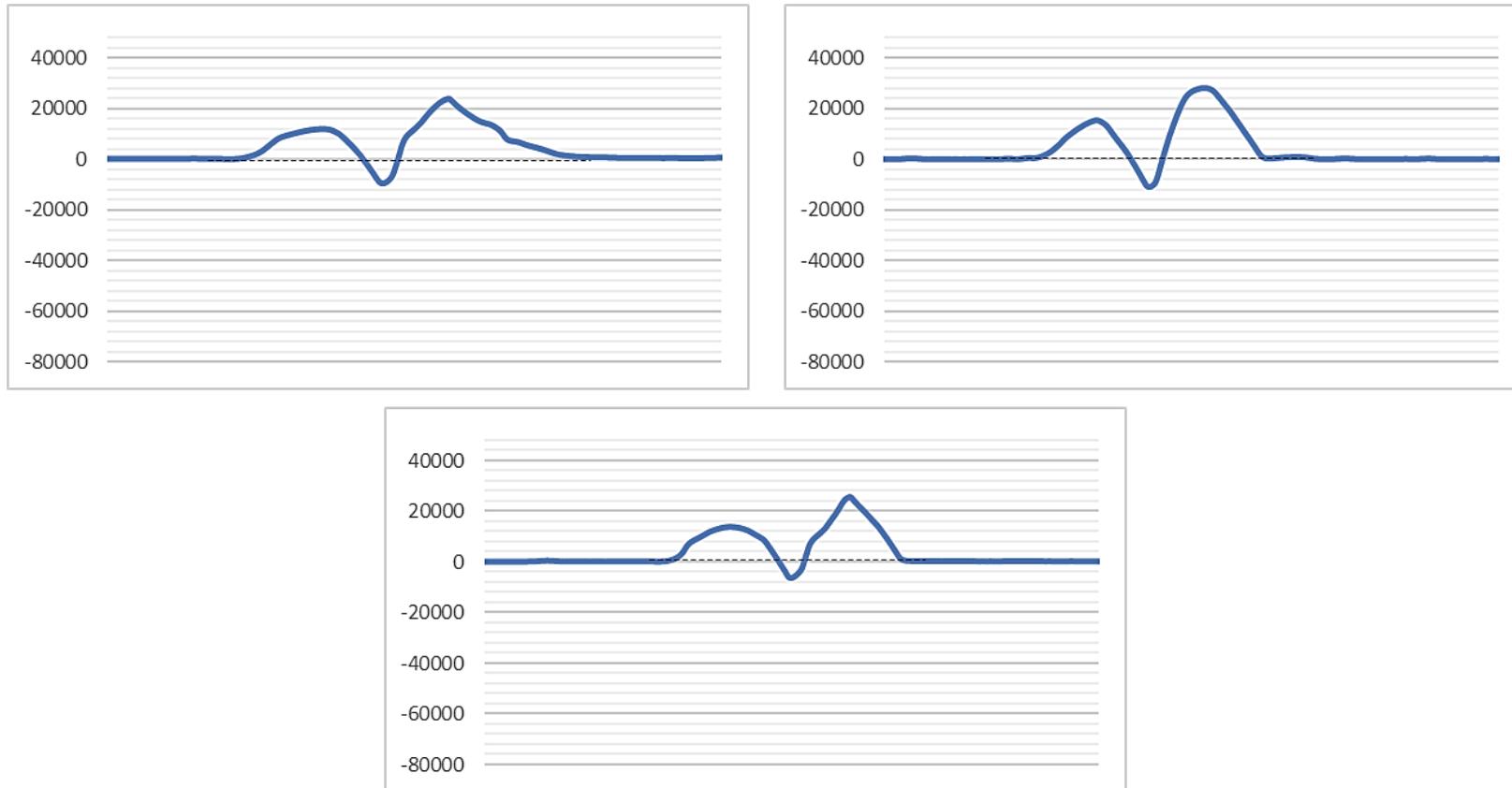


Figura 92 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

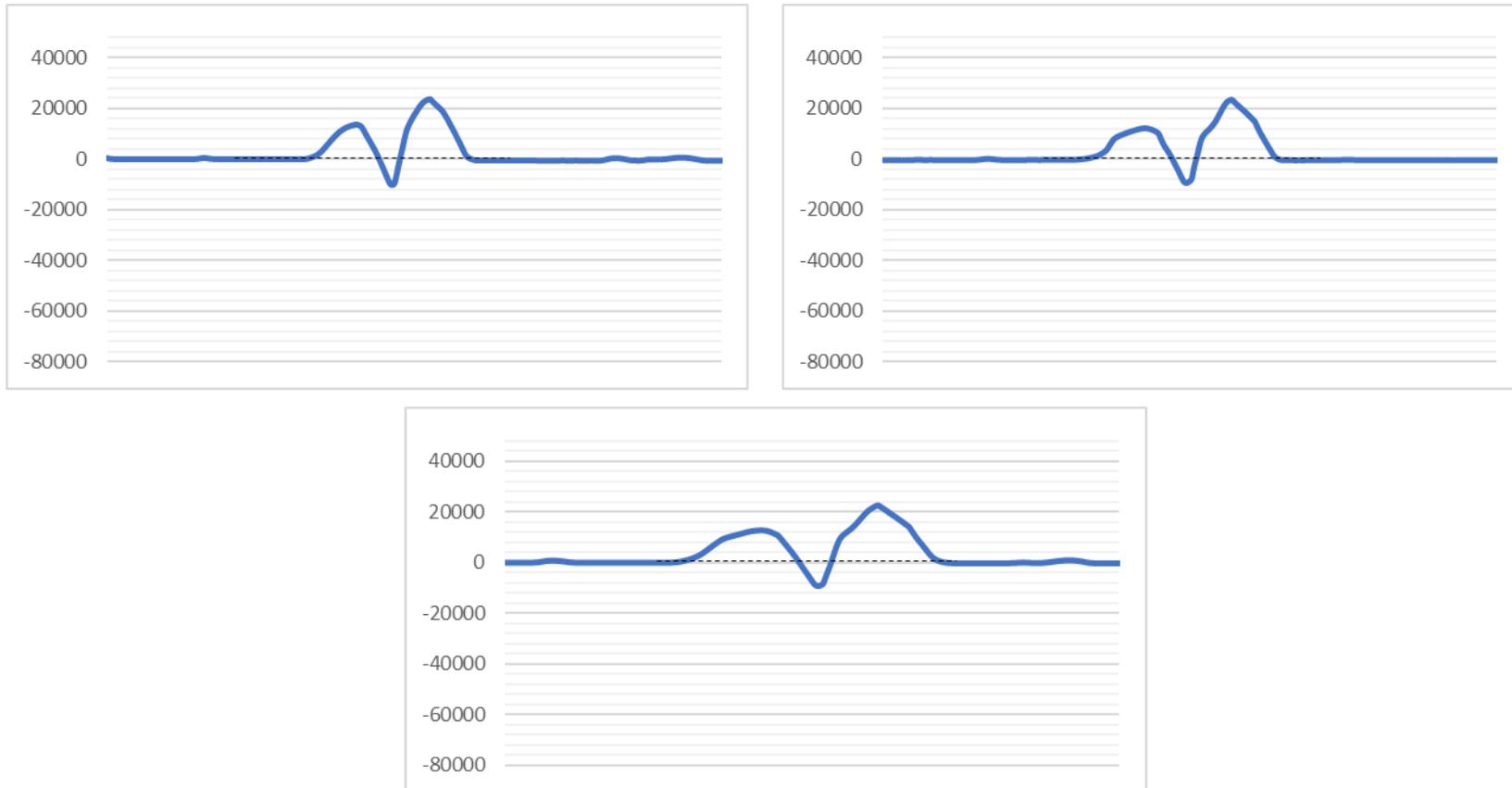


Figura 93 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, 5 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

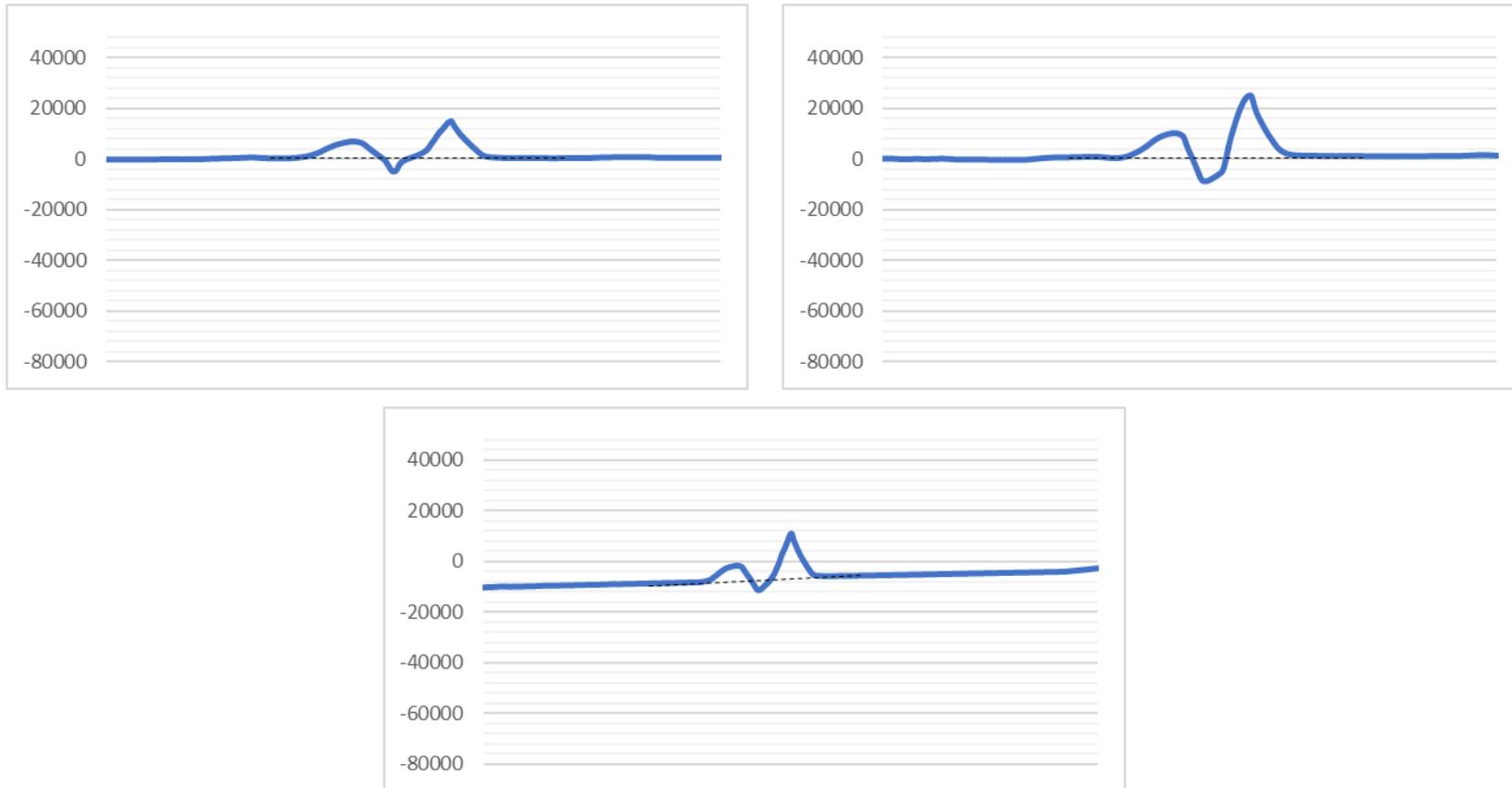


Figura 94 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, 10 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

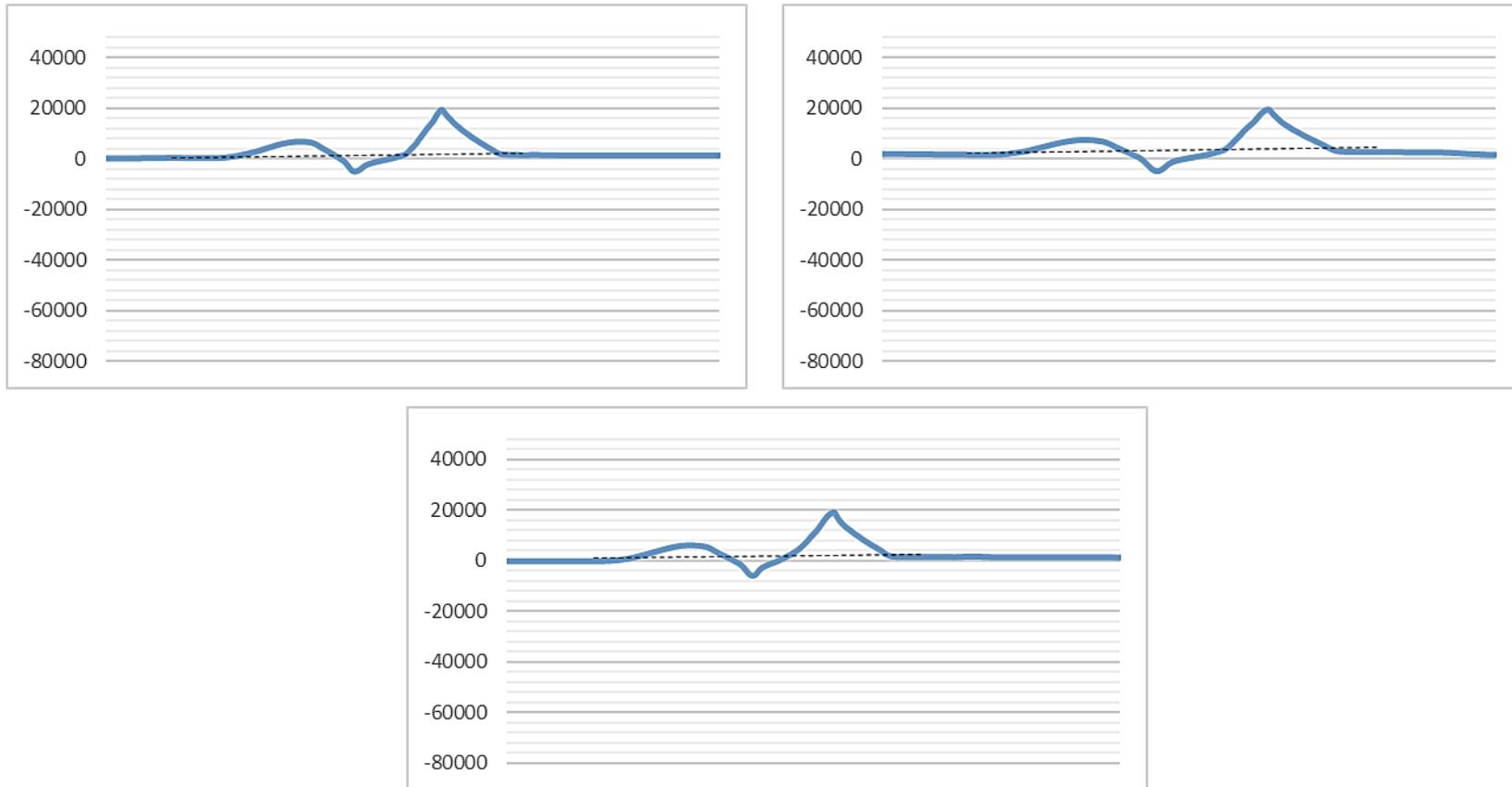


Figura 95 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, 15 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

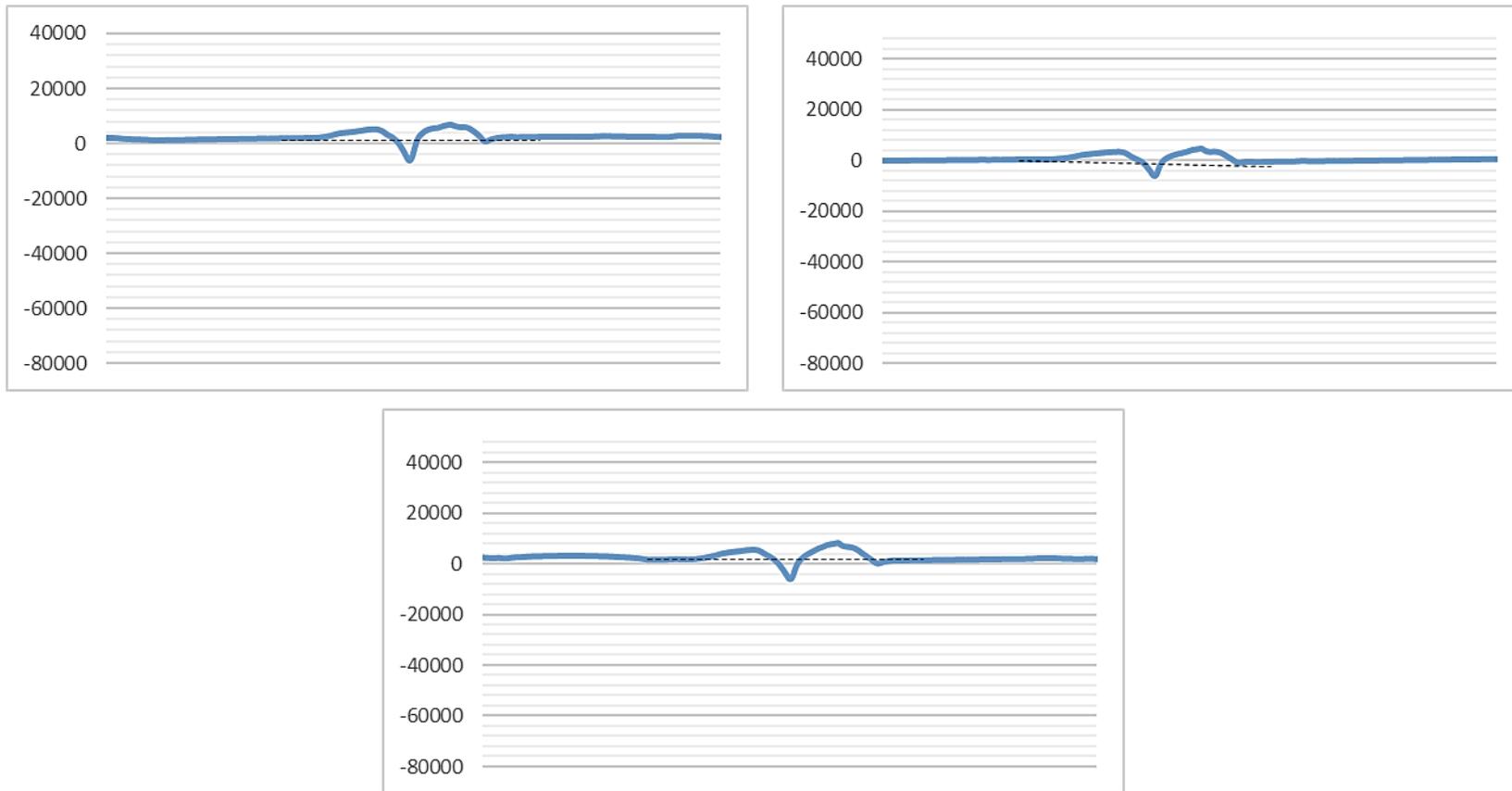


Figura 96 - Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU1 numa placa de PC, 20 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO K

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após cura, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

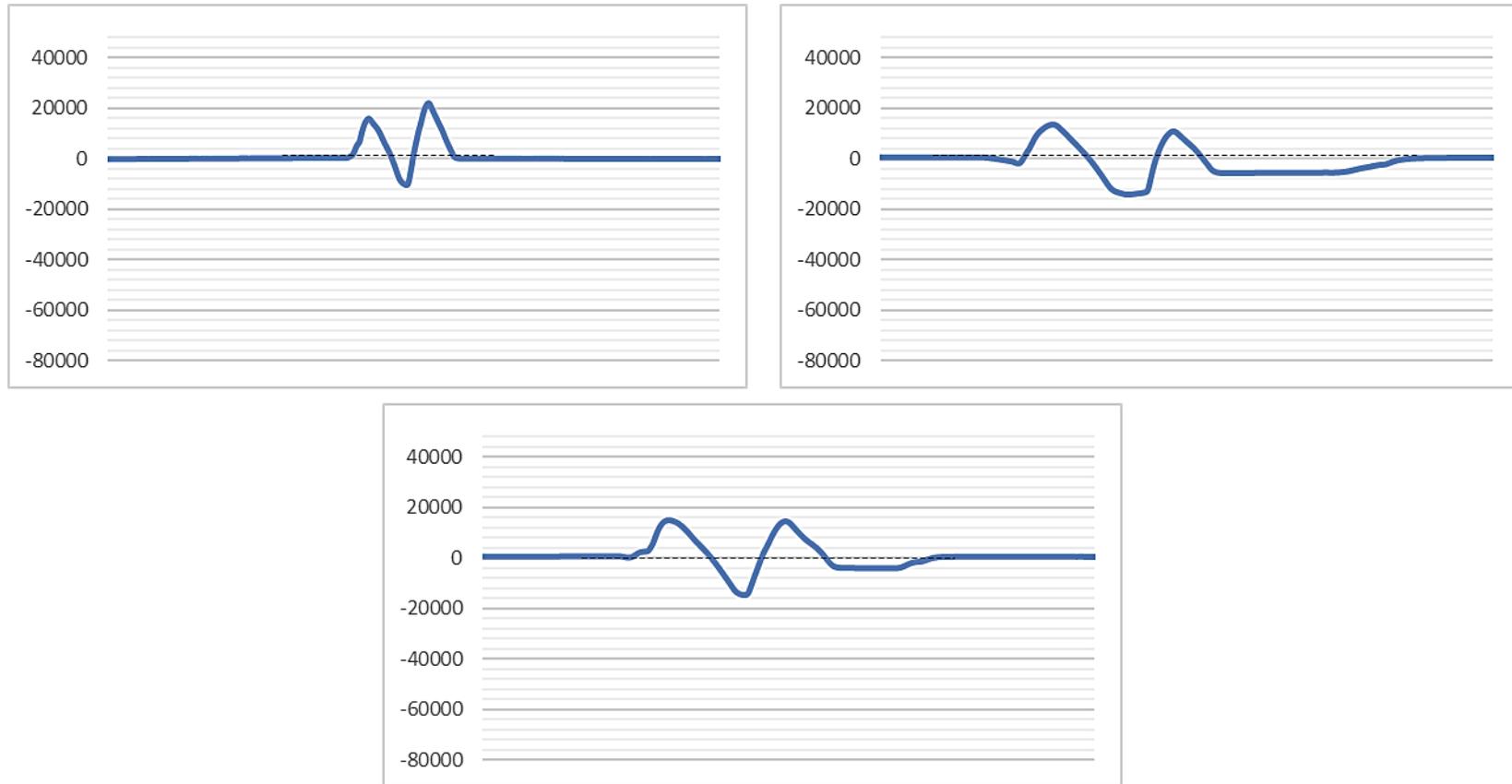


Figura 97 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

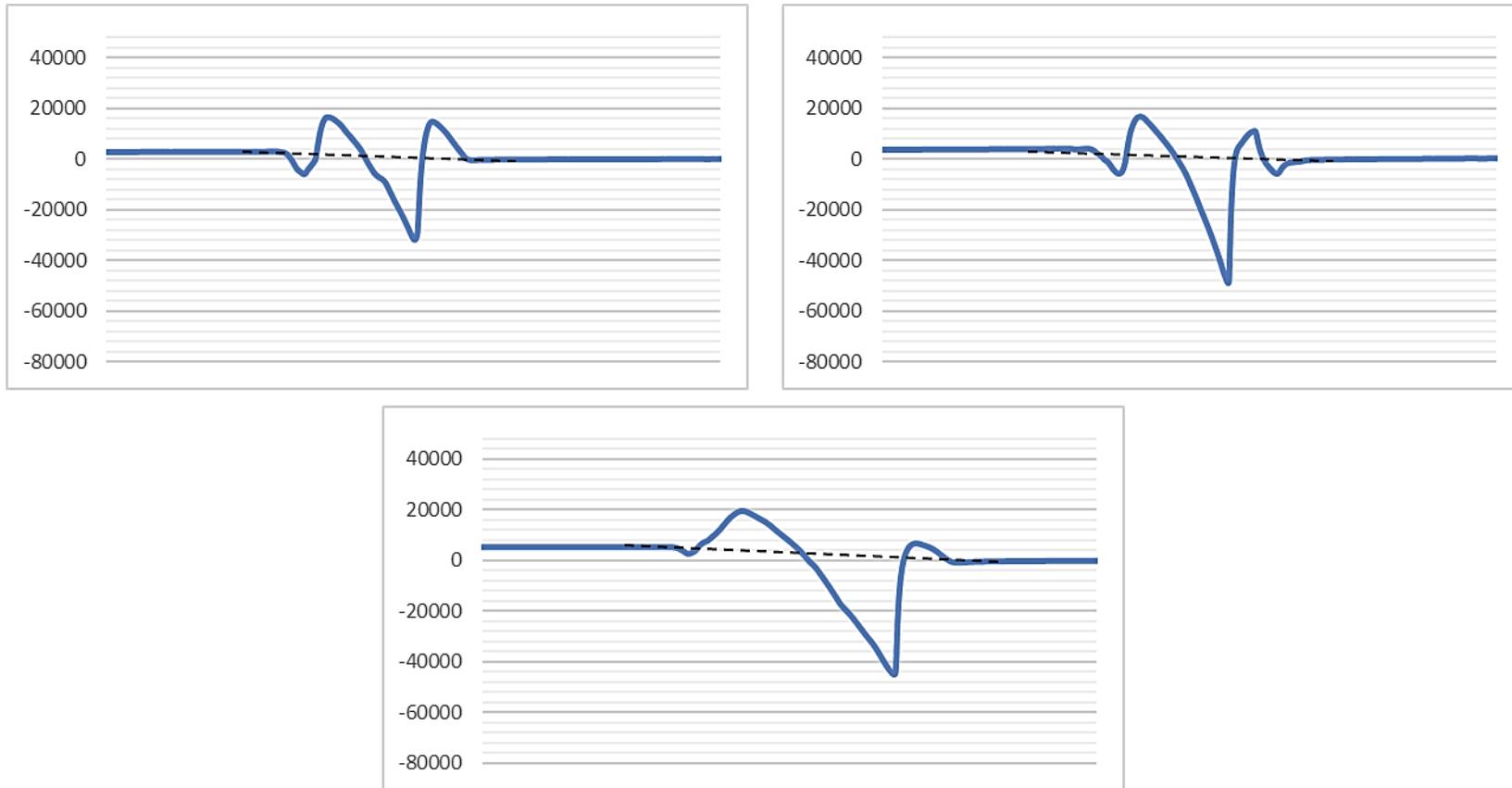


Figura 98 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 5 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

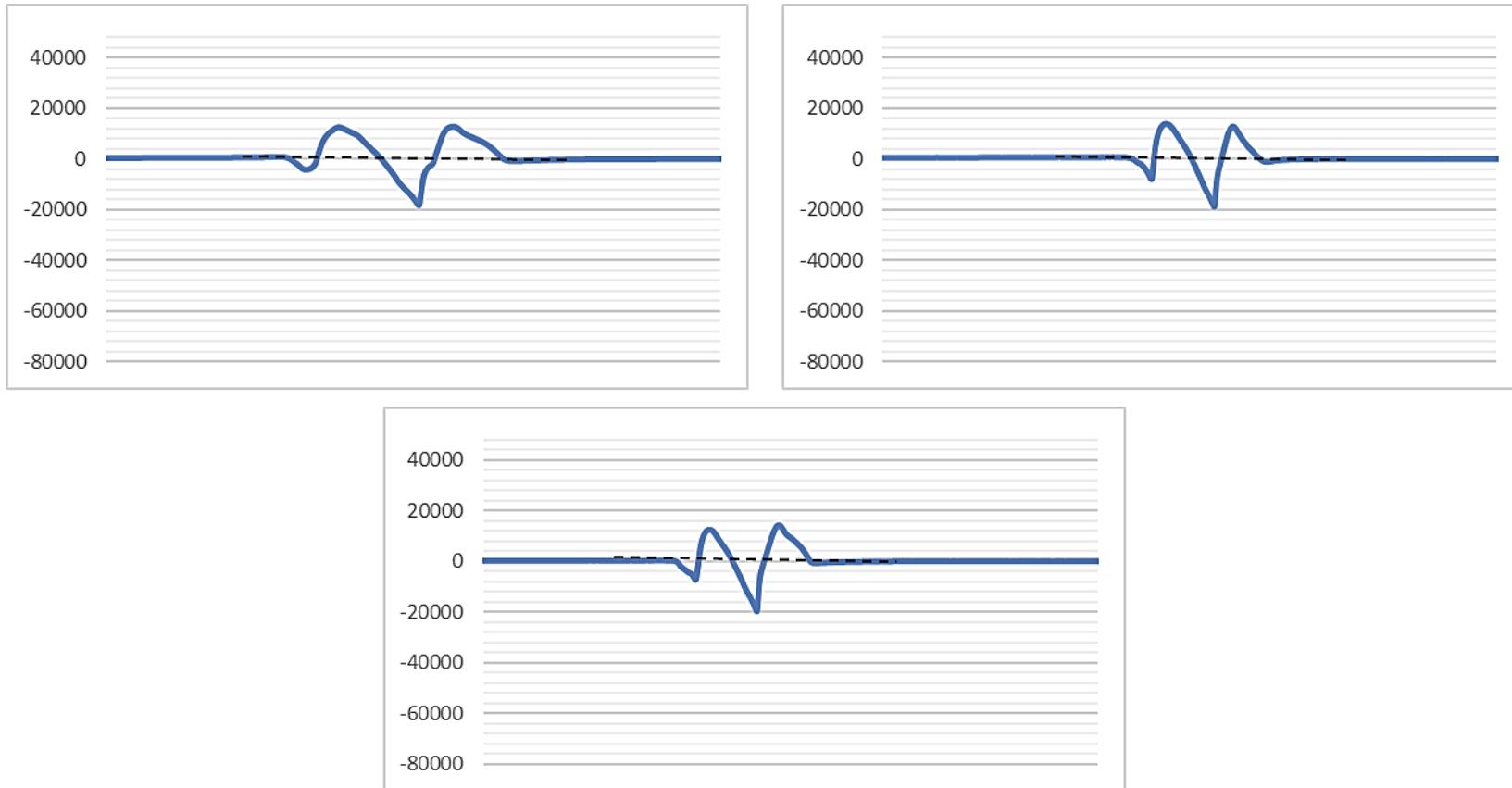


Figura 99 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 10 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

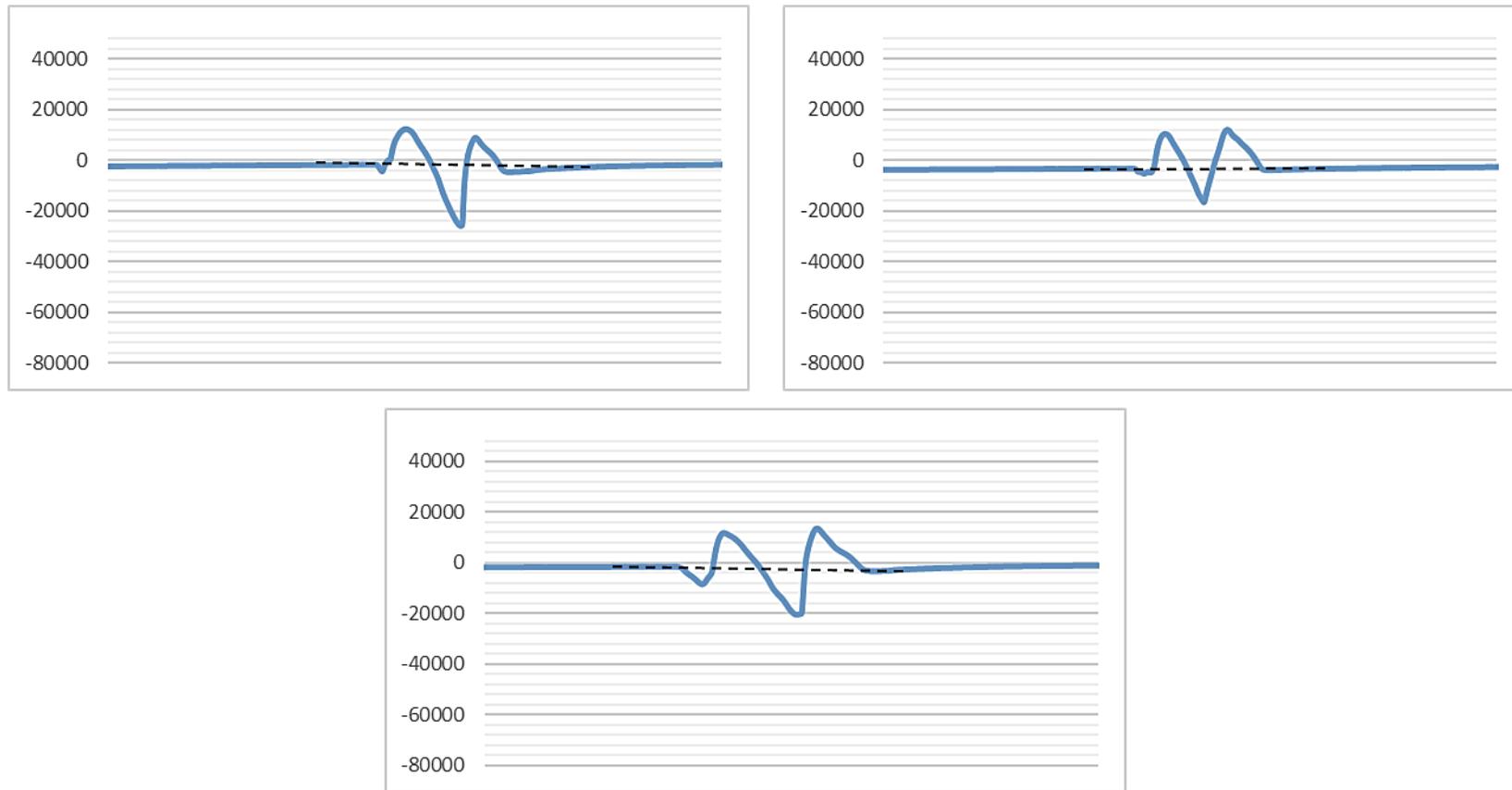


Figura 100 - Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 15 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

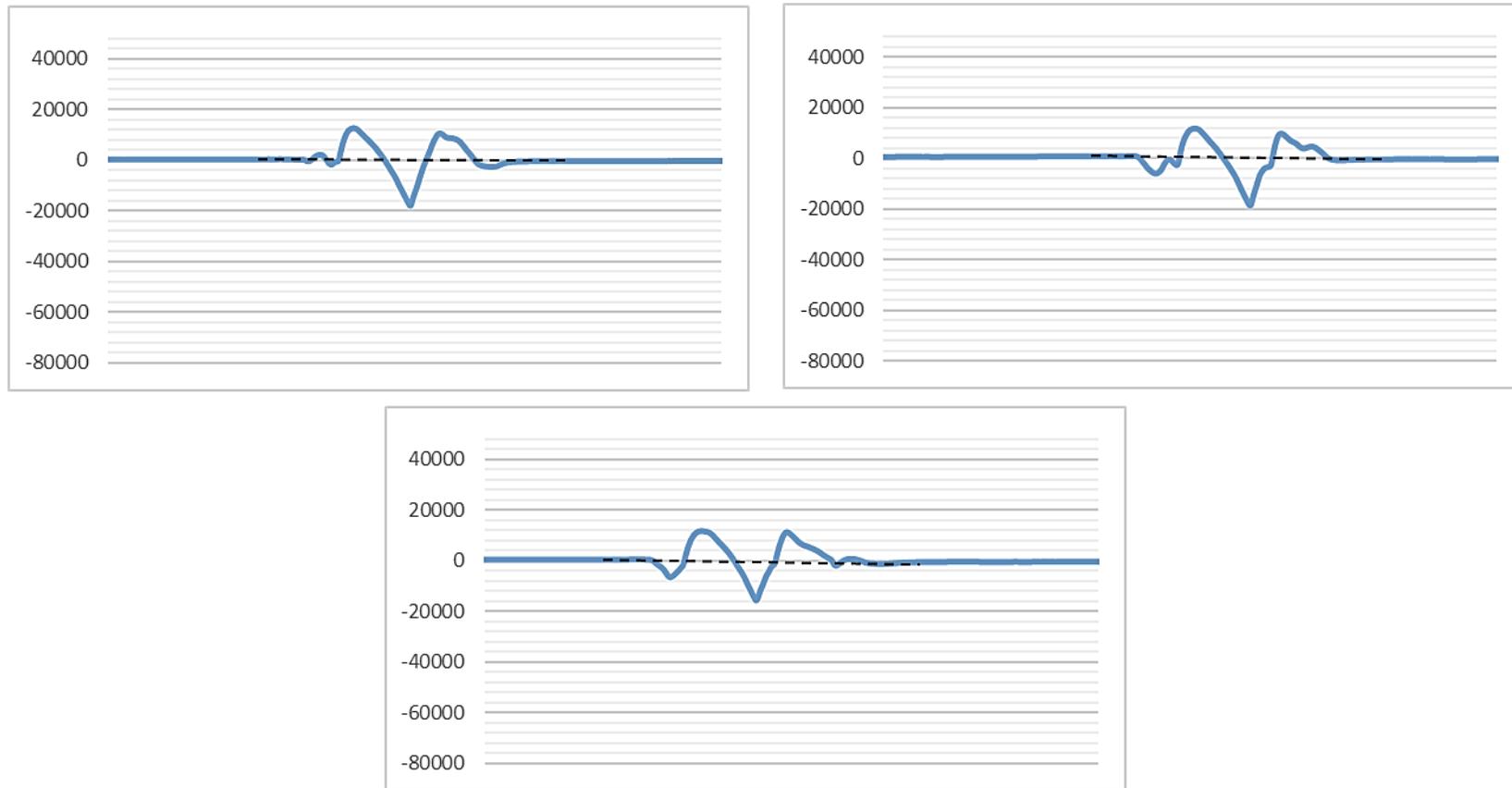


Figura 101 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 em PET, 20 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO L

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 5, 10, 15 e 20 dias após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

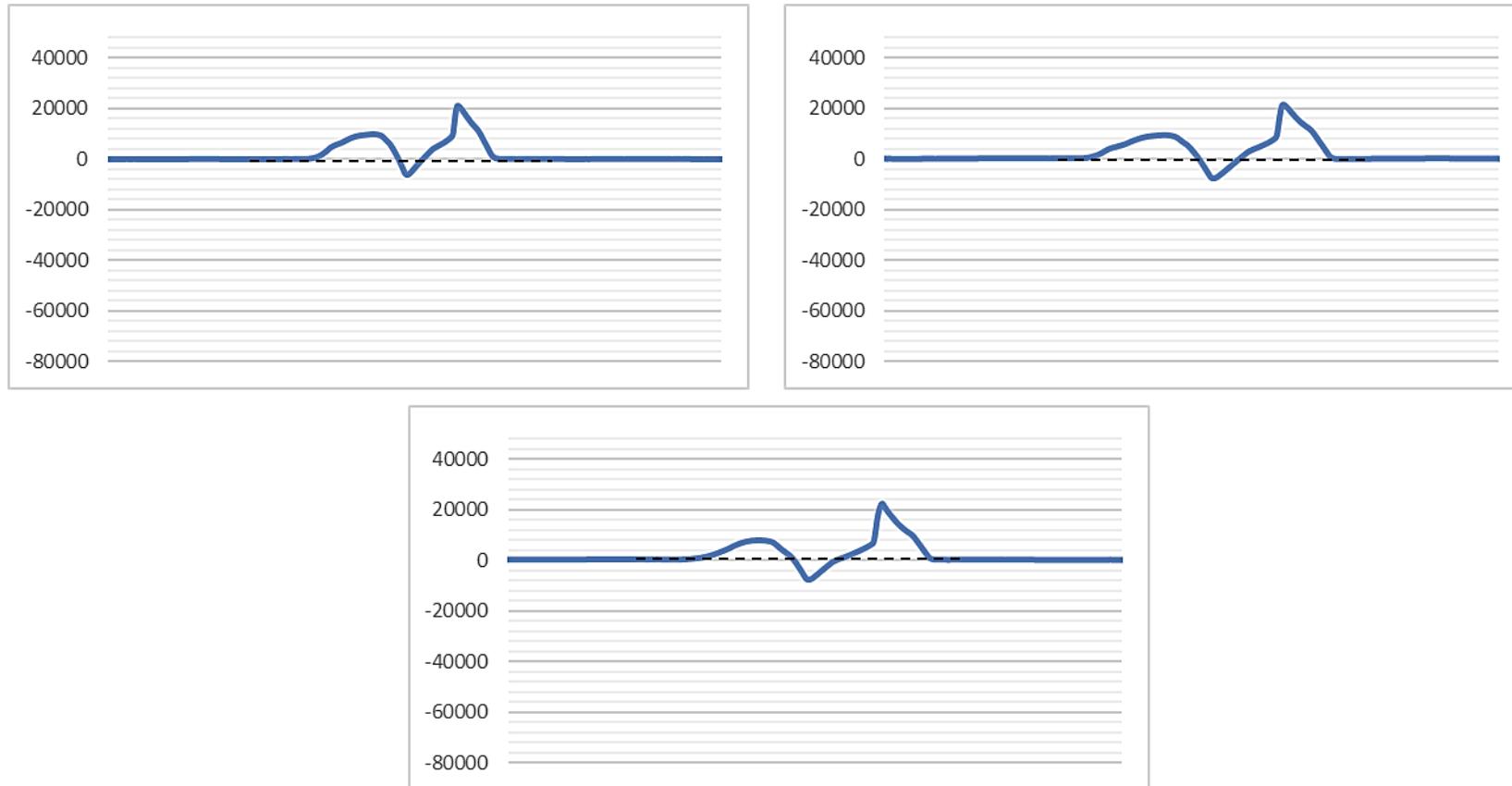


Figura 102 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

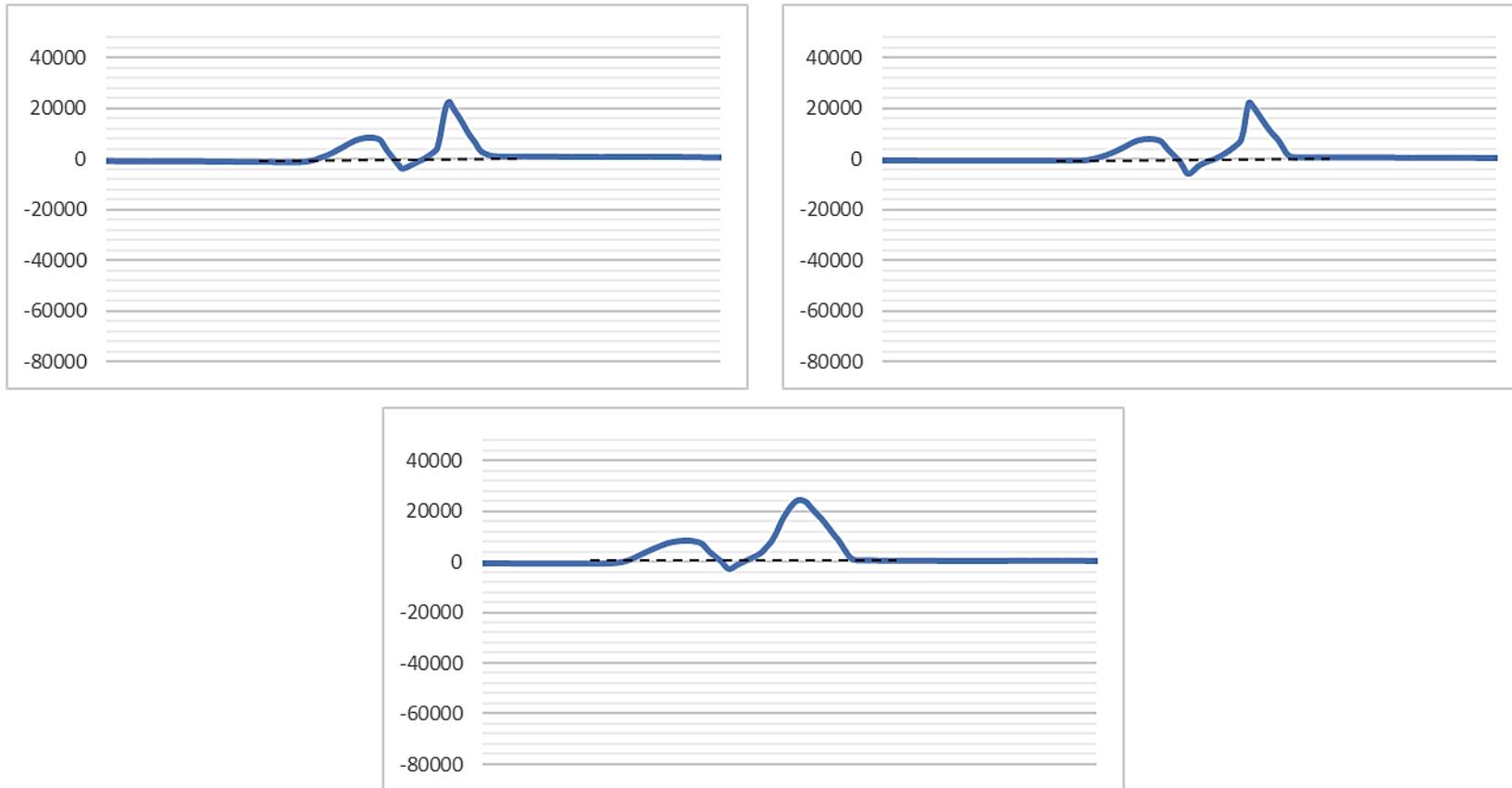


Figura 103 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, 5 dias após estímulo térmico, para os três locais seleccionados do corte.

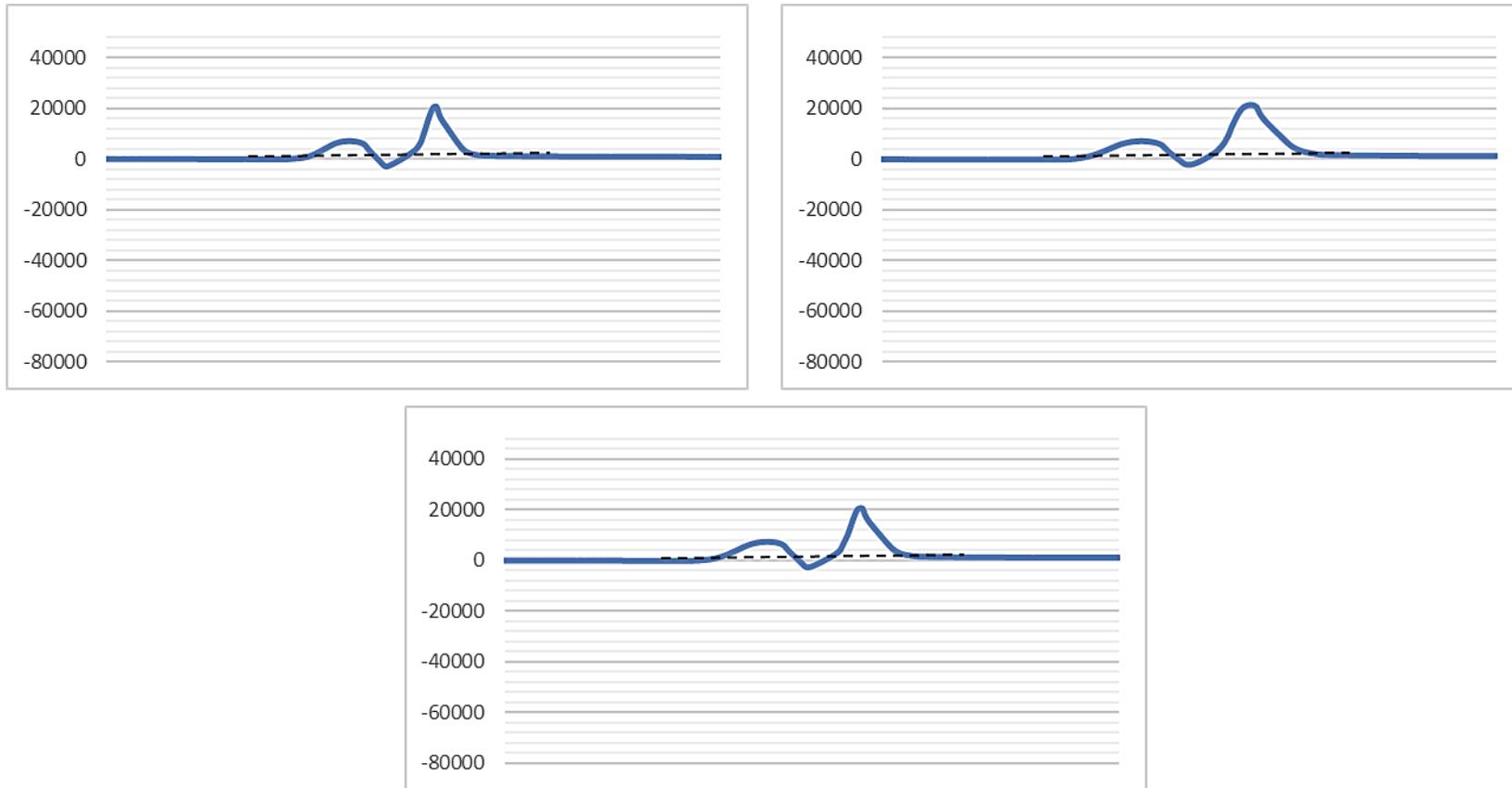


Figura 104 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, 10 dias após estímulo térmico, para os três locais seleccionados do corte.

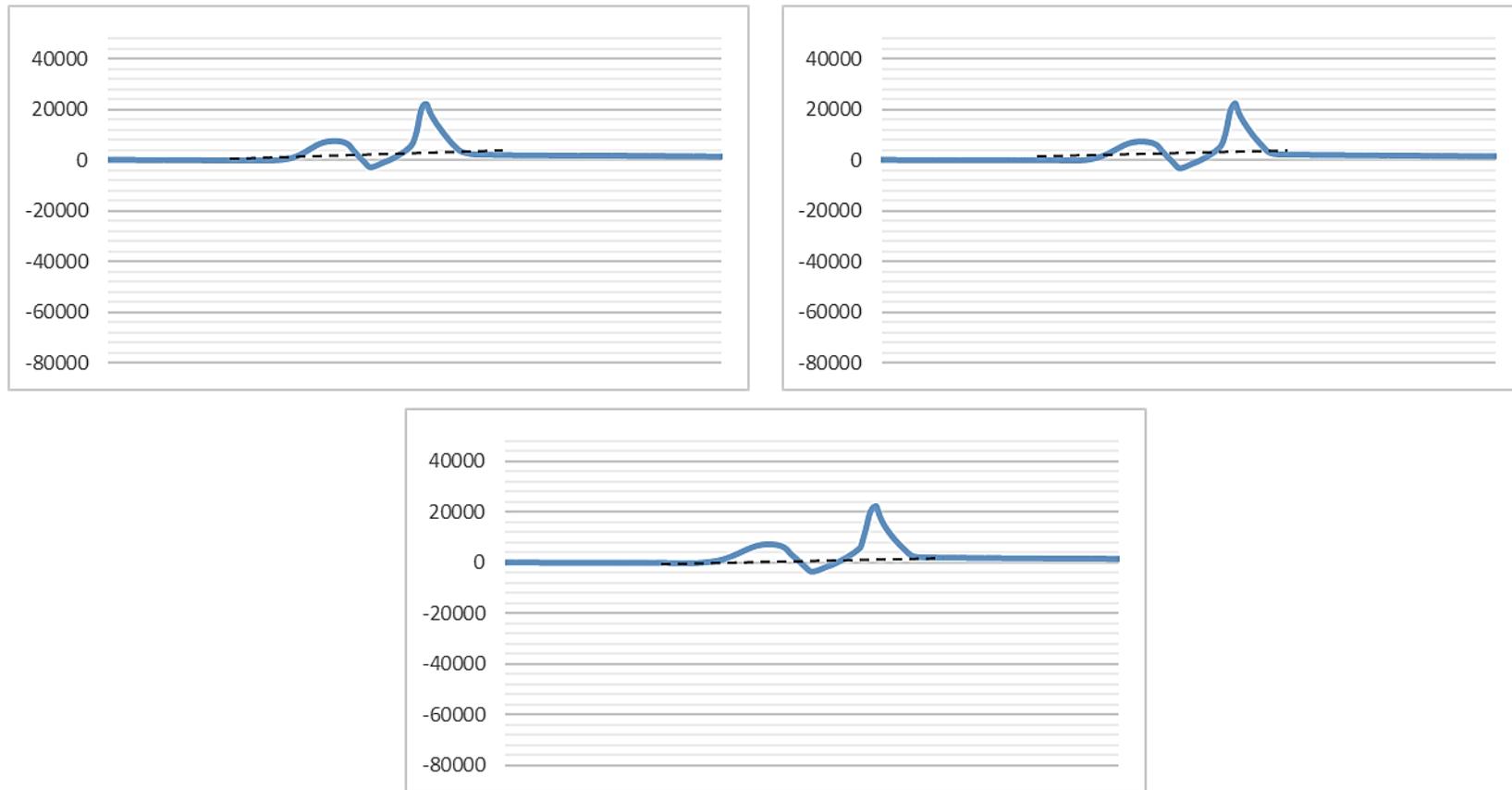


Figura 105 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, 15 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

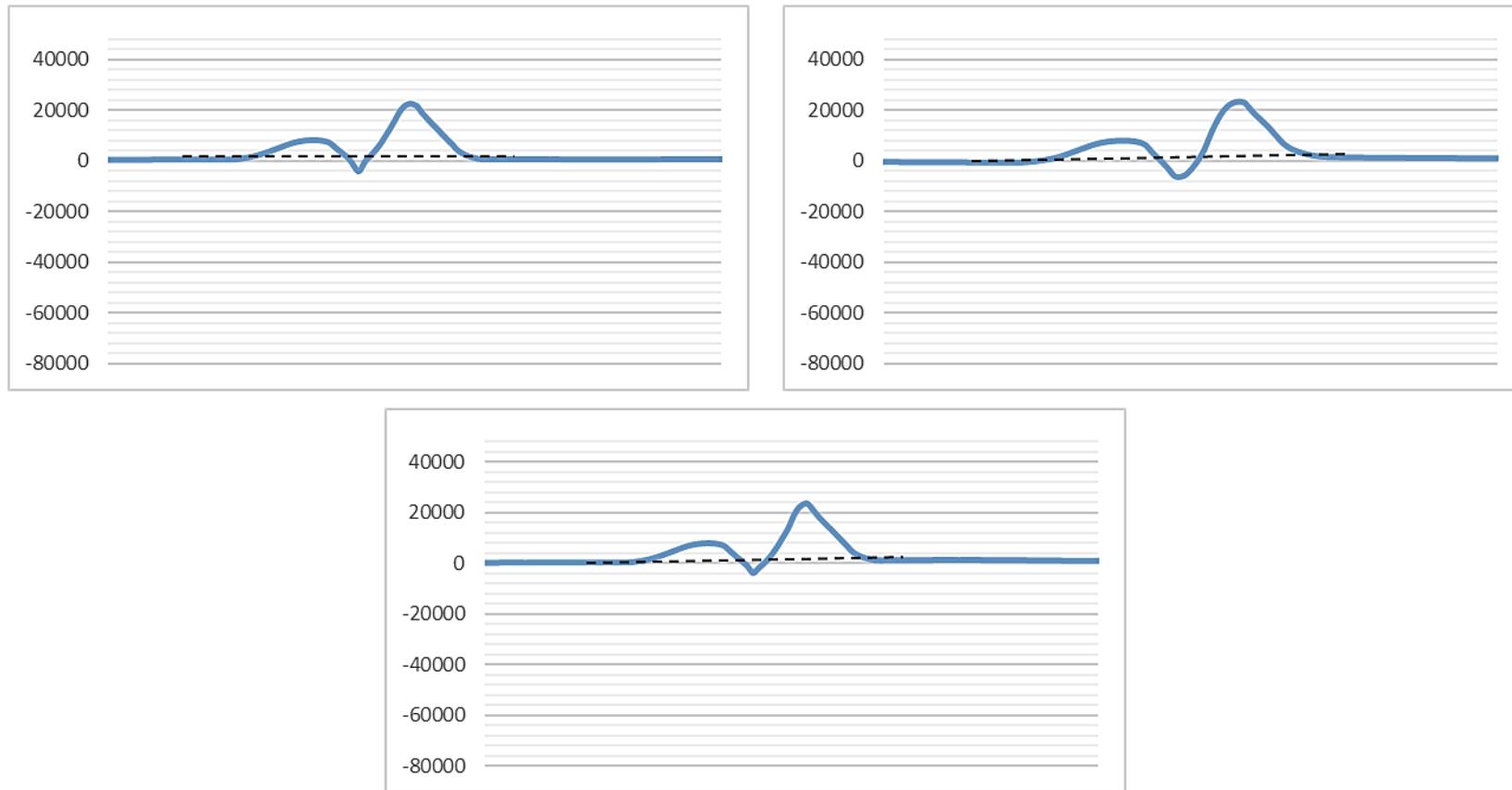


Figura 106 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU2 numa placa de PC, 20 dias após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO M

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU3 em PET, no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

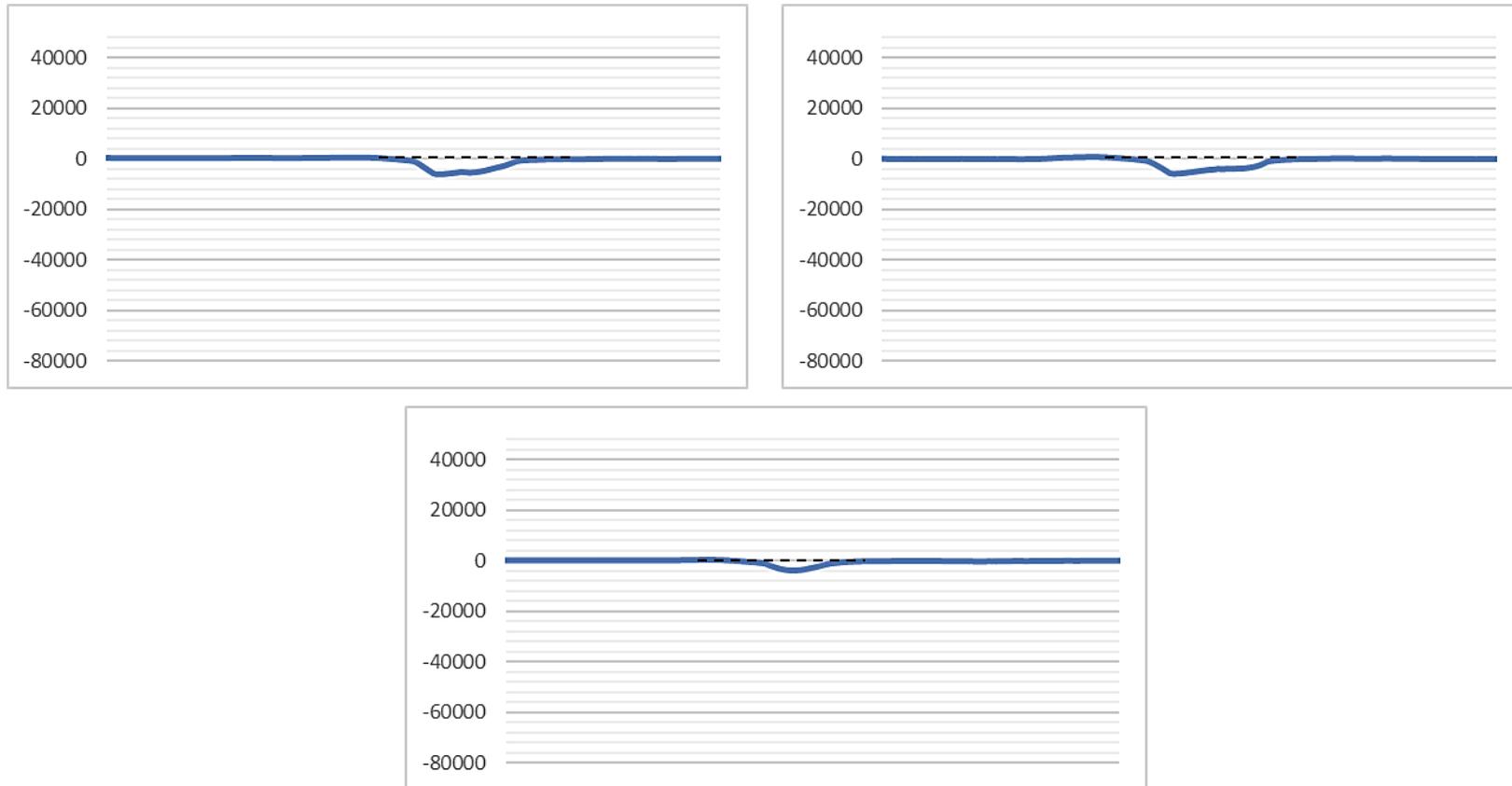


Figura 107 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU3 em PET, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

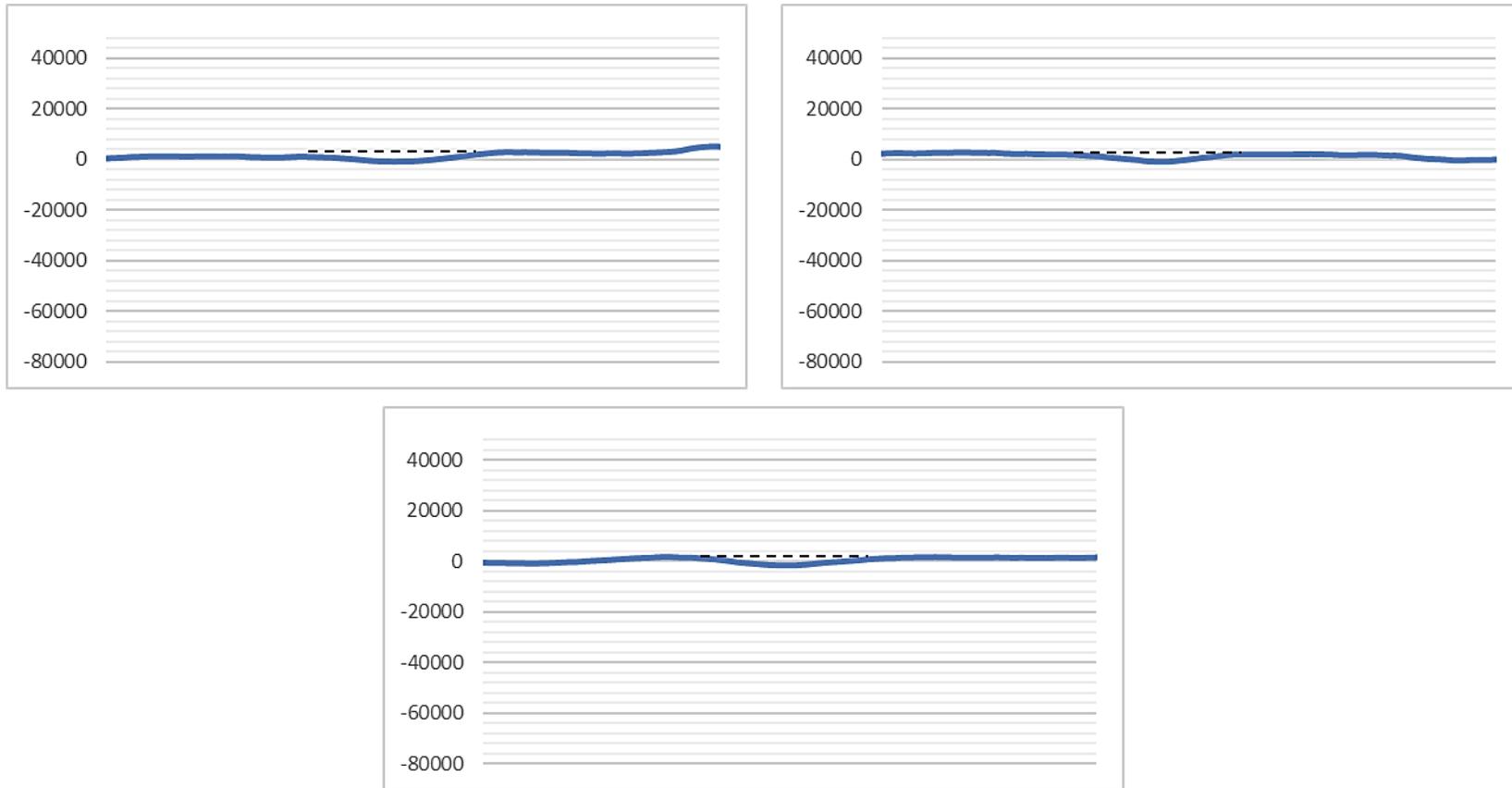


Figura 108 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU3 em PET, 1 dia após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO N

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU3 numa placa de PC, no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

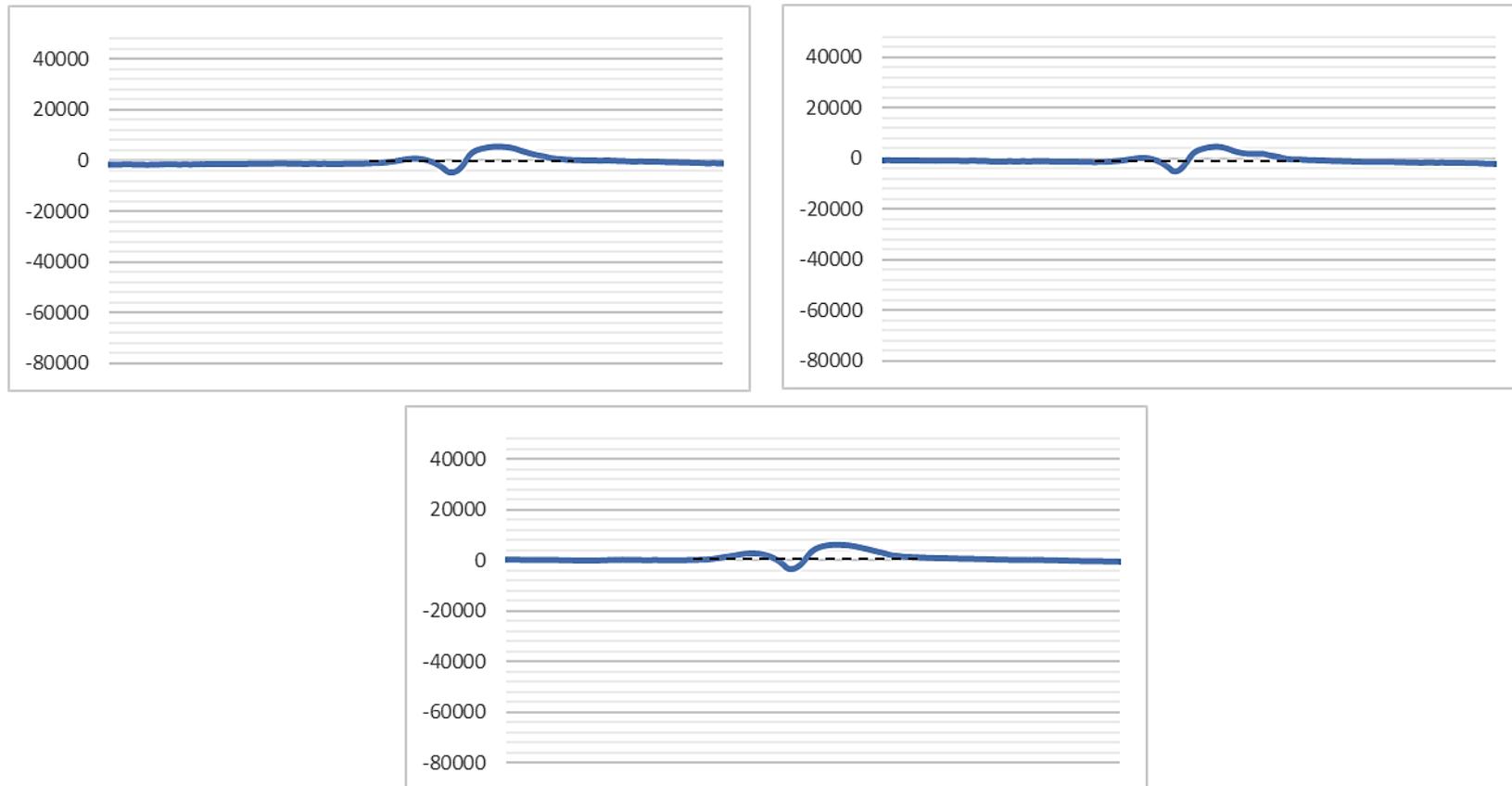


Figura 109 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro através da aplicação do PU3 em numa placa de PC, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

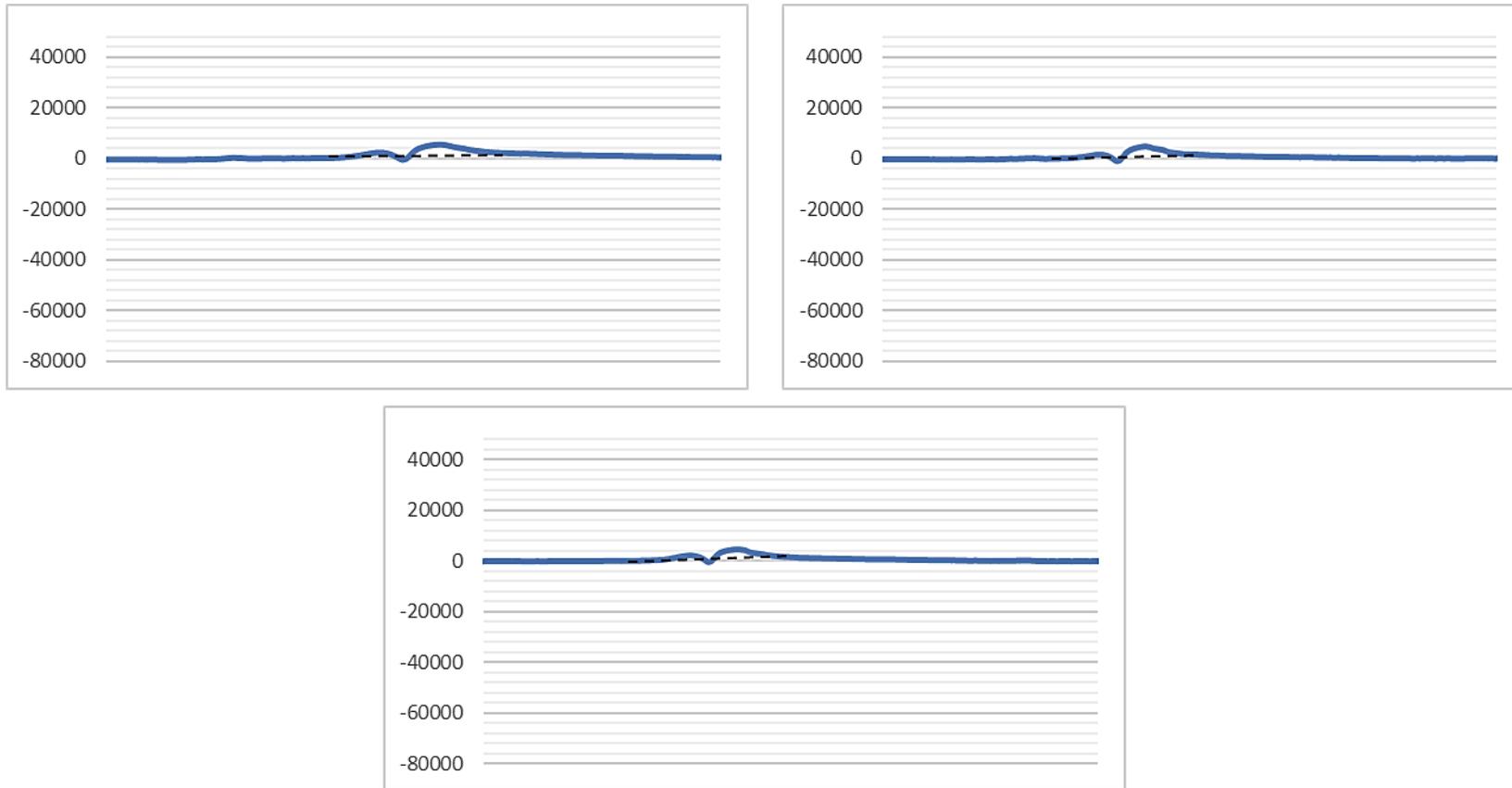


Figura 110 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no primeiro ensaio através da aplicação do PU3 numa placa de PC, 1 dia após estímulo térmico, para os três locais selecionados do corte.

ANEXO O

Neste anexo encontra-se representado o processo de regeneração do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU3 numa caixa de Petri, no dia 0 (antes do estímulo térmico) e 1 dia após, através dos perfis obtidos na análise por perfilometria para os três locais selecionados do corte.

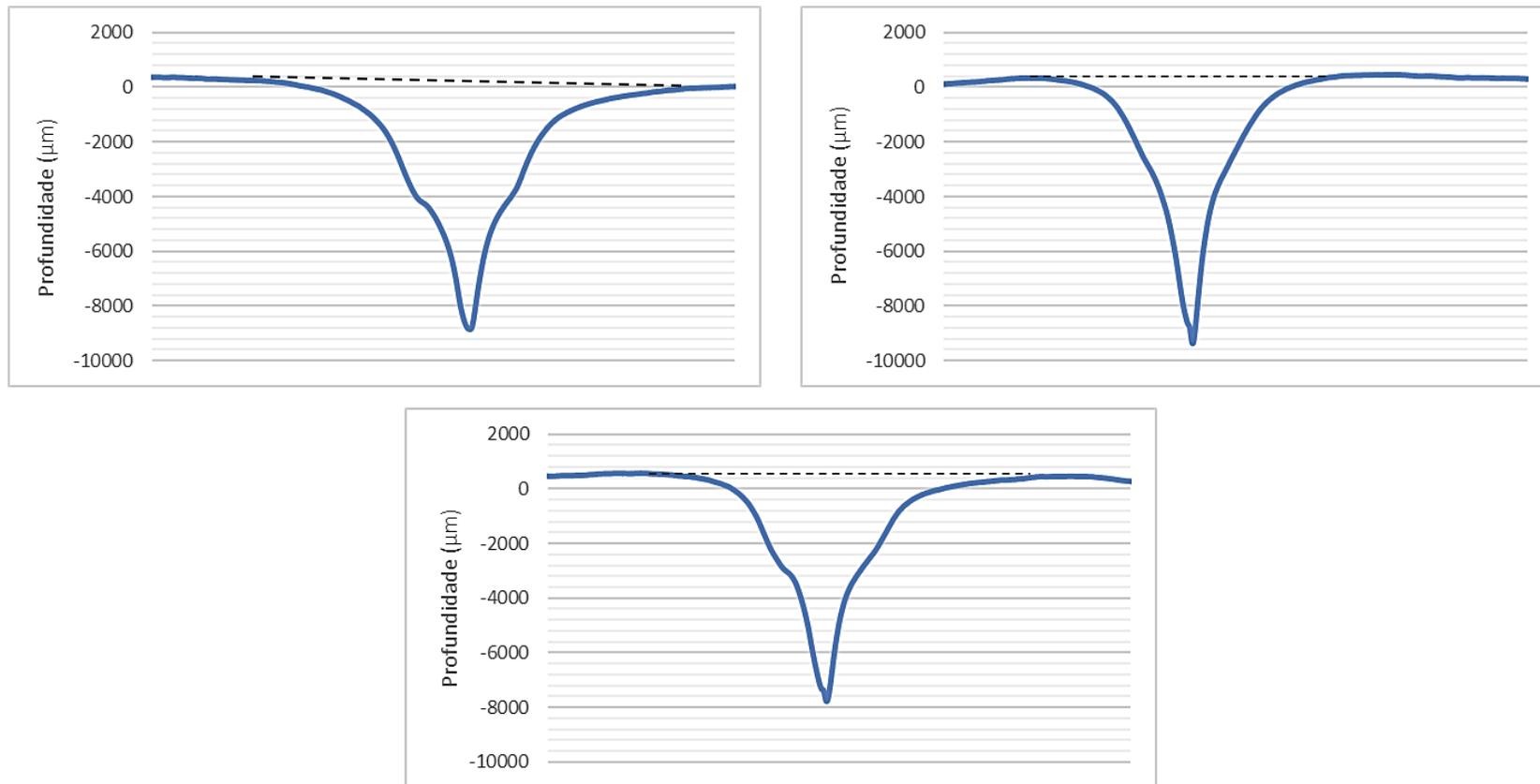


Figura 111 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU3 numa caixa de Petri, aos 0 dias (antes do estímulo térmico), para os três locais selecionados do corte.

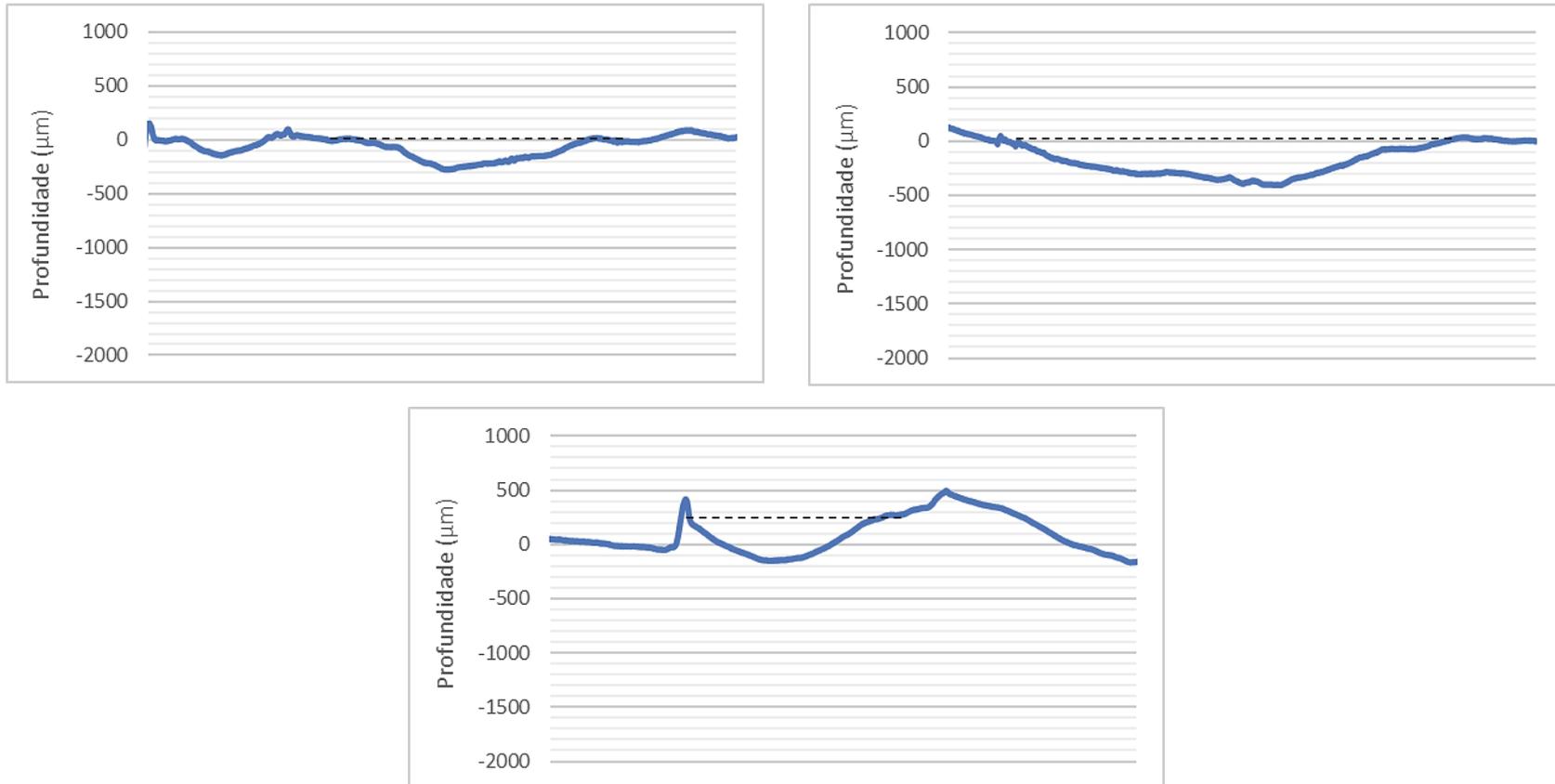


Figura 112 – Perfis obtidos, através do software *Alphastep Development Series*, na análise do corte efetuado no filme de PU, obtido no segundo ensaio através da aplicação do PU3 numa caixa de Petri, 1 dia após estímulo térmico, para os três locais seleccionados do corte.