

1 2 9 0



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Ana Sofia Freitas da Silva

MELHORIA DAS SUSPENSÕES UTILIZADAS EM
FORMULAÇÕES DE ACRILONITRILO BUTADIENO

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia Química, na Área de especialização de Processo, Ambiente e Energia orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Professora Doutora Ana Clotilde Amaral Loureiro da Fonseca e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Julho de 2022

MELHORIA DAS SUSPENSÕES UTILIZADAS EM FORMULAÇÕES DE ACRILONITRILO BUTADIENO

Ana Sofia Freitas da Silva

Dissertação no âmbito do Mestrado em Engenharia Química no ramo Processo, Ambiente e Energia, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Professora Doutora Ana Clotilde Amaral Loureiro da Fonseca e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Esta dissertação resultou de um estágio curricular realizado na Ansell Portugal. A autora agradece à Engenheira Catarina Leão Saldanha Rios Peralta que supervisionou o estágio e à Ansell Portugal o apoio prestado e todos os meios disponibilizados para a sua realização.

Ansell



“O que faz andar a estrada é o sonho.”

Mia Couto

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação representa o culminar da minha jornada a nível académico, que tanto me enriqueceu e me fez crescer a nível pessoal e profissional. Este caminho não poderia ter sido possível sem a ajuda de várias pessoas e entidades, às quais tenho de agradecer e manifestar a minha sincera gratidão por todo o apoio dedicado.

Em primeiro lugar às minhas orientadoras, Professora Doutora Luísa Durães e à Professora Doutora Ana Clotilde Fonseca, que aceitaram embarcar neste desafio comigo. Agradeço por toda a disponibilidade prestada, conhecimento transmitido, auxílio e dedicação ao longo de todo este projeto.

Um agradecimento especial à Engenheira Catarina Peralta, minha supervisora na Ansell, pela oportunidade de estágio, por todo o conhecimento transmitido que jamais esquecerei, apoio incondicional e especialmente pela integração, dedicação e amizade demonstrada ao longo de todo este projeto. Aos restantes funcionários dos diferentes departamentos da Ansell, que sempre se demonstraram prontos para me auxiliarem inúmeras vezes em tudo o que podiam, em especial à Mariana pela sabedoria, palavras de incentivo, carinho e amizade transmitidas em todas as viagens para Vila Nova de Poiares ao longo destes meses. Ao Sr. Teixeira, Luís, Eduardo e Bernardo, por toda a simpatia e auxílio em todos os instantes.

A todas as outras pessoas que fazem parte do Departamento de Engenharia Química e que me ajudaram na realização desta dissertação especialmente à Mestre Solange Magalhães por todo o auxílio, boa disposição e partilha de conhecimentos, ao João pelo auxílio na utilização da ponteira de ultrassons e à Giulia pela ajuda com o DLS.

Aos meus pais e irmãos, sem eles esta caminhada não seria possível. Por todo o apoio transmitido, pela dedicação, por sempre acreditarem em mim, por me apoiarem nos meus sonhos e pela compreensão que tiveram nos momentos em que não pude estar presente ao longo de todo este percurso académico.

Ao Diogo por estar sempre presente, por todo o carinho, compreensão e amizade principalmente nos momentos mais complicados. Aos meus amigos de Coimbra, que acompanharam a minha jornada sempre ao meu lado, que me fizeram sentir em casa e que nunca deixaram de me apoiar. Aos meus amigos de Guimarães, que apesar de longe estiveram sempre perto, pelo apoio incondicional, amizade, palavras de carinho e pela compreensão em todos os momentos importantes que estive ausente.

A todos o meu sincero obrigada!

RESUMO

A presente dissertação insere-se num objetivo de melhoria continua dos processos implementados pela Ansell Portugal. Esta entidade é líder global de equipamentos de proteção para as mãos e braços, produz e desenvolve os têxteis (*liners*) e as suspensões químicas utilizadas para o revestimento das luvas.

Em particular, neste projeto pretende-se estudar formas de incrementar a estabilidade de suspensões utilizadas em formulações de acrilonitrilo butadieno. Para que o produto final possua o desempenho e as características desejadas e haja uma diminuição dos defeitos das luvas e dos resíduos do processo de fabrico.

O estudo dividiu-se em 3 partes seguindo a abordagem do ciclo DMAIC¹. Iniciou-se pela etapa de definição, identificando os principais problemas a ser abordado: Corpos de compostos nas luvas; Resíduos das formulações nos tanques de produção; Impossibilidade da reutilização das formulações armazenadas devido à formação de aglomerados; Heterogeneidade e aglomerados nas suspensões produzidas atualmente na Ansell (CPaste, ZnO e TiO₂).

A nível quantitativo estes problemas apresentam um custo para a Ansell. Assim, a Ansell gasta por ano, em desperdício de formulações e em luvas defeituosas, um total de 75512.58 €.

A etapa de análise iniciou-se com a caracterização dos resíduos das formulações NITPUG e F0153 resultantes dos IBC's, nomeadamente análise elementar, análise térmica e SEM². Destes métodos conclui-se que a F0153 produz uma grande quantidade de resíduos inorgânicos, especificamente TiO₂. Já a NITPUG apresentou uma maior quantidade de resíduos orgânicos, mais concretamente o polímero de acrilonitrilo butadieno, o que era esperado devido a elevada percentagem deste composto nas formulações.

De seguida, foi executada a caracterização dos pós utilizados para a produção das suspensões de TiO₂, ZnO, ultra acelerador e agente de suspensão, tendo sido realizado o teste da molhabilidade. O único pó com comportamento hidrofóbico foi o ultra acelerador, utilizado em reduzida quantidade, logo o problema da destabilização não está relacionado com a hidrofobicidade. Foi também realizada uma análise de SEM onde se verificou que os pós de TiO₂ e ZnO possuem tamanho de partículas idênticos aos do resíduo da formulação F0153.

¹ Metodologia constituída por cinco etapas – Definir, Medir, Analisar, Implementar e Controlar – que permitem simplificar a resolução de problemas.

² Microscopia eletrónica de varrimento.

Posteriormente, passou-se ao estudo das suspensões, onde, recorrendo a análises da sedimentação, potencial zeta e do tamanho de partículas, estudou-se a estabilidade das suspensões utilizadas internamente na Ansell (CPaste, ZnO, TiO₂, S e acelerador). Os resultados demonstraram que as suspensões de CPaste, ZnO e TiO₂ têm tendência a criar sedimentos por separação de fases e aparecimento de aglomerados. O que vai de encontro com os resultados do potencial zeta e do tamanho de partículas uma vez que a estabilidade para todas as suspensões diminui ao longo do tempo, já o tamanho das partículas aumentou. O enxofre destacou-se pelo elevado tamanho de partículas.

Consequentemente, testaram-se vários métodos para a melhoria da estabilidade das suspensões produzidas na Ansell, nomeadamente a utilização de surfactantes, polietilenoglicol (PEG 3000 e PEG 600), ponteira de ultrassons, 15%/50% de adição/remoção de agente de suspensão e suspensões de um fornecedor alternativo. As suspensões que revelaram maior estabilidade, foram as com adição de 50% de agente de suspensão e as do fornecedor alternativo. Todos os outros estudos realizados não se demonstraram vantajosos. Assim, recorreu-se à incorporação destas nas formulações que possuíam um maior número de problemas na Ansell, sendo estas a NITPUG, F0153, F4740X e F0119L. Para ambas as opções, no geral, as formulações apresentaram uma estabilidade superior às atualmente fabricadas.

Realizaram-se testes de abrasão a artigos obtidos pelas quatro formulações em estudo. Os resultados para as formulações com + 50% de agente de suspensão demonstraram-se bastante negativos, pois os níveis de resistência à abrasão foram, no geral, piores do que a produção. Por outro lado, os resultados das resistências à abrasão para as luvas com suspensões do fornecedor alternativo foram no geral superiores ou iguais aos da produção.

Apesar da análise económica para a substituição das suspensões internas pelas suspensões do fornecedor alternativo e pelas com mais 50% de agente de suspensão ter apresentado resultados viáveis, os resultados das abrasões não se demonstraram suficientemente bons para passar para a etapa de implementação a nível industrial.

Este projeto demonstrou-se exigente e complexo, uma vez que estão presentes vários compostos químicos e fases, especialmente nas formulações, que podem interferir entre si e com os compostos em estudo. Existe então a necessidade de prosseguir e aprofundar este projeto, de modo a alcançar um maior grau de melhoria da estabilidade das suspensões e formulações utilizadas para o revestimento de luvas na Ansell. De modo a conseguir-se chegar a uma solução viável economicamente e implementável à escala industrial.

Palavras-chaves: Suspensões; estabilidade; potencial zeta; emulsões poliméricas.

ABSTRACT

This MSc Thesis has the objective of continuous improvement of the processes implemented at Ansell Portugal. This company is a global leader in protective equipment for hands and arms, focusing on the development and production of the textile (liners) and chemical suspensions for the coating of gloves.

In particular, this project intends to study the improvement of suspension based on acrylonitrile butadiene. The aim is that the final product has the correct performance and properties, to reduce the defects of the gloves and the waste generated by the formulation.

This study is divided in three parts according to the approach of the DMAIC³ cycle. The first stage of this project was the definition, which consists in the identification of the main problems to be addressed: Compost corps on the gloves; Formulations waste resulting after the production tanks; Impossibility of reusing stored formulations due to the formation of agglomerates; Heterogeneity and agglomerates in suspensions currently produced at Ansell (CPaste, ZnO and TiO₂).

On a quantitative level, these problems represent a massive economic cost for Ansell. The company spends per year on wasted formulations and defective gloves a total of € 75512.58.

The analyses stage begins with the study of waste characterization of the formulations NITPUG and F0153 that results from the IBC's. To that purpose, elemental analysis, thermal analysis, and SEM⁴ were employed. It was concluded that F0153 produce a big quantity of inorganic wastes, specifically TiO₂. On the other hand, NITPUG resulted in a bigger quantity of organic wastes, essentially the carboxylated acrylonitrile butadiene polymer, which was expected due to the high percentage of this component in the formulations.

Then, the powders (TiO₂, ZnO, ultra-accelerator and suspension agent) used to produce the suspensions (TiO₂, ZnO, ultra-accelerator and suspension agent) were characterized. To that purpose, the wettability test was performed. The only powder with hydrophobic behavior is the ultra-accelerated, used in small amounts, and thus the problem of destabilization is not related whit hydrophobicity. It was also performed an analysis through SEM, where it was verified that TiO₂ and ZnO powders have identical sizes to the residue of the F0153 formulation.

³ Methodology consisting of five steps - Define, Measure, Analyze, Implement and Control - which simplify problem solving.

⁴ Scanning electron microscopy.

Subsequently, through the analysis of sedimentation, zeta potential and particle size, the suspensions stability used internally at Ansell (CPaste, ZnO, TiO₂, S and accelerated) was thoroughly studied. The results demonstrate that the suspensions of CPaste, ZnO and TiO₂ tend to create sediments by phase separation and the appearance of agglomerates. This is further verified by the results of the zeta potential and the particle size, since the stability for all suspensions decreases over time, whereas the particle size increases. Moreover, sulfur stood out for its high particle size.

Consequently, several methods were performed to improve the stability of suspensions produced at Ansell, namely the use of surfactants, polyethylene glycol (PEG 3000 and PEG 600), ultrasound tip, 15%/50% addition/removal of the suspension agent and suspensions from an alternative supplier. The suspensions that showed greater stability were those with the addition of 50% of the suspension agent and those from the alternative supplier. All the other studies carried out do not prove advantageous. Thus, we resorted to the incorporation of these in the formulations that had a greater number of problems at Ansell, these being NITPUG, F0153, F4740X and F0119L. For both options, overall, the formulations showed superior stability to those currently manufactured at Ansell.

Furthermore, abrasion tests on articles obtained by the four formulations under study were also executed. The results for the formulations with + 50% of the suspension agent proved to be quite negative, as the abrasion resistance levels were, in general, worse than the production. On the other hand, the results of abrasion resistance for the gloves with suspensions from the alternative supplier were generally higher or equal to those obtained from the production.

Although the economic analysis for the replacement of internal suspensions for alternative supplier suspensions and for the suspension with more 50% of suspension agent showed viable results, the abrasion results did not prove to be good enough to move on to the implementation stage at an industrial level.

This project proved to be demanding and complex, since several chemical compounds and phases are present, especially in the formulations, which can interfere with each other and with the compounds under study. There is therefore a need to continue and deepen this project, to achieve a greater degree of improvement in the stability of the suspensions and formulations used for the coating of gloves at Ansell and thus achieve an economically viable solution that can be implemented on an industrial scale.

Keywords: Suspensions; stability; zeta potential; polymeric emulsions.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
ÍNDICE.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
NOMENCLATURA.....	xv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação do projeto	2
1.2 Objetivos do trabalho de dissertação	3
1.3 Estrutura da dissertação	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1 Apresentação do <i>Layout</i> da empresa	5
2.2 Processo de revestimento das luvas	5
2.2.1 Preparação das suspensões	7
2.2.2 Preparação da formulação	9
2.2.3 Processo de revestimento da luva.....	10
2.3 Suspensões e formulações para revestimento das luvas: caracterização e desafios associados	12
2.4 Estado da Arte.....	16
2.5 Estratégias de resolução do problema.....	20
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 Constituintes e processos utilizados para a preparação do revestimento da luva.....	23
3.1.1 Suspensões.....	23
3.1.2 Formulações	24
3.1.3 Processo de Dipping a nível laboratorial.....	25
3.2 Otimização da estabilidade das suspensões	26
3.2.1 Adição de surfactantes.....	26

3.2.2	Acréscimo/decréscimo de agente de suspensão	27
3.3	Técnicas de caracterização das suspensões e formulações	27
3.3.1	Difração a laser para avaliação do tamanho das partículas.....	29
3.3.2	Avaliação do Potencial Zeta	29
3.3.3	Microscopia eletrónica de varrimento.....	30
3.3.4	Análise elementar.....	31
3.3.5	Análise Térmica	31
3.3.6	Técnica da molhabilidade	32
3.3.7	Testes de abrasão	32
3.4	Ponteira de ultrassons	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1	Caracterização dos resíduos das formulações NITPUG e F0153.....	35
4.1.1	Análise Elementar	35
4.1.2	Análise Térmica	36
4.1.3	Microscopia eletrónica de varrimento.....	37
4.2	Caracterização dos pós utilizados nas suspensões	38
4.2.1	Molhabilidade	39
4.2.2	Microscopia eletrónica de varrimento.....	39
4.3	Caracterização das suspensões	41
4.3.1	Análise do tempo de armazenamento das suspensões	41
4.3.2	Potencial Zeta e tamanho de partículas das suspensões internas e do fornecedor alternativo	42
4.4	Otimização da estabilidade das suspensões produzidas internamente na Ansell utilizando ponteira de ultrassons e surfactantes.	47
4.5	Efeito do aumento ou redução da percentagem mássica de agente de suspensão na estabilidade das suspensões.....	49
4.6	Análise do desempenho das formulações.....	52
4.6.1	Estudo da F0153 com suspensões juntas e da F4740X com suspensões à parte	52

4.6.2	Estudo da estabilidade das formulações preparadas com as suspensões do FA e com as suspensões internas da Ansell com aumento de 50% em massa de agente de suspensão.....	54
4.7	Análise da resistência à abrasão das luvas com as formulações contendo as suspensões do FA e as suspensões com mais 50% de agente de suspensão.....	56
4.8	Análise Económica	58
4.8.1	Sedimentação das formulações e incidência de COC	58
4.8.2	Suspensões do fornecedor alternativo vs internas	60
4.8.3	Suspensões internas vs com +50% de agente de suspensão	62
4.9	Proposta de implementação das suspensões do fornecedor alternativo.....	63
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	ANEXOS	75
Anexo I	Indicação detalhada das formulações e artigos produzidos em cada LP.....	76
Anexo II	Esquematização das etapas do processo de cada LP.....	80
Anexo III	Carta de Projeto	82
Anexo IV	Propriedade químicas do PEG 600 e PEG 3000.....	83
Anexo V	Resultados da análise térmica: curvas TGA e DSC	84
Anexo VI	Resultados do teste de abrasão	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Segmento de negócio da Ansell (Ansell, 2022a).....	1
Figura 2.1 - Layout da Ansell.....	5
Figura 2.2 - Diagrama de processo para o revestimento da luva.....	6
Figura 2.3 - Composição das suspensões de TiO ₂ , ZnO e CPaste preparadas pela Ansell.	8
Figura 2.4 - Misturador da Ansell.	8
Figura 2.5 - Moinho de esferas da Ansell.....	8
Figura 2.6 - Reação química de formação do XNBR.....	10
Figura 2.7 - Etapas da Linha de Produção 7.....	10
Figura 2.8 - Tipos de revestimentos do <i>liner</i> (Ansell, 2022d; Ansell, 2022e; Ansell, 2022f).	11
Figura 2.9 - Artigo Hyflex 11931 (Ansell, 2022g).....	11
Figura 2.10 - Sedimentação de resíduos resultantes do remanescente da produção: (A) Fundo dos tanques da produção; (B) Fundo dos IBC's.....	12
Figura 2.11 - Luva com defeito de COC.	12
Figura 2.12 - Suspensões internas.	13
Figura 2.13 - Efeito de diferentes quantidades de surfactante nas partículas: (A) Surfactante em excesso; (B) Surfactante insuficiente; (C) Surfactante ótimo (Adaptado de Promdej <i>et al.</i> , 2008).....	15
Figura 2.14 - Modelo da dupla camada elétrica numa partícula rodeada de líquido (Adaptado de Springer, 2016).	15
Figura 2.15 - Diagrama de Espinha de Peixe.	22
Figura 3.1 - Agitador mecânico (Heidolph, 2022a).....	23
Figura 3.2 - Haste radial (Heidolph, 2022b).....	23
Figura 3.3 - Haste quadrada (Heidolph, 2022c).	24
Figura 3.4 - Medidor de pH (Endress+Hauser, 2022a; Endress+Hauser, 2022b).....	24
Figura 3.5 - Viscosímetro (Brookfield, 2022).	24
Figura 3.6 - Esquema do processo de aplicação da F0153, para produção dos artigos N1500 e N3500.	25
Figura 3.7 - Esquema do processo de aplicação da NITPUG, para produção dos artigos P1100 e P5000.	26
Figura 3.8 - Esquema do processo de aplicação da F0119L, para produção dos artigos QY058 e QB058.....	26
Figura 3.9 - Esquema do processo de aplicação da F4740 X, para produção dos artigos D47400, QB058, PB050 e PB070.	26

Figura 3.10 - <i>Mastersizer da Malvern Instruments (Modi Laboratory, 2021)</i>	29
Figura 3.11 - <i>ZetaSizer Nano Series-Nano ZS da Malvern Instruments</i>	30
Figura 3.12 - Microscópio eletrônico de varrimento (IPN, 2022).	31
Figura 3.13 - Equipamento Martindale para teste de abrasão.	32
Figura 3.14 - Ponteira de ultrassons.	33
Figura 4.1 - Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) dos resíduos das formulações: a) F0153, ampliação = 10.00 K X; b) NITPUG, ampliação = 10.00 K X; c) F0153, ampliação = 20.00 K X; d) NITPUG, ampliação = 324 X e 3.19 K X.	37
Figura 4.2 - Análise química dos resíduos das formulações: a) F0153; b) NITPUG.	38
Figura 4.3 - Técnica da molhabilidade aplicada aos pós.	39
Figura 4.4 - SEM: a) TiO ₂ , ampliação 30.00 K X; b) ZnO, ampliação 30.00 K X; c) ultra acelerador, ampliação 2.00 K X; d) agente de suspensão, ampliação 100 X.	40
Figura 4.5 - Aspeto das suspensões produzidas internamente na SM da Ansell vs FA, após 3 dias de repouso: a) ZnO; b) TiO ₂ ; c) S; d) Acelerador.	42
Figura 4.6 - Potencial Zeta das suspensões preparadas na SM para o t=2 e FA: TiO ₂ , ZnO, S e acelerador.	43
Figura 4.7 - Distribuição do tamanho das partículas das suspensões preparadas na SM para o t=2 e FA: a) TiO ₂ ; b) ZnO; c) S; d) Acelerador.	43
Figura 4.8 - Potencial Zeta das suspensões preparadas na sala de mistura (CPaste, ZnO e TiO ₂), para diferentes tempos.	45
Figura 4.9 - Potencial Zeta das suspensões preparadas no laboratório (CPaste, ZnO e TiO ₂), para diferentes tempos.	45
Figura 4.10 - Distribuição do tamanho de partículas para suspensões do laboratório: a) CPaste; b) TiO ₂ ; c) ZnO.	46
Figura 4.11 - Distribuição do tamanho de partículas para suspensões da SM: a) CPaste; b) TiO ₂ ; c) ZnO.	46
Figura 4.12 - Potencial Zeta das suspensões internas, após aplicação de ultrassons, após adição de PEG3000 e após adição de PEG600: a) CPaste; b) TiO ₂ ; c) ZnO.	49
Figura 4.13 - Potencial Zeta em função da suspensão normal e com +/- 15% do Agente de Suspensão: a) CPaste; b) TiO ₂ ; c) ZnO.	50
Figura 4.14 - Potencial Zeta em função da suspensão normal, FA e com +/- 50% do Agente de Suspensão. a) CPaste; b) TiO ₂ ; c) ZnO.	51
Figura 4.15 - Potencial zeta para as F0153 normal e com suspensões juntas em função do tempo de armazenamento.	53

Figura 4.16 - Potencial zeta para as F4740X normal e com suspensões separadas em função do tempo de armazenamento.	53
Figura 4.17 - Potencial Zeta das formulações, normais, FA e com +50% do Agente de Suspensão em função do tempo de armazenamento: a) F0153; b) F4740X; c) NITPUG; d) F0119L.	54
Figura 4.18 - Resíduos resultantes das formulações laboratoriais: a) NITPUG FA; b) F4740X +50% do agente de suspensão; c) F0119L normal.	56
Figura 4.19 - Sedimentado dos tanques de produção, em kg, no ano de 2020.....	59
Figura 4.20 - Artigos com maior número de COC para o ano de 2021.	60
Figura 4.21 - Prossupostos para a redução do COC, sedimentados dos tanques e resíduos das formulações com a utilização das suspensões do FA.	62
Figura I.1 - Áreas de produção da fábrica com respectivas linhas de produção e formulações.	76
Figura I.2 - Formulações e respectivos artigos da LP 1.	77
Figura I.3 - Formulações e respectivos artigos da LP 2.	77
Figura I.4 - Formulações e respectivos artigos da LP 4.	78
Figura I.5 - Formulações e respectivos artigos da LP 8.	78
Figura I.6 - Formulações e respectivos artigos da LP 7.	79
Figura II.1 - Etapas de operação da LP 1.	80
Figura II.2 - Etapas de operação da LP 2.	80
Figura II.3 - Etapas de operação da LP4	80
Figura II.4 - Etapas de operação da LP 8.	81
Figura III.1 - Carta de Projeto.	82
Figura V.1 - Curvas da TGA para a F0153.	84
Figura V.2 - Curvas da TGA para a NITPUG.....	85
Figura V.3 - Curvas da DSC para a NITPUG.	86
Figura VI.1 - Resultado do teste de abrasão: a) F4740X, artigo QB058; b) F4740X, artigo D47400; c) F4740X, artigo PB050; d) F4740X, artigo PB070; e) F0119L, artigo QY058.....	87
Figura VI.2 - Resultado do teste de abrasão: a) F0153X, artigo N3500; b) F0153, artigo N1500; c) NITPUG, artigo P5000; d) NITPUG, artigo P1100..	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Componentes das formulações de revestimento e respectivas funções.	9
Tabela 2.2 - Grau de estabilidade das suspensões em função do potencial zeta (Adaptado de Hartmann <i>et al.</i> , 2014).....	16
Tabela 2.3 - Artigos científicos que estudam a melhoria da estabilidade de formulações de elastómeros.	17
Tabela 3.1 - Principais diferenças entre o Látex A e B.	24
Tabela 3.2 - Suspensões que constituem as formulações em estudo (F0153, F4740X, NITPUG e F0119L).	25
Tabela 3.3 - Técnicas de caracterização utilizadas ao longo do projeto.	28
Tabela 3.4 - Níveis de abrasão.....	33
Tabela 4.1 - Resultados da Análise Elementar para as formulações NITPUG e F0153.	35
Tabela 4.2 - Resultados da TGA para os resíduos depositados quando da utilização da formulação F0153 e NITPUG.	36
Tabela 4.3 - Dimensões das partículas dos pós de TiO ₂ , ZnO, ultra acelerador e agente de suspensão, obtidas através da análise de SEM.	41
Tabela 4.4 - Tempos de consumo das suspensões de CPaste, ZnO e TiO ₂	41
Tabela 4.5 - Grau de estabilidade das suspensões internas e do FA.	44
Tabela 4.6 - Resíduos das formulações com suspensões normais, FA e +50% de agente de suspensão, a nível laboratorial.....	55
Tabela 4.7 - Resultados dos testes de abrasão para cada artigo.	57
Tabela 4.8 - Custo por kg das suspensões atuais da Ansell vs as do FA.....	61
Tabela 4.9 - Percentagem de melhoria para o tempo de trabalho dos operadores, estabilidade das suspensões e perigo de exposição a substâncias químicas.	64
Tabela IV.1 - Propriedade químicas do PEG 600 e do PEG 3000 (Merck, 2022b; Merck, 2022c).	83

NOMENCLATURA

EPI – Equipamento de Proteção Individual

COC – Corpos de Compostos

CPaste – *Curing paste*

XNBR – Acrilonitrilo Butadieno Carboxilado (*Carboxylated Nitrile Rubber*)

LP – Linha de Produção

T_g – Temperatura de transição vítrea

Δ_{cp} – Capacidade térmica

ζ – Potencial Zeta

NR – Borracha Natural (*Natural Rubber*)

PEG – Polietilenoglicol

TGA – Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis/analyser*)

DTG – Derivada termogravimétrica (*Derivative Thermogravimetry*)

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento (*Differential scanning calorimetry/calorimeter*)

SEM – Microscopia eletrônica de varrimento (*scanning electron microscopy*)

IPN – Instituto Pedro Nunes

DLS – Dispersão de luz dinâmica (*Dynamic Light Scattering*)

DRX – Difração Raio X

LDS – Difração a laser (*Laser Diffraction Spectrometr*)

t – Tempo

FA – Fornecedor Alternativo

SM – Sala de Mistura

IBC – Contentor de capacidade intermédia (*Intermediate Bulk Container*)

CMC – Concentração micelar crítica (*Critical micelle concentration*)

ELS – Espalhamento de luz eltroforético

R&D – *Research and development*

HLB – Balanço Lipofílico-Hidrofílico

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho de dissertação do Mestrado em Engenharia Química foi realizado na empresa Ansell Portugal, assim como no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

A empresa Ansell Portugal - Industrial Gloves, Sociedade Unipessoal, Lda. faz parte do grupo multinacional Ansell Limited. O principal objetivo da Ansell é o desenvolvimento e produção de equipamentos de proteção individual (EPI), de forma a fornecer soluções de proteção mais avançadas para todas as pessoas, tanto em casa como na sua atividade laboral, evitando assim potenciais riscos. Há quatro segmentos de produtos que Ansell Limited produz, representados na Figura 1.1.



Proteção industrial de mãos e braços

Proteção contra produtos químicos e líquidos;
Luvas e manguitos; Luvas descartáveis.



Proteção do corpo

Gases e vapores; Vaporizações e salpicos de líquidos; Ventilada com fornecimento de ar; Retardador de chamas químico; Mergulho.



Cuidados de saúde

Luvas cirúrgicas; Luvas de exame;
Dispositivos de segurança; Proteção facial.



Ciências da vida

Luvas; Vestuário de proteção; Óculos de proteção;
Sistemas de barreira para acesso restrito e luvas para câmaras de isolamento; Máscaras faciais; Acessórios.

Figura 1.1 - Segmento de negócio da Ansell (Ansell, 2022a).

A Ansell Limited foi fundada no ano de 1905 por Eric Norman Ansell, na Austrália. Atualmente já conta com centenas de companhias espalhadas por 55 países estando estas

localizadas na Europa, América do Norte, América Latina/Caraíbas, Ásia Pacífico, Médio Oriente e África, com um total de 14000 colaboradores (Ansell, 2022b).

A Ansell Portugal localiza-se no distrito de Coimbra, mais concretamente em Vila Nova de Poiares. Fundada em 1998, a Ansell Portugal foca-se no fabrico de mangas de proteção, bem como de luvas têxteis, algumas das quais revestidas com polímero. Estes revestimentos são obtidos por aplicação de suspensões químicas que, após reticulação, têm como objetivo fornecer as propriedades pretendidas para a finalidade da luva, como por exemplo para luvas de trabalho, industriais, luvas para trabalhos com produtos químicos, entre outras. Atualmente, a Ansell Portugal possui 404 colaboradores espalhados pelas diversas áreas da empresa. O seu principal objetivo é “criar um mundo onde as pessoas possam desfrutar da proteção ideal contra o risco a que estão expostas” (Ansell, 2022c).

1.1 Motivação do projeto

As luvas têxteis necessitam de revestimentos consoante a aplicação final pretendida. Na Ansell existem diversos tipos de luvas com diferentes finalidades, como por exemplo proteção contra corte, proteção para produtos químicos e óleos e proteção contra choques elétricos. Este revestimento é realizado através do uso de formulações químicas com base em emulsões aquosas poliméricas, às quais se juntam aditivos inorgânicos em suspensão, sendo a sua estabilidade um dos grandes desafios para a Ansell. Estas formulações têm trazido alguns problemas que se refletem nas propriedades da luva final, como se descreverá de seguida.

Uma vez que para a preparação da formulação é necessária a mistura da emulsão com suspensões de partículas de diversas naturezas, o problema encontra-se aqui. Estas suspensões são importantes na medida em que auxiliam a vulcanização da luva e conseqüente a reticulação e reduzem assim a degradação do material. As suspensões utilizadas pela Ansell são bastante heterogêneas e sedimentam rapidamente, desestabilizando conseqüentemente a formulação global onde são adicionadas. A desestabilização das formulações faz com que as propriedades pretendidas para as luvas não se encontrem dentro das especificações nomeadamente as propriedades mecânicas, levando também ao aparecimento de defeitos na luva.

Para além disto, a desestabilização da formulação provoca aglomerados de resíduos nos tanques das Linhas de Produção (LP's), que impossibilitam a reutilização das formulações na sua totalidade, com conseqüente desperdício de matérias-primas, levam ainda ao aparecimento de “corpos de composto” (COC's), que correspondem aos defeitos nas luvas. A existência destes COC's inviabiliza a comercialização destas últimas, com conseqüente prejuízo para a Ansell. No ano de 2021, os artigos com uma grande percentagem de COC foram 5753 unidades,

o que corresponde a uma perda de cerca de 2465.99 €. Outro problema são os resíduos que são gerados na produção das luvas. Os tanques de produção para o ano de 2020 apresentaram como quantidade de resíduo 1855.4 kg o que corresponde a uma perda de 2938.64 €. Relativamente às formulações cerca de 4.5% das que estão pré-preparadas, não são utilizadas, acabando por ser descartadas, ou seja, são perdidos em média 70107.95€ todos os anos.

Assim, é fundamental encontrar uma forma de melhorar a estabilidade das suspensões e consequentemente das formulações, uma vez que uma formulação estável promove a homogeneidade do revestimento das luvas finais, contribuindo para a eliminação de desperdícios, melhoria da qualidade do produto final, aumento de lucro, entre outros.

1.2 Objetivos do trabalho de dissertação

Este trabalho apresenta como objetivo a melhoria da estabilidade das suspensões utilizadas em formulações de acrilonitrilo butadieno (aquosas) para o revestimento de luvas têxteis. Para alcançar esta finalidade é necessário que as suspensões se encontrem bem dispersas, uma vez que a heterogeneidade na distribuição dos componentes afeta as propriedades finais das luvas. Nesse sentido, é importante encontrar uma alternativa a estas suspensões ou um método para melhorar a estabilidade das mesmas.

Assim, e de modo a tentar resolver este problema, os objetivos deste projeto são os seguintes:

- Caracterização dos resíduos resultantes das formulações;
- Estudo e melhoria da estabilidade das seguintes suspensões utilizadas para a adição em formulações: óxido de zinco (ZnO), dióxido de titânio (TiO₂), *curing paste* (CPaste - mistura de pós de óxido de zinco, agente de suspensão, dióxido de titânio, água e suspensão de enxofre, preparada previamente para reduzir o número de pesagens na produção), enxofre (S), acelerador e o ultra acelerador;
- Comparação das suspensões internas da Ansell com as de um FA;
- Caracterização e melhoria da estabilidade das formulações;
- Caracterização das propriedades finais das luvas quando aplicadas soluções de melhoria da estabilidade das suspensões.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 Capítulos. No Capítulo 1, introdução, são apresentados a motivação e objetivo do trabalho.

No Capítulo 2 é feita uma apresentação sumária da empresa Ansell Portugal e explicadas as diferentes secções da empresa. O processo de fabrico das luvas é também descrito neste capítulo, e engloba os seguintes passos: preparação das suspensões, preparação das formulações e o revestimento das luvas. Neste capítulo são ainda apresentados os parâmetros mais importantes para a estabilidade e os desafios relativos às suspensões e às formulações utilizadas na Ansell Portugal. Por fim, é apresentado um estado da arte dos estudos encontrados nesta área de aplicação.

No Capítulo 3 são descritos os constituintes, nomeadamente das suspensões e formulações, e o processo utilizado para a preparação do revestimento das luvas. É também realizada uma abordagem resumida ao processo de *dipping* feito em laboratório. As técnicas para caracterização dos componentes das formulações e suspensão são também descritas neste capítulo, assim como os procedimentos utilizados para melhoria da estabilidade das suspensões.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados do trabalho e respetiva discussão. Este trabalho iniciou-se pela caracterização dos resíduos presentes nos IBC's - *Intermediate Bulk Containers*, resultantes das formulações. De seguida, realizou-se uma caracterização dos pós usados nas suspensões. Foi ainda analisado o desempenho das suspensões utilizando vários métodos diferentes, bem como das formulações e, posteriormente, das luvas. Por fim, foi feita uma análise económica à substituição das suspensões atualmente utilizadas pela Ansell por outras potencialmente mais estáveis.

Por último, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões retiradas deste projeto, bem como as perspetivas futuras para constituição do trabalho, indicando algumas tarefas que poderão ser realizadas neste âmbito.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Apresentação do *Layout* da empresa

Na Figura 2.1 está representado o *Layout* da produção da Ansell Portugal, onde é possível observar 4 secções distintas, nomeadamente:

- Zona Hycron (rodeada a vermelho): onde se encontram a LP 1 e LP 2, os laboratórios, R&D, secção de embalagem e escritórios;
- Zona de costura;
- Zona de tricotagem;
- Zona Hyflex (rodeada a verde): onde se encontram a LP 4, LP 7 e LP 8, embalagem e lavandaria.



Figura 2.1 - Layout da Ansell.

Como já foi referido, o suporte têxtil (*liner*) de algumas luvas é revestido por um filme de acrilonitrilo butadieno, numa etapa designada de *dipping* ou imersão. Assim, alguns dos *liners* são produzidos internamente, sendo outros comprados. Depois dos *liners* saírem da zona de tricotagem e costura, são encaminhados para as linhas de produção onde são revestidos. O presente trabalho terá foco nesta última etapa.

2.2 Processo de revestimento das luvas

Os processos de imersão de luvas na produção têm características diferentes, consoante o artigo que se queira produzir. Como já foi apresentado, a fábrica tem duas áreas para o processo de revestimento: Hyflex e Hycron.

Na primeira, usam-se *liners* de poliamida, Kevlar®, polietileno, entre outros, enquanto na segunda área se usam *liners*, de algodão ou algodão e poliéster.

Nos artigos da zona Hyflex, é necessário usar um pré-coagulante. O objetivo é que a coagulação do revestimento se dê de dentro (zona em que contacta com o *liner*) para fora (camada mais externa do revestimento), evitando que o *liner* absorva em demasia o revestimento, quando imerso, para evitar que o interior da luva fique repleta de formulação. Nos artigos da Hycron, o pré-coagulante não é necessário.

Na Figura 2.2 está representado um diagrama de processo para o revestimento da luva, desde o armazém de matérias-primas até ao produto final.

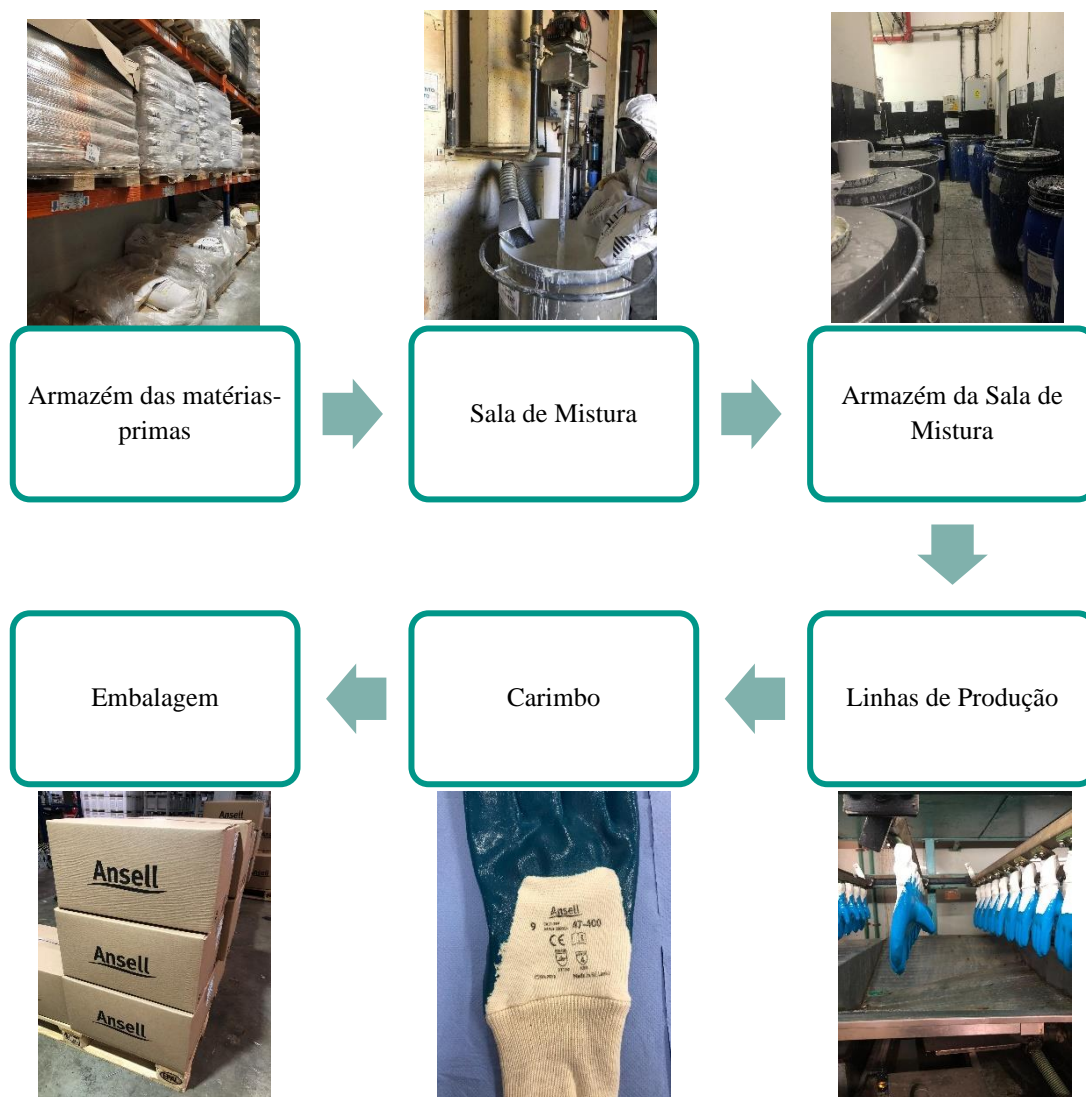


Figura 2.2 - Diagrama de processo para o revestimento da luva.

É no armazém das matérias-primas que se recolhem todos os materiais necessários para a preparação das formulações e que são transportadas para a Sala de Mistura. Estas matérias-primas podem ver as suas características alteradas por mudanças na humidade ou na

temperatura ambiente, parâmetros que não são controlados no armazém. A fabricação do revestimento da luva inicia-se na Sala de Mistura, onde é preparada a formulação que posteriormente seguirá para a produção. As linhas de produção são constituídas por um trem de barras de ferro, o qual contém os moldes onde os *liners* são calçados. Incluem também os tanques que contêm a formulação na qual a luva será revestida, através do processo de *dipping*. Os fornos também fazem parte da constituição das LP's e é para lá que seguem as luvas depois do *dipping* para que ocorre a cura do material. Após saírem do forno estas são descalçadas dos moldes.

Por último a luva é encaminhada para a lavandaria, onde finalmente é feito controlo por parte do departamento de qualidade. Caso a luva apresente defeito este pode ser corrigido ou então são destruídas. As luvas que não têm defeitos são carimbadas e embaladas, estando prontas para venda.

2.2.1 Preparação das suspensões

Existem 5 suspensões na Ansell sendo estas as seguintes: dióxido de titânio, óxido de zinco, *curing paste*, enxofre e o acelerador. A CPaste é uma suspensão, na qual se adicionam os pós de ZnO, agente de suspensão, ultra acelerador, TiO₂, água e suspensão de S. O objetivo da preparação desta suspensão é reduzir o número de pesagens, uma vez que é usada a mesma quantidade relativa dos constituintes em várias formulações. Assim evita-se o gasto do tempo na pesagem individual de cada químico. O ZnO, S e o acelerador são denominadas de suspensões e podem também ser chamados de agentes de vulcanização ou agentes de reticulação. As suspensões são importantes para o processo de vulcanização da borracha, uma vez que promovem as reticulações entre as macromoléculas do elastómero. O S é utilizado como o principal agente de vulcanização. Os aceleradores auxiliam o controlo do tempo e da temperatura para a reação de vulcanização. O ZnO funciona como ativador, proporcionando o benefício máximo de um sistema acelerado (Araujo-Morera *et al.*, 2022). O TiO₂ é normalmente adicionado para aumentar a eficácia da proteção de radiações UV (González *et al.*, 2017). Três destas suspensões são produzidas internamente, na Sala de Mistura da Ansell, sendo estas o TiO₂, ZnO e a CPaste. As restantes - acelerador e enxofre - são compradas já em suspensão.

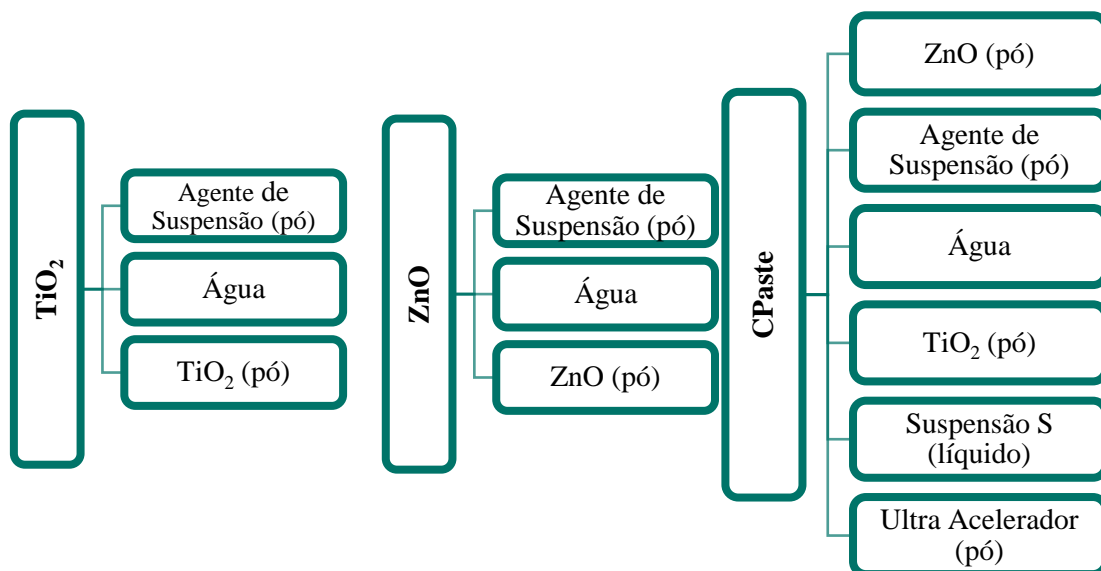


Figura 2.3 - Composição das suspensões de TiO₂, ZnO e CPaste preparadas pela Ansell.

Relativamente às suspensões feitas internamente (TiO₂, ZnO e CPaste), o primeiro passo do fabrico consiste em adicionar os químicos necessários num misturador - Figura 2.4. De seguida, são encaminhados para um moinho de bolas, de modo que as partículas sejam partidas e os aglomerados separados, em contato com as esferas nele contidas, criando assim uma mistura bem dispersa.

O moinho representado na Figura 2.5 é constituído por esferas cerâmicas, com um diâmetro de 1.25 mm, que possibilitam a quebra e a separação das partículas das suspensões. Estas esferas devem estar em condições de operação e quantidades adequadas para separar os aglomerados. Na preparação das suspensões no misturador é importante ter-se em conta o intervalo de tempo entre a adição de cada componente, de modo que cada químico tenha tempo de ser misturado, uma vez que caso contrário pode comprometer as propriedades da suspensão final.



Figura 2.4 - Misturador da Ansell.



Figura 2.5 - Moinho de esferas da Ansell.

2.2.2 Preparação da formulação

A formulação para o revestimento das luvas é uma junção de diferentes componentes químicos tendo como objetivo a aplicação final da luva, daí as suas quantidades e os próprios químicos variarem consoante a finalidade pretendida. O revestimento da luva também pode ser denominado de formulação, na linguagem corrente da Ansell.

As formulações na Ansell são feitas numa área específica da fábrica - a sala de mistura. Todas as formulações são compostas por oito grupos de componentes diferentes, estando estes indicados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Componentes das formulações de revestimento e respetivas funções.

Componentes	Função
Surfactantes	<ul style="list-style-type: none">● Possuem uma estrutura molecular anfifílica o que faz com que consigam estabilizar a emulsão;● Reduzem a tensão superficial;● Facilitam a dispersão dos pigmentos;
Ceras/resinas	<ul style="list-style-type: none">● Atribuem maior resistência ao atrito e desgaste;● Controlam a reticulação;● Proporcionam adesão à malha têxtil;
Suspensões	<ul style="list-style-type: none">● Diminuem a degradação do material;● Ajudam na vulcanização e reticulação;
ZnO, S e Aceleradores	<ul style="list-style-type: none">● Diminui a degradação do material;● Aumenta a eficácia da proteção de radiações UV (González <i>et al.</i>, 2017);
TiO₂	<ul style="list-style-type: none">● Conferem cor, opacidade e brilho;
Pigmentos	<ul style="list-style-type: none">● Estabilizam as reações de coagulação;● Conservam as propriedades do polímero;
Estabilizantes	<ul style="list-style-type: none">● Proporcionam estabilidade ao composto;● Controla o desempenho e a estética da luva;
Reguladores de pH	<ul style="list-style-type: none">● Proporcionam a reologia apropriada;
Espessantes	<ul style="list-style-type: none">● Atribui a resistência à luva;● Proporciona resistência e proteção química e mecânica.
Látex	

Assim como nas suspensões, um dos fatores fundamentais na preparação das formulações é o intervalo de tempo de adição entre cada químico. Este intervalo de tempo pode afetar a

estabilidade da formulação, podendo esta perder-se ao reduzir-se o tempo de agitação de algum composto.

O componente que se encontra em maior quantidade nas formulações é o látex de copolímeros de acrilonitrilo butadieno carboxilado (XNBR). Este elastómero resulta da reação de acrilonitrilo butadieno com um monómero que possui um grupo carboxílico (-COOH), esquematizado na Figura 2.6. O grupo funcional carboxilo confere um aumento de estabilidade ao látex, uma boa tenacidade assim como resistência à tração e um elevado alongamento no rompimento(Hualan A., 2013).

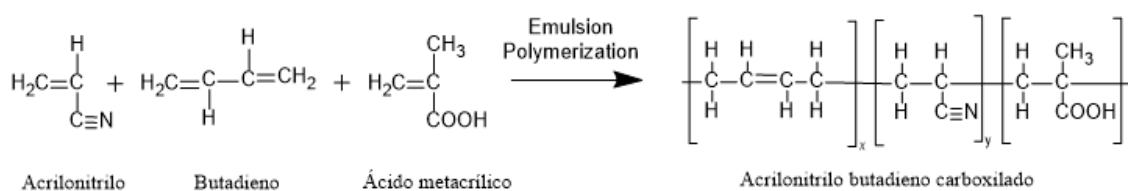


Figura 2.6 - Reação química de formação do XNBR.

2.2.3 Processo de revestimento da luva

Cada linha de produção pode produzir luvas com diferentes formulações, sendo que cada formulação pode dar origem a mais do que um tipo de artigo. Na Figura I.1 do Anexo I representam-se as formulações correspondentes a cada LP. Da Figura I.2 até à Figura I.6 do Anexo I, encontram-se esquematizados os artigos correspondentes a cada formulação. As LP's possuem diferentes etapas as quais estão representadas nas Figura II.1 até à Figura II.4 do Anexo II. Na Figura 2.7 mostra-se, de forma esquemática, o processo de revestimento de uma luva na LP7.

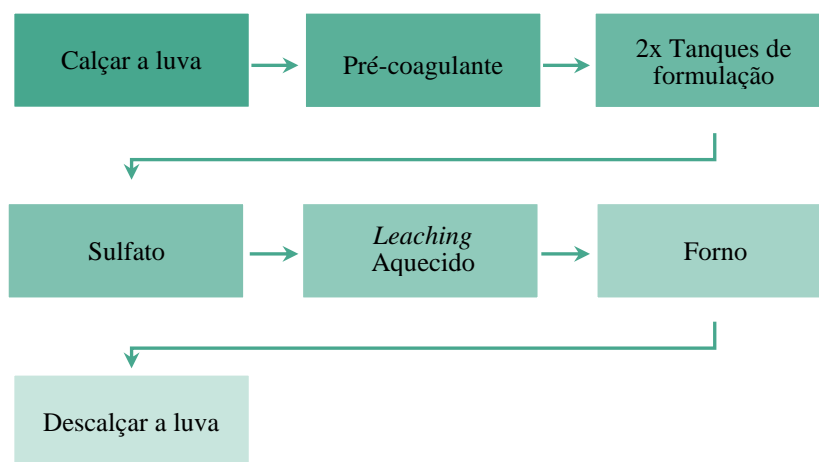


Figura 2.7 - Etapas da Linha de Produção 7.

O processo na LP 7 inicia-se pelo calçar do *liner* no molde, que é posteriormente mergulhado numa solução ácida de pré-coagulante. De seguida, o *liner* é revestido por uma formulação polimérica, através do *dipping* em dois tanques (nesta LP as luvas possuem dois *dipps*).

Posteriormente, a luva é mergulhada num tanque com sal (sulfato de sódio), para conferir rugosidade à mesma. Após isto, a luva vai ainda a um tanque com água quente, tanque de *leaching*, de modo a dissolver o sal e removê-lo, para que restem apenas na superfície da luva as ‘crateras’ por ele formadas.

De seguida, a luva segue para o processo de vulcanização no forno. Neste processo ocorre a ligação química entre as macromoléculas (pré-polímeros) que constituem a borracha, na presença de um agente de vulcanização.

Existem 3 tipos de revestimentos do *liner*, representados na Figura 2.8 e descritos de seguida:

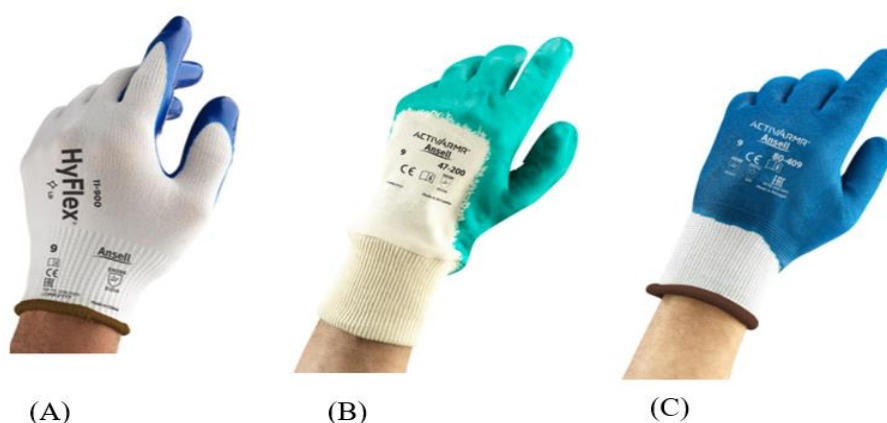


Figura 2.8 - Tipos de revestimentos do *liner* (Ansell, 2022d; Ansell, 2022e; Ansell, 2022f).

- (A) banho *flat* – apenas reveste a palma da luva e vai até meio dos dedos;
- (B) três quartos (3/4) – reveste a palma da luva, contudo este banho já cobre as costas da mão passando um pouco o nós dos dedos;
- (C) *full dip* – banho que vai até ao punho, quer na palma quer nas costas da luva.

O tipo de banho da luva depende da sua finalidade. Há ainda formulações que podem ter 2 *dips* diferentes, como é o caso do artigo Hyflex 11931, representado na Figura 2.9. Esta luva possui diversas aplicações, como por exemplo manipulação de materiais, utilização de utensílios de máquinas, lavagem de materiais, operações de manutenção entre outras.



Figura 2.9 - Artigo Hyflex 11931 (Ansell, 2022g).

2.3 Suspensões e formulações para revestimento das luvas: caracterização e desafios associados

Como em grande parte das indústrias, na Ansell também existem desperdícios. Alguns destes desperdícios resultam da sedimentação de resíduos resultantes do remanescente da produção - Figura 2.10.

- (A) Fundo dos tanques da produção - Quando acaba a produção de determinado artigo e se tem de lavar o tanque para troca de formulação, os operadores alertam para a acumulação de resíduos no fundo dos tanques muitas vezes com aspeto de aglomerados “borrachosos”.
- (B) Fundo dos IBC’s (reservatórios) - Após a produção o que resta de formulação é armazenado no armazém para ser posteriormente reutilizada. Quando se mistura esta formulação antiga com formulação “fresca”, observa-se sedimentação de químicos no fundo do IBC.

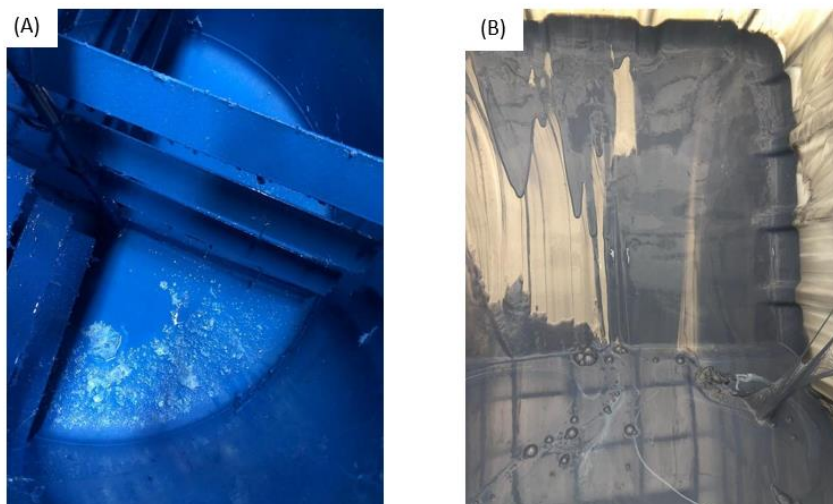


Figura 2.10 - Sedimentação de resíduos resultantes do remanescente da produção: (A) Fundo dos tanques da produção; (B) Fundo dos IBC’s.

Desvantagens da ocorrência de sedimentos:

- Alterações no revestimento da luva (defeitos - corpos de compostos (COC));
- Desperdício de formulação.

Os COC’s representados na Figura 2.11, designados de “corpos de composto”, são defeitos na luva que impossibilitam que esta vá posteriormente para o mercado. Por vezes, para se corrigir o defeito na luva acabada, os operadores tentam arrancar os COC das luvas, porém, esta ação pode provocar buracos ou rasgos no revestimento inutilizando a luva para venda. Este tipo de defeito está diretamente relacionado com a aglomeração de alguns constituintes das formulações.



Figura 2.11 - Luva com defeito de COC.

Estes três problemas têm início nas suspensões, que é onde incide o foco do presente trabalho. As suspensões têm tendência a sedimentar nos tanques de mistura, o que influencia o resto do processo, nomeadamente a estabilização das formulações e o revestimento das luvas.

Na Figura 2.12 apresenta-se o aspeto visual das suspensões de enxofre (A), dióxido de titânio (B), *curing paste* (C) e óxido de zinco (D).

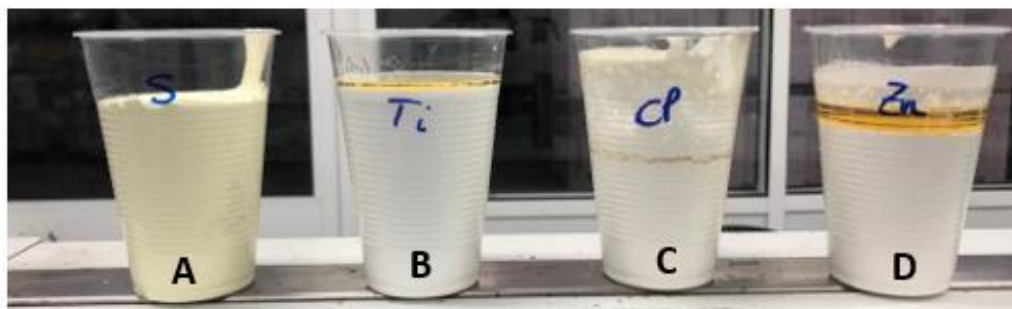


Figura 2.12 - Suspensões internas.

Como é possível observar pela Figura 2.12 existe uma clara separação de fases para os casos do TiO_2 , CPaste e ZnO . É esta então a génese dos problemas, uma vez que estas suspensões são constituintes das formulações usadas para o revestimento da luva, como já referido no subcapítulo 2.2.2, contribuindo para a destabilização das mesmas. Assim, inicialmente, é importante garantir a estabilidade das suspensões ao longo do tempo, embora isso não garanta por si só que se obtenham formulações estáveis, dado que as últimas possuem outros componentes.

As suspensões são constituídas por partículas, com tamanhos que podem variar na gama dos $0.05 \mu\text{m}$ aos $500 \mu\text{m}$, com tendência a interagir, agregar entre si e até mesmo sedimentar devido a forças atrativas e gravíticas (Adamson & Gast, 1997) (Sanz *et al.*, 2004). Os surfactantes podem auxiliar nesta problemática, promovendo a dispersão das suspensão impedido desta forma a agregação das partículas.

Os surfactantes, também denominados de agentes tensioativos são utilizados para a superfície dos líquidos, diminuindo a energia fundamental para a modificação da interface. Consequentemente isto leva a uma redução da tensão superficial e a menores forças de interação entre as moléculas (Wilson, n.d.).

Os surfactantes possuem um comportamento anfifílico, explicado pelo fato destas moléculas serem constituídas por uma região hidrofóbica e outra hidrofílica (Jin *et al.*, 2021). Existe quatro tipos de classificação dos tensioativos: aniónicos, catiónicos, não iónicos ou anfotéricos, de acordo com a composição da polaridade do grupo principal (Prospector, 2022).

A escolha do tipo de surfactante é importante de modo a desenvolver-se uma suspensão com estabilidade adequada. Estes devem ser capazes de reduzir a tensão superficial da fase aquosa e a adsorção na fase de dispersão.

O valor HLB (Balanço Lipofílico-Hidrofílico) é utilizado para auxiliar na seleção correta dos surfactantes. HBL é dado pela razão de grupos polares e a massa molecular do surfactante multiplicado por 20, Equação 2.1. O resultado do HBL pode variar na gama entre os 0 e 20, dependendo da proporção dos grupos polares e apolares do surfactante. Os tensioativos com baixos valores de HLB são compatíveis com óleos, já com elevados valores tornam-se mais solúveis em água (Goldschmidt & Streitberger, 2007).

$$HLB = \frac{\text{Massa de grupos polares do surfactante}}{\text{Massa molecular do surfactante}} \times 20 \quad (2.1)$$

Contudo, é importante ter em conta a concentração micelar crítica (CMC), sendo esta a concentração de surfactante acima da qual as partes apolares do surfactante começam a interagir entre si, agrupando-se e formando micelas no fluido. Contrariamente, abaixo da CMC a tensão superficial diminui com o aumento da concentração de surfactante à medida que o número de surfactantes na interface aumenta (Dataphysics, 2022).

Deste modo é importante realizar uma correta dosagem do surfactante, pois reduzidas ou elevadas quantidades podem alterar os efeitos desejados. Ao ser utilizado uma elevada quantidade de surfactante, acima da CMC, poderá ocorrer a formação de duplas camadas envolvendo o sólido - Figura 2.13 (A). Esta grande quantidade de surfactante pode impedir o movimento das partículas, levando a aglomeração das partículas do surfactante devido ao efeito da tensão superficial do mesmo, destabilizando a suspensão. Caso a quantidade do tensioativo for inferior à CMC as forças repulsivas formadas são insignificantes, não impedindo a aglomeração das partículas - Figura 2.13 (B). Com a adição ideal de surfactante existe um equilíbrio de forças repulsivas e atrativas a atuar nas partículas da suspensão - Figura 2.13 (C) - (Promdej *et al.*, 2008).

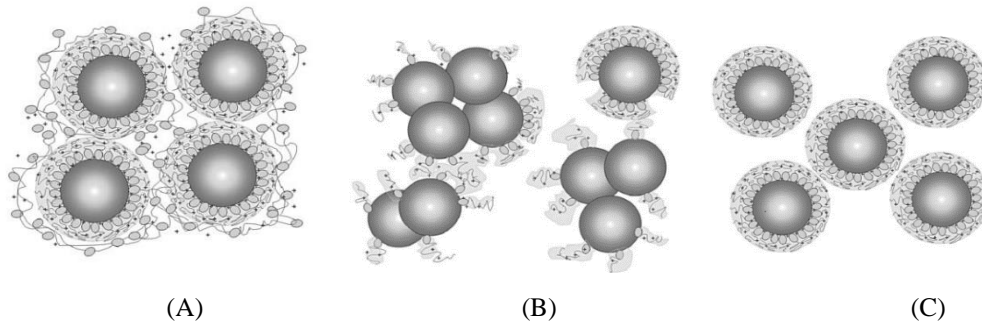


Figura 2.13 - Efeito de diferentes quantidades de surfactante nas partículas: (A) Surfactante em excesso; (B) Surfactante insuficiente; (C) Surfactante ótimo (Adaptado de Promdej *et al.*, 2008).

O agente de suspensão utilizado na Ansell, para a preparação das suspensões de TiO₂, ZnO e CPaste, é um dispersante aniônico que assume a função de surfactante. O papel deste dispersante é a repulsão das cargas aniônicas fortes, impedindo a separação e/ou aglomeração das partículas (The Dow Chemical Company, 2020).

A estabilidade das suspensões pode ser avaliada recorrendo ao potencial zeta. O modelo da dupla camada elétrica é bastante importante para compreender a estabilidade de suspensões (Amran Tengku Mohd *et al.*, 2017).

Na Figura 2.14 está representado um modelo simples que descreve o potencial de distribuição do modelo da dupla camada elétrica. A dupla camada elétrica são as camadas que rodeiam uma partícula da fase dispersa sendo constituída por:

- Camada Stern – camada interna, constituída por iões carregados que são atraídos pela superfície da partícula;
- Camada Difusa – camada externa, adjacente à camada de Stern.

Nesta fase da dupla camada a distribuição dos iões resulta do equilíbrio das forças eletrostáticas (Babick, 2016).

O potencial elétrico apresenta o seu valor máximo na superfície da partícula. Este potencial vai diminuindo à medida que nos aproximamos da camada difusa, ou seja, com o aumento da distância da superfície (Babick, 2016).

O limite da camada difusa é denominado de plano de corte, e separa o solvente móvel das moléculas do solvente que são atraídas pela superfície da partícula. Neste plano o potencial

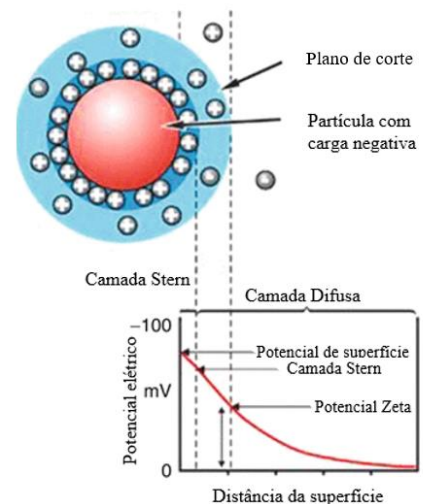


Figura 2.14 - Modelo da dupla camada elétrica numa partícula rodeada de líquido (Adaptado de Springer, 2016).

elétrico é denominado de potencial zeta. Assim quanto mais próximo da partícula se encontrar o plano de corte, maior será o valor do potencial zeta. A unidade de medida do potencial zeta é de mV (Babick, 2016).

O potencial zeta (ζ) é uma ferramenta utilizada com o intuito de analisar a estabilidade a longo prazo de uma suspensão coloidal (Lu & Gao, 2010). A análise deste potencial dá informações relevantes em relação à dispersão, agregação ou floculação. Quanto maior o valor do potencial zeta em módulo, maior é a estabilidade da suspensão (maiores forças de repulsão entre as partículas) (Analytik).

A Tabela 2.2 é referente ao grau de estabilidade de suspensões consoante o valor do potencial zeta.

Tabela 2.2 - Grau de estabilidade das suspensões em função do potencial zeta (Adaptado de Hartmann T., 2014).

Potencial Zeta (mV)	Grau de estabilidade da suspensão
0 a \pm 5	Coagulação / Floculação
\pm 10 a \pm 30	Instável
\pm 30 a \pm 40	Estabilidade moderada
\pm 40 a \pm 60	Estabilidade Boa
> \pm 60	Estabilidade Excelente

2.4 Estado da Arte

Realizaram-se pesquisas na literatura de artigos científicos relativos à melhoria da estabilidade de formulações de elastómeros para revestimento de luvas. Durante a pesquisa verificou-se que existem diversos estudos neste âmbito, contudo o tópico mais descrito na literatura é a borracha natural (NR). A melhoria da estabilidade das formulações passará sempre por conseguir, primeiramente, uma boa estabilidade das suspensões dos químicos que lhes são adicionadas.

Assim, nesta pesquisa encontraram-se métodos que demonstraram melhorar a estabilidade das suspensões de TiO₂ e ZnO. A tecnologia de ultrassons é das mais referidas nos artigos científicos, visto que esta tem um grande potencial para a preparação de emulsões estáveis. Os surfactantes são compostos também importantes para o presente estudo, como já referido anteriormente. Assim, a pesquisa realizada incidiu na procura do efeito de diferentes surfactantes para diferentes pesos moleculares.

A Tabela 2.3 sumaria a informação recolhida relativamente a esta pesquisa.

Tabela 2.3 - Artigos científicos que estudam a melhoria da estabilidade de formulações de elastômeros.

Referência	Objetivo	Método de dispersão	Resultado
Wu <i>et al.</i> , 2013	Utilização de ultrassons para reduzir os aglomerados de suspensões de ZnO e TiO ₂ .	A medição da estabilidade foi feita logo após, 1, 3 e 7 dias pós-ultrassons. Modo de operação dos ultrassons: - 10, 20, 50, 100 ou 220 W (máximo), modo de pulso de 80% por 10 minutos.	Tamanho das partículas diminuiu com aumento da potência dos ultrassons. Os ultrassons proporcionaram estabilidade às suspensões durante os 7 dias. No 7º dia após ultrassons a 100W por 10 minutos, as partículas de TiO ₂ e ZnO apresentaram um diâmetro 9.2% e 3.4% superior ao medido logo após ultrassons. Já com ultrassons a 220W por 10 minutos o TiO ₂ e ZnO apresentaram um diâmetro de 4.5 % superior e 0.5 % inferior, respectivamente. Os diferentes resultados dos diâmetros das partículas de TiO ₂ e de ZnO devem-se às diferentes propriedades físico-químicas de cada material, incluindo diferentes comportamentos de quebra e/ou interação superficial. Os ultrassons a 220W, comparativamente aos de 100W, levaram a uma maior redução do tamanho das partículas.
González <i>et al.</i> , 2017	Comparação do efeito do tempo de aplicação de ultrassons nos tamanhos de partícula de TiO ₂ e ZnO incorporados no material de látex e sua influência nas propriedades dielétricas de formulações de látex natural (NR).	ZnO e o TiO ₂ foram previamente dispersos em soluções aquosas e sujeitos a um homogeneizador ultrassônico por 5 e 10 minutos com pulsos de 8 segundos, amplitude de 50% e ciclos de repouso de 1 segundo.	O menor tamanho de partícula é alcançado com 10 minutos de ultrassons, sendo 242 ± 41 nm e 436 ± 80 nm para TiO ₂ e ZnO, respectivamente. Depois de junção do ZnO e do TiO ₂ com NR o tamanho das partículas diminuiu ligeiramente. Principais efeitos: - Fácil dispersão de sólidos e incorporação de partículas inorgânicas entre as cadeias poliméricas; - Emulsão estável; - Resistência mecânica do revestimento foi aumentada.

Tabela 2.3 - Artigos científicos que estudam a melhoria da estabilidade de formulações de elastômeros (continuação).

Referência	Objetivo	Método de dispersão	Resultado
Qi <i>et al.</i> , 2013	Aumento da estabilidade e diminuição o tamanho das partículas de TiO ₂ através da aplicação de ultrassons.	Todas as amostras de TiO ₂ (com concentrações diferentes) foram preparadas com água destilada. O tempo de ultrassons foi definido na faixa de 0 a 200 minutos.	Os potenciais zeta de todas as amostras de concentração de TiO ₂ sem ultrassons foram inferiores a 10 mV. No entanto, após 20 minutos de ultrassons todas as amostras tinham o potencial zeta superior a 15 mV. Portanto, 20 minutos de ultrassons a 180 W são suficientes para a dispersão desta suspensão de nanopartículas de TiO ₂ , que pode permanecer estável por mais de 1 hora.
Anand & Varghese, 2017	Melhoria da estabilidade das dispersões de ZnO com uso de: - Surfactantes não iônicos (Triton X e PEG 6000), catiónicos (CTAB) e aniônicos (SDS). Ultrassons nas dispersões com os surfactantes.	Cada surfactante foi diluído em água destilada e agitado, de seguida a solução de ZnO foi adicionada continuando à dispersão em agitação. Ultrassons aplicados na frequência de 20 kHz com potência de 750 W durante 2, 3 e 4 minutos.	A dispersão de ZnO com SDS apresentou o menor tamanho de partícula para 4 minutos de ultrassons, sendo este de 45 nm. As dispersões de ZnO com CTAB, Triton X e PEG 6000 apresentaram um tamanho de partículas menor para 2 minutos de ultrassons, 114 nm, 201 nm e 254 nm, respetivamente.

Tabela 2.3 - Artigos científicos que estudam a melhoria da estabilidade de formulações de elastômeros (continuação).

Referência	Objetivo	Método de dispersão	Resultado
(Hak <i>et al.</i> , 2018)	Melhoria da dispersão da suspensão com utilização de três tipos de tensoativos.	As suspensões de TiO ₂ foram dispersas em meio aquoso na presença de vários tipos de tensoativos: SDS (aniônico), CTAB (catiônico) e PF-127 (não iônico) com pesos entre 0% a 3% w/w. A estabilidade foi medida em 1, 2, 3 e 4 horas depois de adicionados os surfactantes.	Todas as suspensões de TiO ₂ com 2.5% w/w de surfactante demonstraram-se mais dispersas. Após 2 horas a estabilidade diminui sendo que para o SDS e CTAB foi mais notória. Os valores de estabilidade não se alteram para os tempos de 3 e 4 horas. O PF-127 apresentou valor do potencial zeta mais baixo, uma vez que é um polímero de cadeias longas de carbono podendo aglomerar na superfície do TiO ₂ e ligar as partículas umas às outras, destabilizando as suspensões. O valor do potencial zeta da suspensão com SDS comparando com o CTAB foi mais baixa e o tamanho de partículas maior, isto devido às forças repulsivas do SDS serem insuficiente. CTAB apresentou o potencial zeta mais elevado (48.74 mV) e menor tamanho de partículas (1nm-2µm). O estudo sugere que o aumento da estabilidade é dado pelas forças repulsivas em excesso devido à interação entre TiO ₂ e CTAB e também à repulsão estérica do CTAB.

Os artigos científicos, encontrados na literatura, que estudam a melhoria da estabilidade de formulações de elastómeros utilizavam principalmente as suspensões de TiO₂ e ZnO. Os surfactantes e os ultrassons foram os métodos mais encontrados para a melhoria da estabilidade destas suspensões.

Através dos artigos científicos (Tabela 2.3) conclui-se que:

- A tecnologia de ultrassons é a mais utilizada devido à sua capacidade de tornar as emulsões estáveis;
- No máximo 20 minutos de ultrassons são suficientes para aumentar a estabilidade das suspensões de ZnO e TiO₂;
- Os surfactantes permitem diminuir a aglomeração das partículas estilizando as suspensões;
- O tipo de surfactante a utilizar depende dos componentes das suspensões;
- No caso da suspensão de TiO₂ mostrou-se mais vantajoso o surfactante catiónico CTAB, já na suspensão de ZnO foi o surfactante aniónico SDS;
- A utilização do surfactante aniónico SDS, juntamente com ultrassons contribuiu ainda mais para a diminuição do tamanho das partículas de ZnO e conseqüentemente uma maior estabilidade.

2.5 Estratégias de resolução do problema

Com o intuito de identificar e organizar os problemas prioritários para a melhoria da estabilidade das suspensões utilizadas na Ansell, realizou-se um diagrama de Espinha de Peixe (Figura 2.15). Deste diagrama conclui-se que as causas mais importantes para a estabilidade das suspensões são as máquinas, o material, o método e operador estando os fatores mais críticos rodeados.

Relativamente às máquinas, existe duas que influenciam o processo de fabrico das suspensões, como já referido no Capítulo 2:

- Misturador - onde são adicionados os químicos para o fabrico da suspensão;
- Moinho - onde as partículas das suspensões são moídas e separados os aglomerados através do auxílio de esferas com objetivo de criar uma suspensão bem dispersa.

Para ambas as máquinas existem fatores que influenciam a estabilidade das suspensões como é o caso do tempo que as suspensões permanecem nestes dois equipamentos. Outro fator é o estado de conservação das esferas presentes no moinho assim como a quantidade.

O método utilizado para a fabricação das suspensões é outro dos fatores, sendo que este varia consoante o operador que esta a realizá-lo, uma vez que cada operador possui um método de preparação diferente, como o tempo entre cada etapa e a forma de pesagem. O tempo entre as etapas de preparação da suspensão é importante na medida em que é essencial respeitar os tempos para existir uma boa dispersão da suspensão.

O material é a causa mais importante entre as anteriores referidas uma vez que é a que possui mais variáveis. É importante que o material utilizado para a realização das suspensões e formulações tenha uma boa estabilidade nestas, e que possua um tamanho de partículas adequado para que estas permaneçam em suspensão sem sedimentar. A molhabilidade dos pós é importante uma vez que leva a uma boa afinidade com a água. É importante também conhecer a composição dos químicos que estão a ser utilizados de modo a conseguir-se perceber como estes se comportam. O tipo de surfactante utilizado é outro dos parâmetros essenciais, uma vez que é este que evita a aglomeração das partículas ao longo do tempo.

Na Figura III.1 do Anexo III, está representado a carta de projeto de forma a delinear os objetivos e clarificar as funções e responsabilidades do projeto.

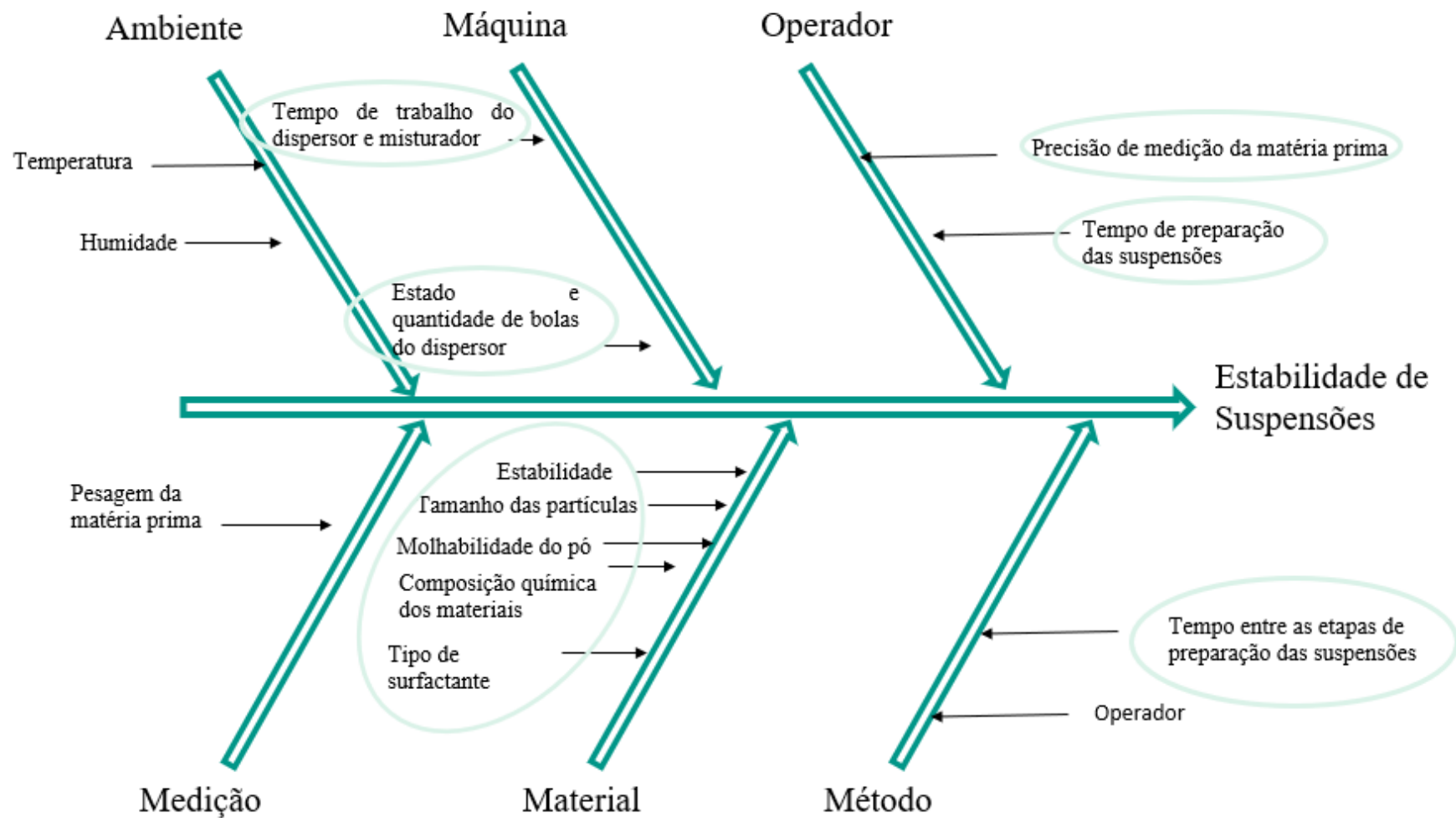


Figura 2.15 - Diagrama de Espinha de Peixe.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Constituintes e processos utilizados para a preparação do revestimento da luva

3.1.1 Suspensões

As suspensões utilizadas pela Ansell são cinco:

- Óxido de Zinco
 - Dióxido de Titânio
 - *Curing Paste*
 - Acelerador
 - Enxofre
- Preparadas internamente
- Adquiridas já na forma de suspensões

Em laboratório, as suspensões são preparadas recorrendo a um misturador mecânico (marca *Heidolph*) (Figura 3.1) e a uma haste, (Figura 3.2). A haste possui uma geometria radial com lâminas de modo a possibilitar a separação de aglomerados, ou quebra das partículas, para partícula de maiores dimensões. As suspensões são preparadas num recipiente de 500 mL. Inicia-se pela pesagem da água destilada, sendo posteriormente adicionados os pós: agente de suspensão, óxido de zinco e/ou dióxido de titânio, consoante a suspensão que se pretende realizar, como demonstrado na Figura 2.3 do segundo capítulo. A ordem de adição é definida, havendo um intervalo de 5 minutos, no mínimo, entre a adição de cada componente. No caso da CPaste há também a adição do S, que se encontra em dispersão e do ultra acelerador em pó. Depois de adicionados todos os compostos, a mistura permanece em agitação durante uma hora. A velocidade de agitação é ajustada de acordo com a viscosidade da suspensão sendo que gama pode variar em 150 a 500 rpm; quanto mais viscosa a suspensão, maior deverá ser a velocidade empregue.



Figura 3.1 - Agitador mecânico (Heidolph, 2022a).



Figura 3.2 - Haste radial (Heidolph, 2022b).

3.1.2 Formulações

A preparação da formulação inicia-se com a pesagem dos dois tipos de látex (látex A e látex B); as principais diferenças destes dois látex estão representadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Principais diferenças entre o Látex A e B.

Látex A	Látex B
Filme mais grosso	Filme mais fino
Estabilidade maior	Tensão superficial menor – mais surfactante
Coagulação mais demorada	Viscosidade menos

Estes são de seguida misturados recorrendo a um misturador mecânico (Figura 3.1) e a uma haste com geometria quadrada (Figura 3.3). A velocidade de agitação, tal como para as suspensões, é modificada consoante a viscosidade da emulsão polimérica, por forma a obter-se uma mistura perfeita. Posteriormente, são adicionados os restantes componentes (surfactantes, ceras/resinas, suspensões, pigmentos e estabilizantes), tendo esta adição que cumprir a ordem definida e intervalos entre cada adição. Por fim, deixa-se a formulação em agitação por oito horas, de modo a ficar estabilizada evitando assim ocorrência de defeitos nas luvas.



Figura 3.3 - Haste quadrada (Heidolph, 2022c).

No dia seguinte à preparação da formulação é adicionado o regulador de pH e posteriormente os espessantes. A quantidade destes materiais varia de formulação para formulação, e a sua quantidade deverá ser adicionada de modo a cumprir com os parâmetros pretendidos de pH e viscosidade. O pH e a viscosidade influenciam o comportamento reológico da formulação e, conseqüentemente, a espessura do revestimento e a possível ocorrência de defeitos na luva final. O controlo do pH é realizado com um medidor de pH (marca *Endress + Hauser*) (Figura 3.4). A viscosidade é medida através de um viscosímetro (marca *Brookfield*) (Figura 3.5). Cada formulação possui gamas de viscosidades diferentes podendo variar entre os 150 cP até aos 1800 cP.



Figura 3.4 - Medidor de pH (Endress+Hauser, 2022a; Endress+Hauser, 2022b).



Figura 3.5 - Viscosímetro (Brookfield, 2022).

Neste trabalho foram estudadas, de forma mais aprofundada, quatro formulações utilizadas na Ansell. Estas quatro formulações são aquelas que possuem os artigos que provocam maiores prejuízos a nível de defeitos e produção de resíduos, aproximadamente 93000 € por ano. As formulações e respetivos artigos estão representados na Tabela 3.2.

Estas quatro formulações possuem diferentes constituintes, cuja identificação se encontra restrita por direitos de propriedade industrial, contudo na Tabela 3.2 estão indicadas as suspensões que fazem parte de cada uma das formulações.

Tabela 3.2 - Suspensões que constituem as formulações em estudo (F0153, F4740X, NITPUG e F0119L).

F0153 N3500 e N1500	F4740X QB058, D47400, PB050 e PB070	NITPUG P1100 e P5000	F0119L QY058
Óxido de Zinco	<i>Curing Paste</i>	<i>Curing Paste</i>	<i>Curing Paste</i>
Acelerador	-	-	-
Enxofre	-	-	-
Dióxido de Titânio	-	Dióxido de Titânio	-

3.1.3 Processo de Dipping a nível laboratorial

A nível laboratorial o processo de *dipping* é feito o mais similar possível do que ocorre nas máquinas de produção.

Para a formulação F0153, artigos N1500 e N3500, inicialmente é necessário calçar o respetivo *liner*, consoante o artigo, no molde. De seguida, coloca-se o molde já com o *liner* calçado no forno laboratorial a 70°C, durante, pelo menos, dez minutos (esta etapa é realizada para todos os artigos produzidos na Ansell). Decorrido este tempo, o *liner* está pronto para o processo de *dipping*. No caso deste artigo em específico, necessita de ser mergulhado em ácido (pré-coagulante) antes do *dipping* na mistura polimérica. De seguida, mergulha-se o molde na formulação, sendo imerso a *full dipp*. Por fim, o molde já com o *liner* “dippado” sofre um acabamento final com sal, de modo que seja possível criar poros na luva. O sal é colocado sobre o *liner* com o auxílio de uma peneira. Por fim, o molde é mergulhado em água quente (*leaching*), o que leva à dissolução do sal, levando ao aparecimento dos poros. Na última etapa, a luva é vulcanizada num forno ventilado, que é aquecido previamente, antes da colocação da luva. É nesta etapa que ocorre a vulcanização da NBR, possibilitando a reticulação do revestimento polimérico. O processo está representado na Figura 3.6.



Figura 3.6 - Esquema do processo de aplicação da F0153, para produção dos artigos N1500 e N3500.

Na Figura 3.7 está representado o processo para aplicação da NITPUG e respectivos artigos P1100 e P5000. Estes artigos possuem um processo de *dipping* semelhante aos da Figura 3.6, contudo apresenta algumas diferenças:

- Antes do *dipping*, com o auxílio de uma bateadeira elétrica, é criada espuma na formulação;
- Não possui acabamento com sal;
- No final as luvas são mergulhadas em água fria (*leaching*).



Figura 3.7 - Esquema do processo de aplicação da NITPUG, para produção dos artigos P1100 e P5000.

O processo de *dipping* da formulação F0119L para o artigo QY058 (Figura 3.8), inicia-se com a imersão do molde com o *liner* no revestimento formulação. De seguida este sofre rotações de modo a homogeneizar o. Por fim, a luva está pronta para ser vulcanizada.



Figura 3.8 - Esquema do processo de aplicação da F0119L, para produção dos artigos QY058 e QB058.

A formulação F4740X, artigo QB058 envolve um *dipping* igual à F0119L (Figura 3.8). Já o artigo D47400 possui uma diferença, é imerso em pós-coagulante, assim como o PB050 e o PB070, Figura 3.9. A única diferença entre estes artigos é o tipo de *liner* utilizado.

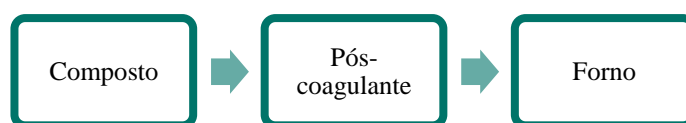


Figura 3.9 - Esquema do processo de aplicação da F4740 X, para produção dos artigos D47400, QB058, PB050 e PB070.

3.2 Otimização da estabilidade das suspensões

A otimização das suspensões apresentou como finalidade atingir uma maior estabilidade das mesmas.

3.2.1 Adição de surfactantes

Com o intuito de se obter uma suspensão mais estável do que as produzidas atualmente na Ansell, introduziu-se na suspensão o polietilenoglicol (PEG), um poliéter sintético, não

iónico, hidrofílico e biocompatível (Merck, 2022a). O objetivo seria obter uma barreira de polímero na superfície e das partículas para evitar o seu contacto.

Existem diferentes tipos de PEG's e as suas propriedades variam consoante o peso molecular que apresentam. No presente trabalho foram utilizados o PEG com peso molecular de 3000 Da e de 600 Da, PEG 3000 e PEG 600, respetivamente. Na Tabela IV.1 do Anexo IV estão as propriedades referentes a cada um destes surfactantes.

O procedimento experimental foi igual ao descrito na secção 3.1.1, contudo o surfactante foi adicionado previamente à água destilada e dissolvido. As suspensões com PEG 3000 e o PEG 600 foram preparadas com 3% (m/m) e 1 % (m/m) do surfactante, respetivamente, em relação à quantidade total da suspensão. É importante referir que o agente de suspensão original foi mantido.

3.2.2 Acréscimo/decréscimo de agente de suspensão

Outra técnica aplicada neste estudo para aumentar a estabilidade das suspensões foi o acréscimo/decréscimo de agente de suspensão utilizado na Ansell. Este agente de suspensão é um surfactante aniónico utilizado para a produção das suspensões de TiO₂, ZnO e CPaste. Este é essencial para o desempenho das luvas, uma vez que possui a capacidade de impedir a agregação das partículas. Foram realizados quatro testes, com mais e menos 15% de agente de suspensão e com mais e menos 50% de agente de suspensão, em relação às receitas das suspensões originais.

3.3 Técnicas de caracterização das suspensões e formulações

Na Tabela 3.3 são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas ao longo deste estudo, assim como o parâmetro em estudo e as amostras analisadas. Posteriormente apresentam-se as condições de análise de cada uma.

Tabela 3.3 - Técnicas de caracterização utilizadas ao longo do projeto.

Técnica	Parâmetro em estudo	Amostras analisadas
DLS	Estabilidade	<ul style="list-style-type: none"> • Suspensões internas; • Suspensões do fornecedor alternativo; • Suspensões internas com +/-15% de agente de suspensão; • Suspensões internas com +/-50% de agente de suspensão; • Suspensões com PEG 3000 e PEG 600; • Formulações internas; • Formulações com suspensões do fornecedor alternativa; • Formulações onde as suspensões são adicionadas juntas ou separadas; • Formulação com +50% do agente de agente de suspensão.
DLS	Tamanho das partículas	<ul style="list-style-type: none"> • Suspensões internas; • Suspensões do fornecedor alternativo.
Molhabilidade	Afinidade com a água	<ul style="list-style-type: none"> • Pós utilizados nas suspensões.
Análise elementar	Análise química	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduos dos IBC's.
TGA/DSC	Decomposição térmica dos resíduos	<ul style="list-style-type: none"> • Resíduos dos IBC's.
Teste de Abrasão	Resistência à abrasão	<ul style="list-style-type: none"> • Luvas internas; • Luvas com formulação do fornecedor alternativo; • Luvas com suspensões internas com + 50% de agente de suspensão.

3.3.1 Difração a laser para avaliação do tamanho das partículas

O tamanho de partículas é um parâmetro que pode ser utilizado para estudar as suspensões. Utilizou-se a difração a laser (LDS - *Laser Diffraction Spectrometry*), que permite a determinação de tamanhos na gama de centenas de nanómetros a milímetros (Malvern Panalytical, 2022).

A técnica consiste em fazer atravessar um feixe laser pela amostra de partículas dispersas, medindo a variação angular deste, provocada pela difração nos contornos das partículas. Este equipamento é composto por dois lasers, um vermelho que mede as partículas de maiores dimensões e um azul que mede as partículas de menores dimensões. Para o cálculo da distribuição do tamanho das partículas, o LDS utiliza a teoria de Mie, que necessita do conhecimento do índice de refração das amostras a serem analisadas (Malvern Panalytical, 2022).

A análise do tamanho de partículas foi realizada para suspensões e formulações, utilizando-se um equipamento da *Mastersizer Malvern Instrument*, representado na Figura 3.10. Começou-se por colocar uma fração de amostra no gobelé com água, em agitação, e de seguida iniciou-se a medição. Realizaram-se 3 medições, cada medição com 3 ciclos e com um atraso de 4 segundos entre cada medição.



Figura 3.10 - *Mastersizer da Malvern Instruments (Modi Laboratory, 2021)*.

3.3.2 Avaliação do Potencial Zeta

Tendo como objetivo a avaliação da estabilidade das dispersões e das formulações foi analisado o potencial zeta.

De modo a obter-se valores do potencial zeta utiliza-se a técnica de espalhamento de luz eletroforético (ELS). Nesta técnica o princípio de funcionamento é o seguinte, a amostra é colocada numa cuvete. Esta cuvete é constituída por dois elétrodos que criam um campo elétrico possibilitando a movimentação das partículas, estas possuem carga e deslocam-se em sentido do elétrodo. Posteriormente a cuvete já com a amostra é colocada no DLS onde é atravessada por um feixe laser a 173 graus e outro a 12.8 graus (Anton Paar, 2022).

Utilizou-se um equipamento da *Malvern Instruments*, *ZetaSizer Nano Series-Nano ZS* (Figura 3.11), com uma célula DTS1070. As amostras das suspensões foram diluídas em água destilada; para tal pipetaram-se, 10 μL da suspensão para um tubo de ensaio e completou-se este até aos 10 mL com água destilada. De seguida, a mistura foi colocada na célula e posteriormente no equipamento. Foram realizadas três réplicas para cada amostra, cada uma com cinco leituras.

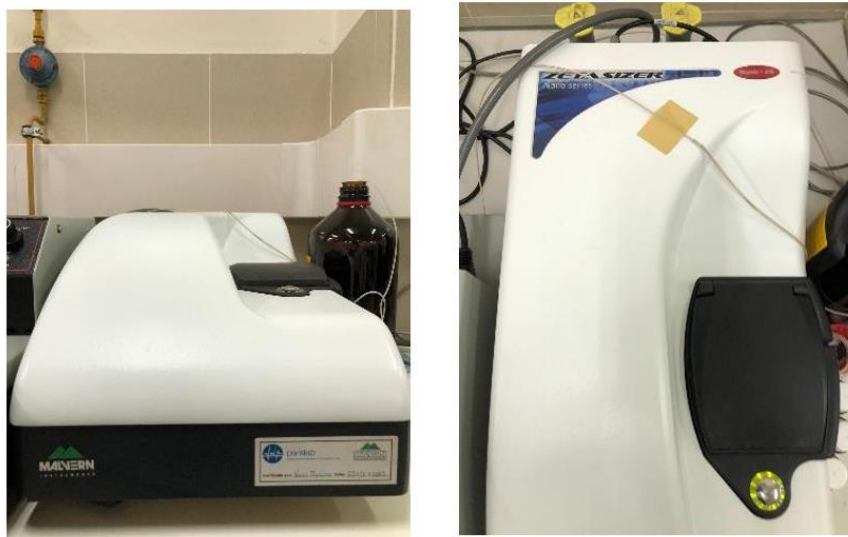


Figura 3.11 - *ZetaSizer Nano Series-Nano ZS* da *Malvern Instruments*.

3.3.3 Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (do inglês *scanning electron microscopy*) é uma técnica versátil para a análise e avaliação das características microestruturais de amostras, tal como a morfologia externa. Este equipamento apresenta resultados com alta resolução e com uma enorme profundidade de campo (Ferreira, 2016).

A amostra, quando colocada no SEM, é percorrida superficialmente por um feixe de eletrões de elevada energia, que ao contactarem com os átomos da amostra resultam em sinais que são recolhidos pelo equipamento. Um dos sinais utilizado no SEM é proveniente de eletrões secundários. Estes são gerados quando um eletrão primário desloca um eletrão da superfície da amostra. Este sinal dá informações topográficas e de elevada resolução (Dunlap & Adaskaveg, 1997). Outro sinal comumente usado é proveniente de eletrões retrodifundidos. Estes são eletrões do feixe original e por isso possuem um elevado nível de energia; este sinal é útil na medida em que ilustra contrastes na composição de amostras multifásicas, isto é, permite a discriminação rápida de fases dando informação sobre a composição química e composição da superfície da amostra (Swapp S., 2017).

A microscopia eletrônica de varrimento foi realizada no Instituto Pedro Nunes (IPN). O equipamento utilizado foi um microscópio Zeiss, MERLIN, representado na Figura 3.12. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro, de forma a tornar a superfície condutora elétrica e permitir o escoamento dos elétrons para o porta amostras.



Figura 3.12 - Microscópio eletrônico de varrimento (IPN, 2022).

Esta análise foi realizada para os pós utilizados na preparação das suspensões: dióxido de titânio, óxido de zinco, acelerador e ultra acelerador. Também foi utilizada para os resíduos das formulações F0153 e NITPUG resultantes dos IBC's.

3.3.4 Análise elementar

A análise elementar é uma técnica de análise química que, permite determinar teores de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre na amostra (Eurofins, 2022).

A análise elementar foi realizada no Departamento de Engenharia Química, tendo sido analisados os resíduos resultantes das formulações dos IBC's. Foi executada num equipamento *Fisons Instruments*, modelo EA1108 equipado com um forno a 900 °C, coluna a 630 °C e um filamento a 190 °C. O caudal de hélio e oxigénio usados foram de 120 mL/min e 40 mL/min, respetivamente. A calibração do equipamento de análise elementar foi realizada com 2,5-(Bis(5-tert-butyl-2-benzo-oxazol-2-yl)thiophene (BBOT) da *Elementar Microanalysis*®.

3.3.5 Análise Térmica

A análise térmica abrange várias técnicas nas quais é monitorizada uma propriedade física da amostra em função do tempo ou da temperatura, sendo que a temperatura da amostra é sujeita a uma variação controlada. As técnicas utilizadas no decorrer do trabalho foram a análise termogravimétrica - TGA (do inglês *thermogravimetric analysis*), e a calorimetria diferencial de varrimento – DSC (do inglês *Differential scanning calorimetry/calorimeter*).

Na análise termogravimétrica, a amostra é sujeita a um aumento de temperatura, usualmente linear, registando-se a variação da massa da amostra. Na DTG, as perdas de massa da curva da técnica termogravimetrias dão origem a picos (Gabbott, 2008).

A calorimetria diferencial de varrimento permite identificar e analisar quantitativamente e qualitativamente as alterações físicas e químicas das amostras nas quais há libertação (processos

exotérmicos) ou absorção de calor (processos endotérmicos) ou mudanças de capacidade caloríficas (Gabbott, 2008).

A análise termogravimétrica aos resíduos de NITPUG e F0153, foi realizada num equipamento STA 449 F3 *Jupiter* (Netsch). A análise foi executada em atmosfera de azoto, desde 25 °C até 600 °C. A taxa de aquecimento empregue foi 10 °C/min. Antes de ser efetuada a análise, a amostra foi submetida a uma isotérmica, a 80 °C, durante 12 h para remover vestígios de água.

A análise de calorimetria diferencial de varrimento foi realizada num equipamento DSC 214 *Polyma* (Netsch) equipado com uma unidade de arrefecimento Intracooler 40. As amostras foram sujeitas a um programa de aquecimento (-95 °C a 300 °C, 10 °C/min) - arrefecimento (300 °C a -95 °C, a 10 °C/min) - aquecimento (-95 °C a 300 °C, 10 °C/min).

3.3.6 Técnica da molhabilidade

A técnica de molhabilidade foi utilizada com o intuito de estudar a hidrofobicidade dos pós utilizados na Ansell, sendo estes o TiO₂, ZnO, ultra acelerador e o agente de suspensão.

Os pós foram previamente prensados, numa prensa hidráulica laboratorial, e de seguida com recurso a uma pipeta de *Pasteur* foi colocado algumas gotas de água sobre cada um dos provetes de pós. A gota ao ser colocada numa superfície sólida forma uma interface entre o sólido, o líquido e o vapor, sendo que a posição de equilíbrio está dependente das forças associadas a estas três interfaces (Nunes, 2008).

3.3.7 Testes de abrasão

Os testes de abrasão permitem quantificar a resistência que o material tem ao desgaste. No caso das luvas, o filme de borracha em suporte têxtil tem de suportar o desgaste por atrito, raspagem ou erosão, para garantir o seu desempenho em serviço (Ebrahimi & Heidari, 2015).

Esta técnica foi usada para as luvas produzidas em laboratório. Este procedimento foi realizado na Ansell, no Departamento de Qualidade, recorrendo ao equipamento *Martindale* (Figura 3.13).

É recortado um disco da palma da luva, contendo o *liner* e o revestimento que se pretende analisar. Posteriormente, é colocado numa estufa e de seguida levado à máquina de abrasão, sendo o teste executado de acordo com a norma EN ISO12947-1. Na máquina, a amostra é sujeita a ciclos sucessivos sendo



Figura 3.13 - Equipamento Martindale para teste de abrasão.

que aos 100, 500 e 2000 ciclos são realizadas interrupções para examinar o desgaste da amostra. Depois dos 2000 ciclos, são realizadas paragens de 1000 em 1000 ciclos. Para cada estudo é necessário ter quatro amostras (dois pares de luvas), sendo o nível de desempenho da abrasão da luva referente ao número mínimo de ciclos até serem visualizadas alterações no revestimento.

Existem quatro níveis de desempenho para a abrasão, representados na Tabela 3.4. O nível de abrasão é dependente de certas condições como por exemplo: temperatura de manuseamento da luva; tipo de polímero; composição da borracha.

Tabela 3.4 - Níveis de abrasão.

Teste	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4
Resistência à abrasão (nº ciclos)	100	500	2000	8000

3.4 Ponteira de ultrassons

A ponteira de ultrassons foi usada com o intuito de diminuir os aglomerados e agregados nas suspensões de óxido de zinco, dióxido de titânio e *curing paste*, de modo a melhorar a estabilidade das mesmas. Nesta técnica, a ponteira é inserida na suspensão. O processador ultrassónico converte a energia elétrica em energia mecânica vibratória. Estas vibrações são intensificadas pela ponteira que está colocada na amostra, que conseqüentemente sofre cavitação ultrassónica. Este fenómeno permite separar as partículas (Hielscher, 2022).

Após as suspensões estarem preparadas, estas foram submetidas à ponteira de ultrassons - *QSONICA Sonicators* do modelo *Q700 Sonicator* - disponível no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. A amostra foi colocada num banho de gelo (Figura 3.14), para evitar o aquecimento da suspensão durante a aplicação dos ultrassons. As suspensões foram submetidas a ultrassons com uma amplitude de 90% e energia de 4.830 J, durante 1 minuto.

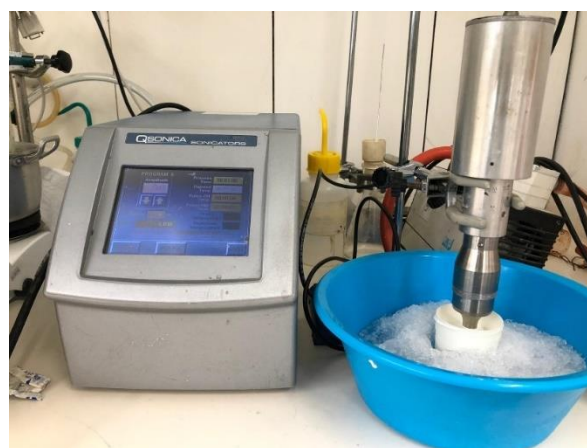


Figura 3.14 - Ponteira de ultrassons.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estágio na Ansell Portugal, para realização da presente dissertação, apresenta como objetivo a melhoria da estabilidade das suspensões utilizadas em formulações de acrilonitrilo butadieno (aquosas) para o revestimento de luvas têxteis. Deste modo os principais assuntos abordados ao longo deste capítulo são:

- Caracterização dos resíduos resultantes das formulações;
- Análise às suspensões produzidas internamente na Ansell;
- Análise de métodos para a melhoria da estabilidade das suspensões internas;
- Comparação das suspensões internas da Ansell com as de um fornecedor alternativo;
- Caracterização e melhoria da estabilidade das formulações;
- Caracterização das propriedades finais das luvas aplicando soluções para a melhoria da estabilidade das suspensões.

4.1 Caracterização dos resíduos das formulações NITPUG e F0153

Tal como mencionado anteriormente, umas das formulações que originam uma maior quantidade de resíduo são a NITPUG e a F0153. A NITPUG difere da F0153 na medida em que possui uma maior quantidade de TiO_2 e menor quantidade de ZnO na sua constituição. A F0153 usa também dois pigmentos, já a NITPUG utiliza apenas um destes. A F0153 também possui uma maior quantidade de látex, contudo as quantidades dos restantes componentes como surfactante, estabilizante entre outros, são inferiores.

Para avaliar quais os constituintes dos resíduos, foram feitas algumas análises aos mesmos, que se apresentam de seguida.

4.1.1 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar para os resíduos de cada amostra são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados da Análise Elementar para as formulações NITPUG e F0153.

Amostra	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)	% Total
NITPUG	4.11 ± 0.20	46.53 ± 1.39	6.71 ± 0.80	1.77 ± 0.19	59.12
F0153	1.52 ± 0.08	16.24 ± 1.51	2.34 ± 0.50	1.23 ± 1.39	21.33

As formulações são constituídas por compostos, como já represento na Tabela 2.1, orgânicos e inorgânicos. Contudo mais de 80% da formulação é orgânica, uma vez que, 80% da sua constituição é o polímero acrilonitrilo butadieno carboxilo que possuem grande percentagem de C e H.

Na análise elementar é visível que o resíduo do NITPUG terá uma maior percentagem de parte orgânica, devido a possuir mais C e H.

O carbono, hidrogénio e o azoto são os elementos que se encontram em maior quantidade. Este resultado já era esperado uma vez que a formulação é constituída na sua maioria pelo composto acrilonitrilo butadieno que conseqüentemente é constituído por carbono, hidrogénio e azoto. Também existe uma pequena percentagem de S em ambas as amostras, resultado também já esperada pois é um dos constituintes sendo utilizado para o processo de vulcanização.

4.1.2 Análise Térmica

Os resíduos foram estudados por análise termogravimétrica (TGA), com vista a determinar a percentagem de resíduo que permanecia após a amostra ser aquecida até 600 °C. A análise foi realizada em triplicado para cada uma das amostras e os resultados são apresentados na Tabela 4.2. No Anexo V (Figura V.1 e V.2) são apresentadas as curvas termogravimétricas para cada um dos ensaios realizados.

Tabela 4.2 - Resultados da TGA para os resíduos depositados quando da utilização da formulação F0153 e NITPUG.

	F0153	NITPUG
$T_{5\%}$ (°C)	404.4 ± 18.1	315.7 ± 15.3
% do resíduo final	84.1 ± 0.8	21.6 ± 0.4

Os resultados mostram que a F0153 apresenta um maior teor de resíduo na análise de TGA, o que indica uma maior quantidade de compostos inorgânicos no mesmo. No caso da NITPUG, o TGA revela uma percentagem de resíduo de 21.6 %, o que é indicativo de que este resíduo é formado maioritariamente por compostos orgânicos. Estes resultados vão de encontro aos resultados obtidos na análise elementar. No que respeita à temperatura, a que os materiais perdem 5% da sua massa inicial ($T_{5\%}$), verifica-se que o resíduo da formulação F0153 apresenta um valor de 404.4 °C, sendo superior ao do resíduo da formulação NITPUG. Isto deve-se ao facto da F0153 ter uma maior percentagem de componentes inorgânicos, que tendem a atrasar a degradação dos orgânicos.

Tendo-se verificado que o resíduo da formulação NITPUG apresenta uma quantidade de componente orgânica considerável, realizou-se uma análise de DSC ao resíduo. Na curva de fluxo de calor resultante da análise - Figura V.3 do Anexo V - foi possível identificar uma transição consistente com a temperatura de transição vítrea (T_g) e uma outra que poderá estar relacionado com a fusão de algum componente existente na formulação e que também faz parte

do resíduo. O valor obtido para a T_g foi de $-21,7\text{ }^\circ\text{C}$. Na literatura, o valor da T_g do polímero XNBR reportado é de cerca de $-31\text{ }^\circ\text{C}$ (Janowska *et al.*, 2012). A diferença de $10\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser justificada pelo facto do resíduo da formulação de NITPUG ter outros componentes para além do XNBR e pelo facto de se desconhecer a composição exata do XNBR utilizado na formulação (terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/ácido metacrílico), que pode ser diferente da reportada.

4.1.3 Microscopia eletrónica de varrimento

Os resíduos das formulações de NITPUG e F0153 foram também analisados por SEM. A Figura 4.1 apresenta as imagens obtidas para os resíduos das formulações NITPUG e F0153, para diferentes ampliações.

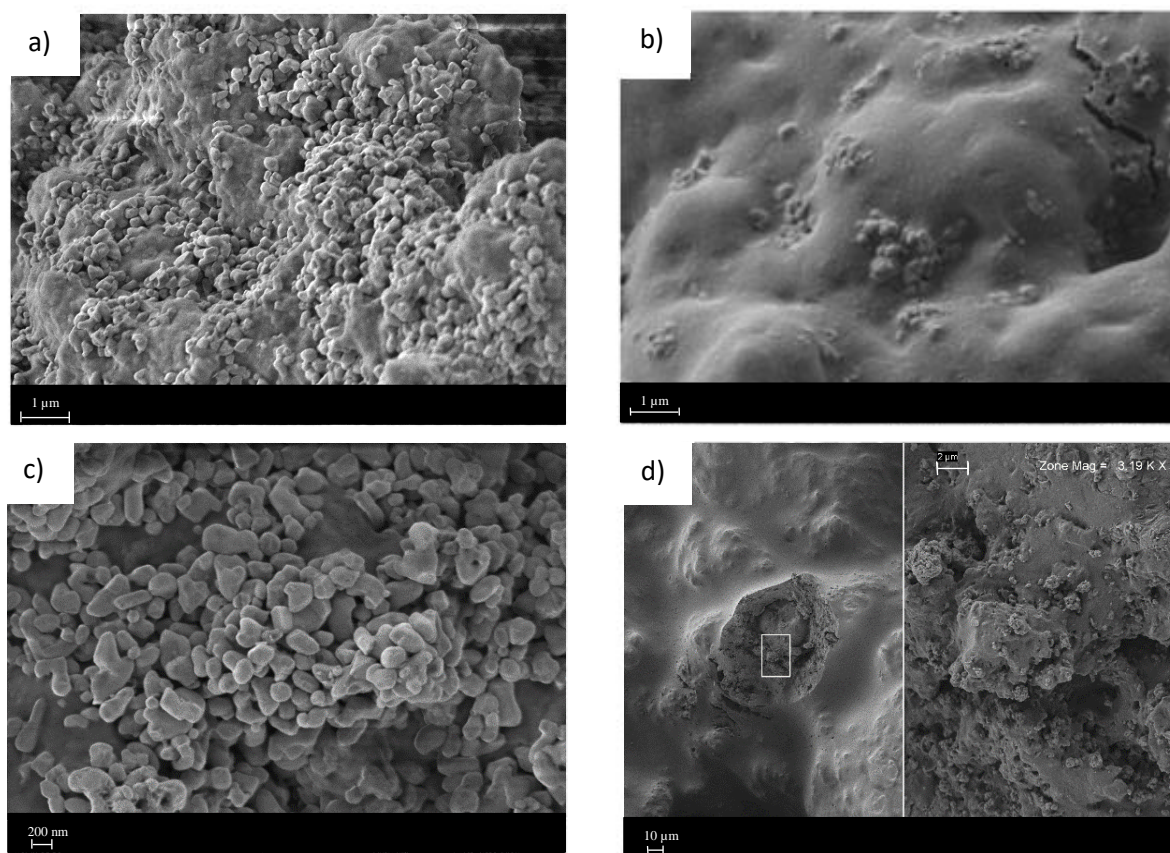


Figura 4.1 - Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) dos resíduos das formulações: a) F0153, ampliação = 10.00 K X; b) NITPUG, ampliação = 10.00 K X; c) F0153, ampliação = 20.00 K X; d) NITPUG, ampliação = 324 X e 3.19 K X.

Pela observação da figura é possível verificar que o resíduo do NITPUG parece estar envolvido num filme. Isto é devido à necessidade de a amostra ter sido seca para a análise no SEM. Por este motivo formou-se um filme, que corresponderá a um filme de polímero devido à elevada fração de composto orgânico.

Os resíduos da F0153 e NITPUG também possuem partículas de diversas formas e tamanhos. O NITPUG destaca-se pelas suas partículas irregulares e bastante aglomeradas.

Recorrendo ao *software ImageJ* mediu-se os tamanhos das partículas da F0153 e obteve-se uma média de tamanhos de 280.9 nm.

Realizou-se também uma análise química a ambos os resíduos, com o objetivo de perceber qual a constituição destes. Na Figura 4.2 estão representados os espectros para os resíduos da formulação F0153 e para a formulação NITPUG.

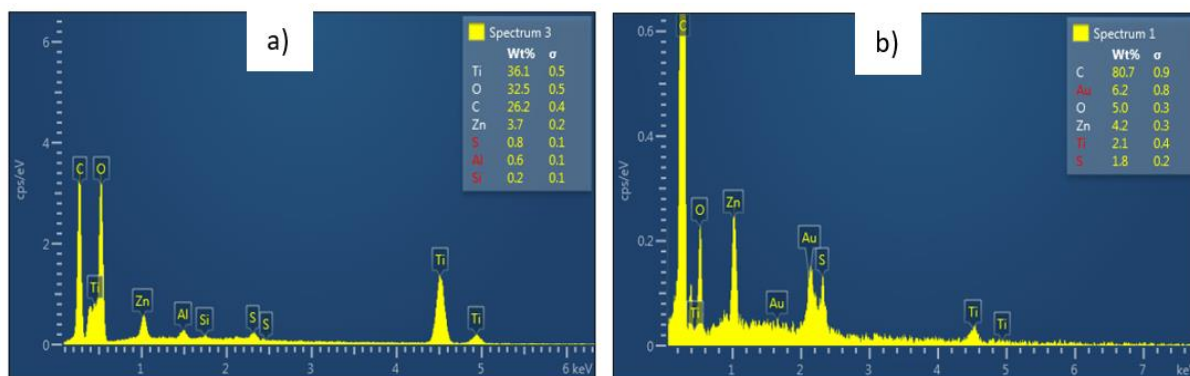


Figura 4.2 - Análise química dos resíduos das formulações: a) F0153; b) NITPUG.

Relativamente à análise química do resíduo da F0153, conclui-se que possui um elevado teor de Ti nomeadamente 36.1%. Calculou-se então a quantidade de TiO_2 que ficou neste resíduo. Do TiO_2 da formulação inicial, 72 % encontra-se presente no resíduo final. Já a formulação NITPUG apresentou um elevado teor de carbono no resíduo. Assim, como já referido na análise elementar, este resultado já era esperado devido ao facto do composto XNBR estar presente em grande quantidade na formulação inicial de NITPUG (86.7%).

Assim, a F0153 possui sobretudo resíduo inorgânico, contrariamente a NITPUG possui uma maior quantidade de resíduo orgânico. Estes resultados vão de encontro com os obtidos no TGA uma vez que a F0153 foi a que mostrou possuir uma maior quantidade de componentes inorgânicos.

Apesar de apenas a NITPUG e a F0153 terem sido utilizadas para o estudo dos resíduos, outras formulações também apresentam este problema como é o caso da F4740X e F0119L. Contudo, seleccionaram-se as duas que se encontravam em maior quantidade de resíduo nos IBC's, quando foi realizado o estudo.

4.2 Caracterização dos pós utilizados nas suspensões

As suspensões são preparadas utilizando pós. Na Ansell são utilizados quatro tipos de pós, que conferem diversas propriedades ao revestimento da luva como já mencionado na Tabela 2.1.

4.2.1 Molhabilidade

A molhabilidade permite estudar a capacidade de um líquido se manter em contato com uma dada superfície. Então, decidiu-se avaliar a molhabilidade dos pós, de modo a perceber se estes, quando incorporados nas suspensões, possuem uma boa afinidade com a água, não comprometendo assim a estabilidade da suspensão. Desta forma, prensaram-se os quatros pós referidos, numa prensa hidráulica laboratorial, e, sobre os provetes de pós, colocaram-se algumas gotas de água, com o auxílio de uma pipeta de *Pasteur*. Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 4.3.



Figura 4.3 - Técnica da molhabilidade aplicada aos pós.

Os pós de agente de suspensão, ZnO e TiO₂ são hidrofílicos; apenas o ultra acelerador se demonstrou hidrofóbico visto que apenas neste não se verifica o espalhamento da gota na superfície, como observado na figura.

Conclui-se que o problema da destabilização não está relacionado com a hidrofobicidade dos pós uma vez que três dos quatros pós em estudo são hidrofílicos. O ultra acelerador é o único pó hidrofóbico e encontra-se em baixa quantidade nas suspensões.

4.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento

Os pós de TiO₂, ZnO, ultra acelerador e agente de suspensão foram analisados por SEM, com o objetivo de avaliar a morfologia, e o tamanho das partículas. A Figura 4.4 apresenta as imagens obtidas para cada um dos pós.

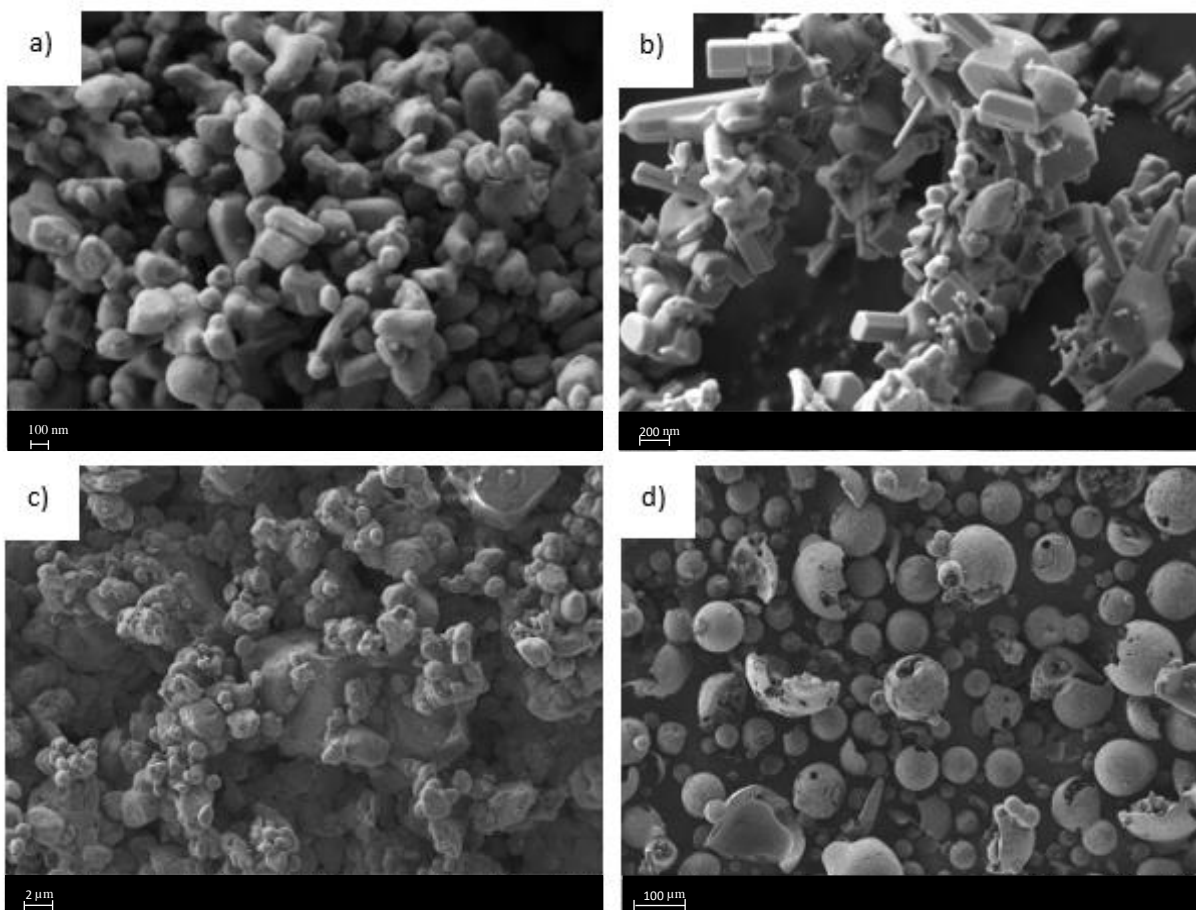


Figura 4.4 - SEM: a) TiO_2 , ampliação 30.00 K X; b) ZnO , ampliação 30.00 K X; c) ultra acelerador, ampliação 2.00 K X; d) agente de suspensão, ampliação 100 X.

Através da Figura 4.4 conclui-se que os pós possuem partículas de dimensões e morfologia bastante variadas. O agente de suspensão destaca-se pelas suas partículas de geometria esféricas e dispersas, contudo apresentam-se “destruídas”. Exibem também uma distribuição alargada de tamanhos. Por seu lado, o ultra acelerador, o TiO_2 e o ZnO possuem partículas de forma mais irregular, com aglomerados. No caso das partículas de ZnO , algumas possuem geometria paralelepípedica e outras são hexagonais.

Relacionando estes resultados com os obtidos no SEM ao resíduo das F0153 e NITPUG, é visível que as partículas obtidas no resíduo da F0153 tem uma geometria bastante idêntica às do TiO_2 .

Recorrendo ao *software ImageJ*, mediu-se o tamanho das partículas que constituem os pós. Os resultados estão representados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Dimensões das partículas dos pós de TiO₂, ZnO, ultra acelerador e agente de suspensão, obtidas através da análise de SEM.

Pós	TiO ₂	ZnO	Ultra Acelerador	Agente de Suspensão
Diâmetro (nm)	[163 - 400]		[140 - 3 x 10 ³]	[2.4 x 10 ⁴ - 1.2 x 10 ⁵]
Comprimento (nm)	-	[245 - 370]	-	-
Largura (nm)	-	[70 - 240]	-	-

Analisando os tamanhos, o TiO₂ e o ZnO possuem as menores dimensões de partículas. O ZnO apresenta uma geometria de partículas diferente dos restantes, paralelepípedica e outras são hexagonais, sendo que foram medidos o comprimento e a largura para estas. De referir que o tamanho de partículas é uma propriedade importante para a estabilidade das suspensões, já que partículas muito grandes terão tendência a sedimentar por ação da força gravítica.

É importante ter em conta que o ultra acelerador e o agente de suspensão, são utilizados nas suspensões numa reduzida quantidade comparativamente ao TiO₂ e ao ZnO.

A F0153 apresentou uma média de tamanho de partículas de 280.9 nm, os únicos pós que possuíam valores entre este tamanho é o TiO₂ e o ZnO. Este facto corrobora com as análises já realizadas anteriormente ao resíduo da F0153.

4.3 Caracterização das suspensões

4.3.1 Análise do tempo de armazenamento das suspensões

As suspensões de TiO₂, ZnO e a CPaste são consumidas em ritmos diferentes na Ansell. Isto deve-se ao facto de algumas formulações serem mais produzidas do que outras, sendo que cada formulação possui diferentes quantidade de suspensões. A Tabela 4.4 apresenta o tempo que as suspensões levam a ser totalmente consumidas.

Tabela 4.4 - Tempos de consumo das suspensões de CPaste, ZnO e TiO₂.

Suspensão	Tempo até ser totalmente utilizada (dias)
CPaste	3 - 4
ZnO	8
TiO ₂	15

Pela análise da Tabela 4.4, verifica-se que a suspensão de TiO₂ é a que possui um maior tempo de armazenamento até ser totalmente usada. Por este motivo, avaliou-se a estabilidade

das suspensões no dia em que estas foram produzidas ($t=0$), após 1 semana ($t=1$) e após 2 semanas ($t=2$). Este estudo permitirá avaliar a estabilidade das suspensões ao longo do tempo.

4.3.2 Potencial Zeta e tamanho de partículas das suspensões internas e do fornecedor alternativo

Como mencionado no Capítulo 1, as suspensões internas, ZnO, TiO₂, S e acelerador, utilizadas atualmente pela Ansell, apresentam separação de fases. Além disto, estas suspensões também tendem a formar aglomerados. A Ansell, de modo a contornar este problema, considerou um fornecedor alternativo (FA) para aquisição das suspensões dos mesmos compostos. A Figura 4.5 compara o aspeto das suspensões produzidas internamente na sala de mistura (SM) da Ansell e das adquiridas ao FA, após 3 dias de repouso.

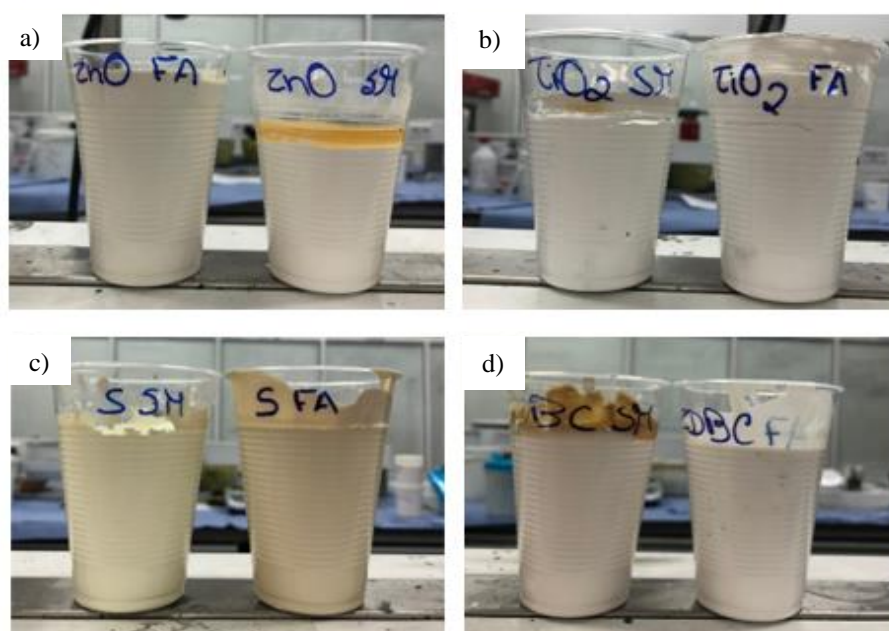


Figura 4.5 - Aspeto das suspensões produzidas internamente na SM da Ansell vs FA, após 3 dias de repouso: a) ZnO; b) TiO₂; c) S; d) Acelerador.

Através da Figura 4.5, verifica-se que as suspensões do FA não possuem separação de fases, contrariamente ao observado para as suspensões produzidas na Ansell. Este resultado indica que as suspensões do FA são mais estáveis do que as produzidas na Ansell.

Apesar dos resultados apresentados na Figura 4.5 serem os correspondentes a 3 dias em repouso, analisaram-se, em termos de tamanho de partícula e de potencial zeta, as suspensões produzidas na Ansell, na segunda semana, e as do FA já com cerca de 2 meses de prateleira (foram encomendadas outras, contudo não chegaram a tempo para análise por isso procedeu-se à análise nestas condições de armazenamento). Os resultados do potencial zeta e tamanho de partículas encontram-se na Figura 4.6 e 4.7 respetivamente

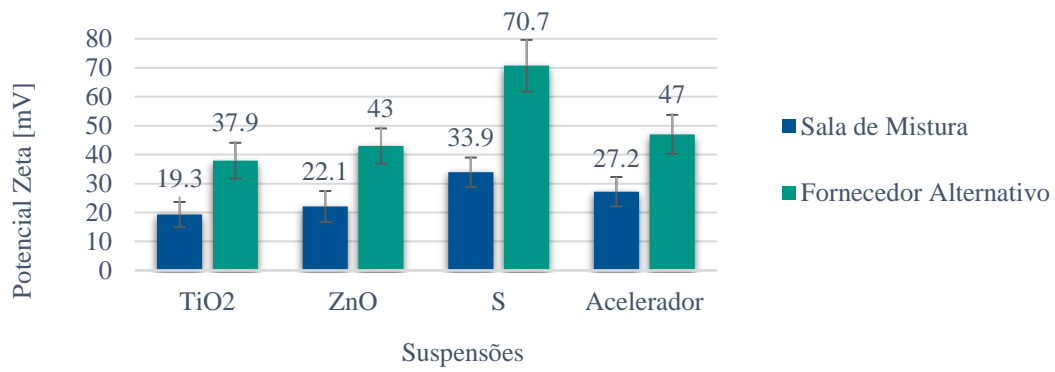


Figura 4.6 - Potencial Zeta das suspensões preparadas na SM para o t=2 e FA: TiO₂, ZnO, S e acelerador.

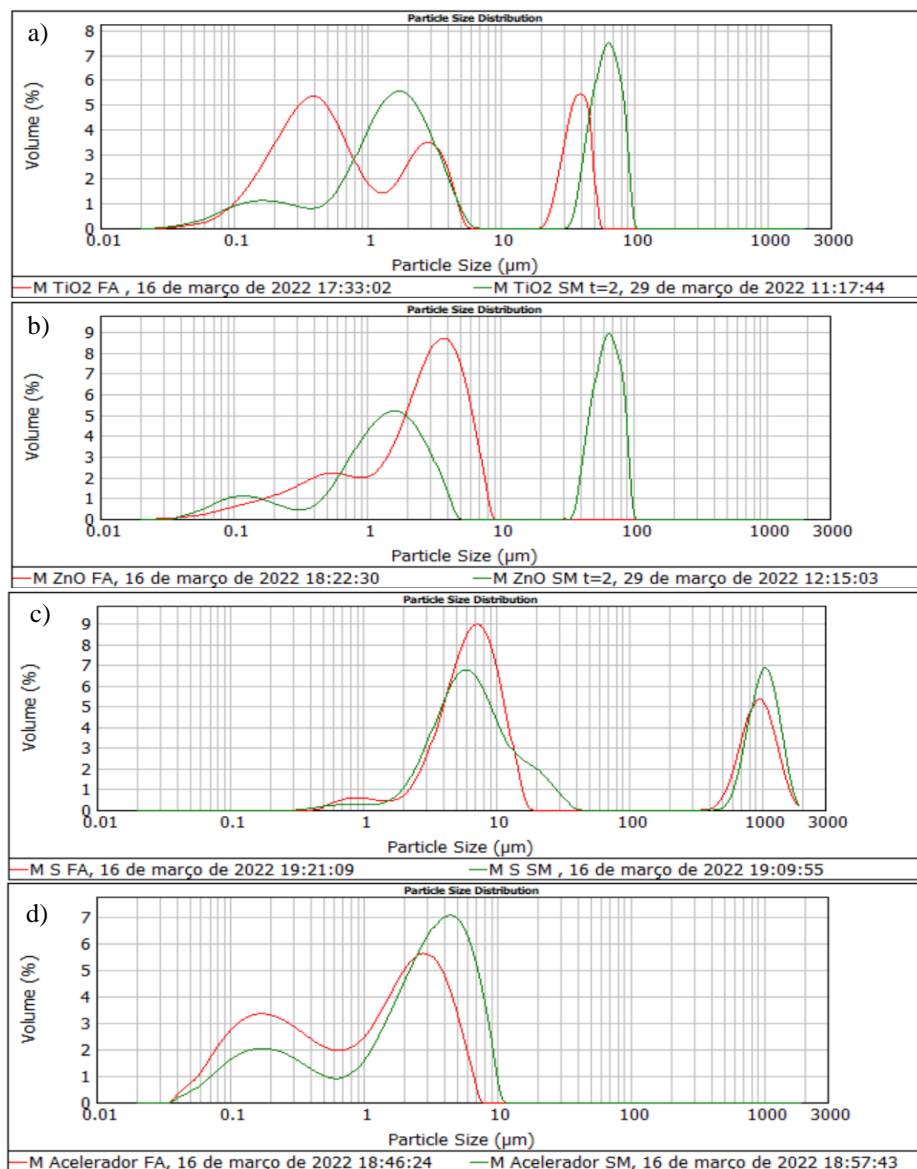


Figura 4.7 - Distribuição do tamanho das partículas das suspensões preparadas na SM para o t=2 e FA: a) TiO₂; b) ZnO; c) S; d) Acelerador.

Na Tabela 4.5, apresenta-se a avaliação do grau de estabilidade das suspensões, de acordo com a Tabela 2.2

Tabela 4.5 - Grau de estabilidade das suspensões internas e do FA.

Suspensão	Grau de Estabilidade	
	Suspensões internas	Suspensões FA
CPaste	Instável	-
TiO₂	Instável	Estabilidade moderada
ZnO	Estabilidade moderada	Estabilidade Boa
S	Estabilidade moderada	Estabilidade excelente
Acelerador	Instável	Estabilidade Boa

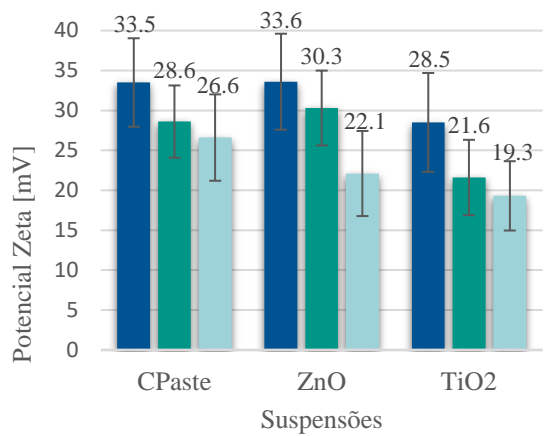
Os resultados mostram que todas as suspensões do FA possuem maior potencial zeta do que as produzidas internamente na Ansell. Isto indica que as suspensões do FA apresentam uma estabilidade consideravelmente maior do que a estabilidade das suspensões produzidas internamente, mesmo após um maior período de armazenamento.

No que respeita ao tamanho das partículas, estas são menores para as suspensões do FA, comparativamente às da sala de mistura. Destaca-se o ZnO, que para as suspensões da SM possui tamanhos de partículas que vão até aos 100 μm e as do FA vão apenas até aos 10 μm . Outro aspeto a salientar é o tamanho de partículas do S, que vão até 3000 μm , quer nas suspensões preparadas na Ansell, quer nas do FA; este tamanho é muito grande quando comparado com os restantes constituintes aqui analisados.

O facto do FA possuir um menor tamanho de partículas, aliado à sua maior estabilidade, leva a que as partículas da suspensão do FA tenham uma menor tendência para aglomerar e sedimentar.

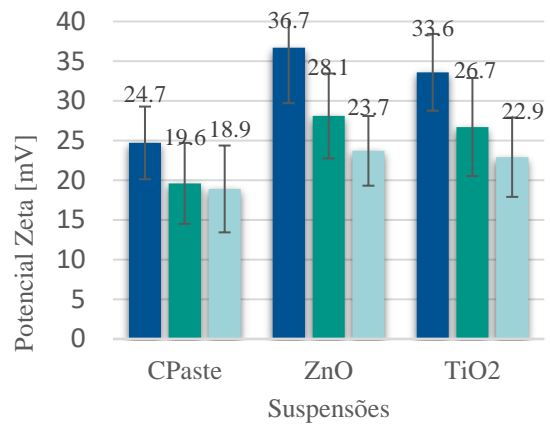
De seguida, procedeu-se à análise do potencial zeta e do tamanho de partícula das suspensões internas, para diferentes tempos de armazenamento, nomeadamente 1 semana ($t=1$) e 2 semanas ($t=2$). Os resultados foram comparados com o tempo 0. Para além das suspensões preparadas na SM da Ansell, foram ainda analisadas as suspensões preparadas no laboratório da Ansell. Estas últimas foram analisadas para efeitos de comparação.

Os resultados do potencial zeta obtidos para as suspensões produzidas na SM e no laboratório da Ansell são apresentados na Figura 4.8 e 4.9, respetivamente



■ Sala de Mistura t=0 ■ Sala de Mistura t=1
 ■ Sala de Mistura t=2

Figura 4.8 - Potencial Zeta das suspensões preparadas na sala de mistura (CPaste, ZnO e TiO₂), para diferentes tempos.



■ Laboratório t=0 ■ Laboratório t=1
 ■ Laboratório t=2

Figura 4.9 - Potencial Zeta das suspensões preparadas no laboratório (CPaste, ZnO e TiO₂), para diferentes tempos.

Através da análise dos resultados apresentados na Figura 4.8 e na Figura 4.9, verifica-se que ao longo do tempo o potencial zeta vai diminuindo para todas as suspensões. Isto indica que ao longo do tempo as suspensões perdem estabilidade. Tirando a CPaste feita em laboratório, todas as suspensões possuem uma estabilidade perto dos 30 mV para o t=0. Tendencialmente são mais estáveis em condições laboratoriais do que industriais mais uma vez com a exceção da CPaste.

Na Figura 4.10 e na Figura 4.11 encontram-se representados os resultados dos tamanhos das partículas para t=0, t=1 e t=2 para o laboratório e sala de mistura, respetivamente.

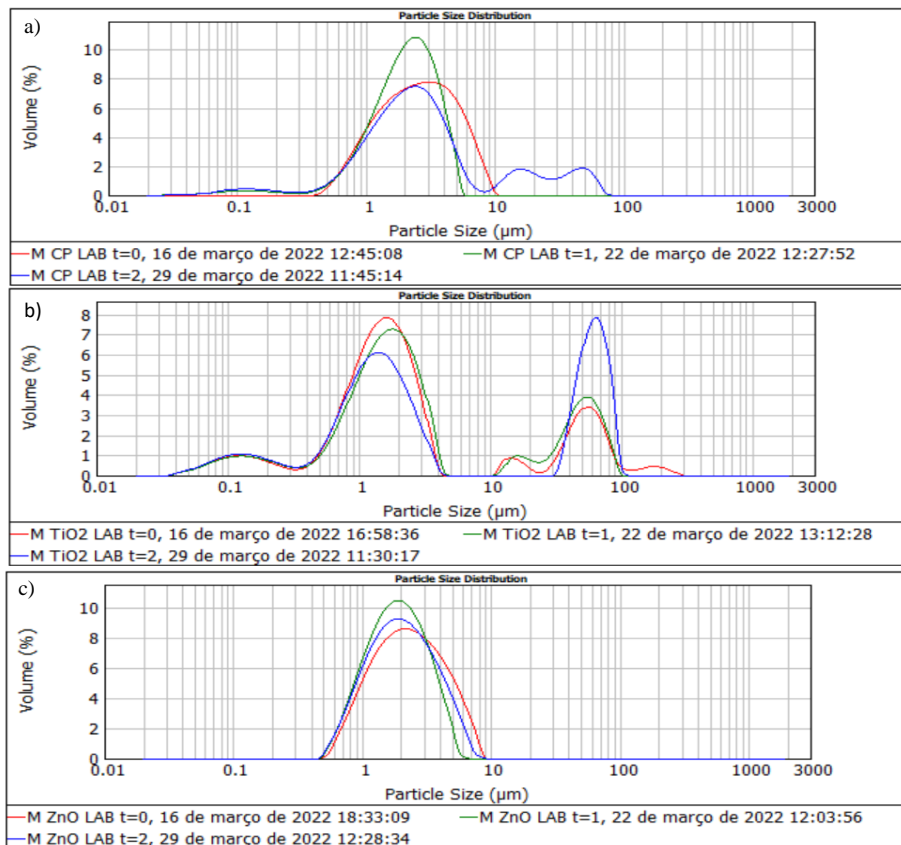


Figura 4.10 - Distribuição do tamanho de partículas para suspensões do laboratório: a) CPaste; b) TiO₂; c) ZnO.

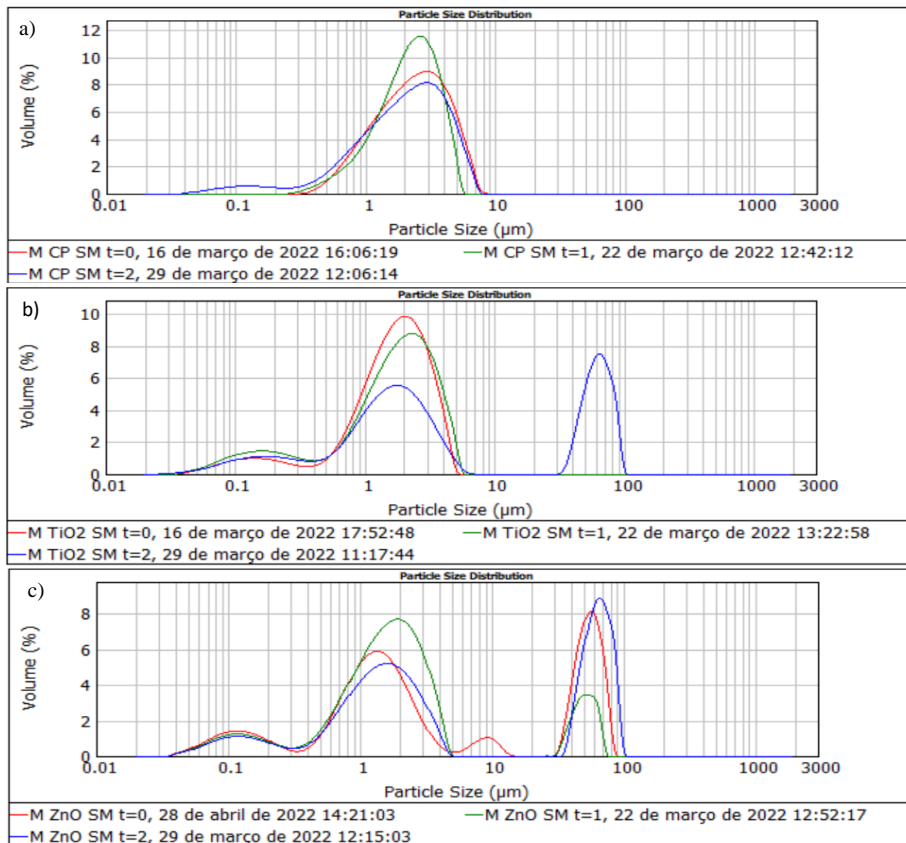


Figura 4.11 - Distribuição do tamanho de partículas para suspensões da SM: a) CPaste; b) TiO₂; c) ZnO.

De um modo geral, verifica-se um aumento do tamanho das partículas, presentes na suspensão, ao longo do tempo. Após 2 semanas, o tamanho das partículas é consideravelmente maior do que o observado no tempo 0. Este resultado sugere que as partículas, ao longo do tempo, estão a aglomerar.

Verifica-se que as partículas das suspensões de TiO_2 e CPaste feitas em laboratório, possuem um maior tamanho comparativamente às da SM. Este resultado pode ser explicado pelo facto de, na SM, as suspensões serem colocadas num moinho de bolas durante cerca de uma hora antes de serem utilizadas, o que não acontece em laboratório. O mesmo já não ocorre com a suspensão de ZnO. A suspensão de ZnO produzida em laboratório possui um menor tamanho de partícula o que pode explicar a maior estabilidade comparativamente ao da SM. Já a suspensão de CPaste de laboratório tem um maior tamanho de partículas apresentando por isso uma menor estabilidade.

Por último, a suspensão de TiO_2 da SM possui um menor tamanho de partículas, contudo a estabilidade é também menor comparativamente à do laboratório. Não se encontrou uma razão para este facto, mas este resultado pode estar relacionado com alguma heterogeneidade entre amostras retiradas nos tanques de mistura, por terem grande dimensão.

4.4 Otimização da estabilidade das suspensões produzidas internamente na Ansell utilizando ponteira de ultrassons e surfactantes.

Com o intuito de melhorar a estabilidade das suspensões produzidas atualmente na Ansell (CPaste, TiO_2 e ZnO), recorreu-se à utilização de ultrassons e/ou adição de surfactantes às suspensões.

Os ultrassons têm como objetivo aumentar a estabilidade através da quebra das forças de atração entre as partículas (Hielscher, 2017).

Os surfactantes atuam de forma repulsiva ou por impedimento estérico, o que promove a separação/desaglomeração das partículas (The Dow Chemical Company, 2020). O objetivo da sua utilização é aumentar a estabilidade das suspensões. As suspensões em estudo são já compostas pelo agente de suspensão. Este é um surfactante aniónico e por isso pode ser adicionado ao PEG, que é um surfactante não iónico, não interagindo muito com o agente de suspensão pois não possui cargas na sua cadeia (Dalton, 2011). Deste modo, o PEG 3000 e o PEG 600 não neutralizam as cargas de agente de suspensão.

O estudo de melhoria de estabilidade incluiu as seguintes abordagens:

- Aplicação de ultrassons nas suspensões;
- Adição de PEG 3000, em 1% em massa, às suspensões;

- Adição de PEG 3000, em 1% em massa às suspensões, com subsequente aplicação de ultrassons;
- Adição de PEG 600, em 3% em massa, às suspensões;
- Adição de PEG 600, em 3% em massa às suspensões, com subsequente aplicação de ultrassons.

A utilização da ponteira de ultrassons não se apresentou como uma mais-valia no que respeita ao aumento da estabilidade das suspensões de TiO_2 e ZnO . Este tratamento apenas mostrou ter efeito nas suspensões de CPaste (Figura 4.12). Este facto pode ser devido à CPaste possuir na sua constituição vários componentes (TiO_2 , ZnO , ultra acelerador, água, agente de suspensão e suspensão de S) podendo estar o surfactante a interagir melhor com algum destes componentes.

No que respeita à utilização dos dois surfactantes, PEG 600 e PEG 3000, verificou-se que estes não contribuíram para o aumento da estabilidade das suspensões, na medida em que as alterações no valor do potencial zeta são pouco significativas. Desta forma, verifica-se que, no caso das suspensões em estudo, a utilização de ultrassons ou a adição de surfactante não iónico não contribuem para o aumento de estabilidade.

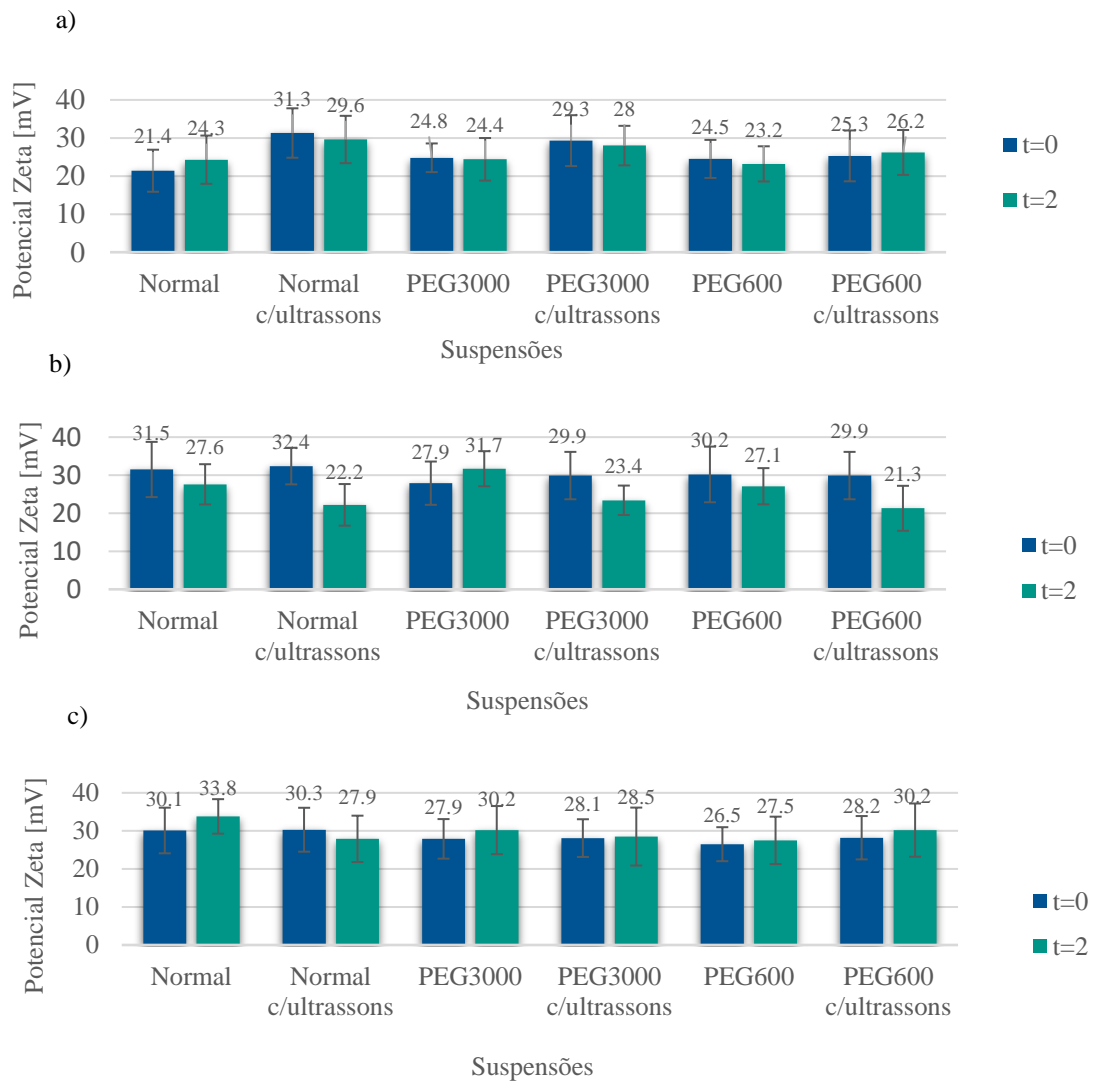


Figura 4.12 - Potencial Zeta das suspensões internas, após aplicação de ultrassons, após adição de PEG3000 e após adição de PEG600: a) CPaste; b) TiO₂; c) ZnO.

4.5 Efeito do aumento ou redução da percentagem mássica de agente de suspensão na estabilidade das suspensões

Com o intuito de perceber o comportamento das suspensões com a variação da quantidade de agente de suspensão, estudou-se o efeito do aumento ou da redução de 15% na massa do mesmo na estabilidade das suspensões. Estas alterações foram efetuadas para as suspensões de ZnO, TiO₂ e CPaste. A Figura 4.13 apresenta os resultados obtidos para o potencial zeta das suspensões em estudo quando nestas se aumentou e reduziu em 15% a quantidade de agente de suspensão.

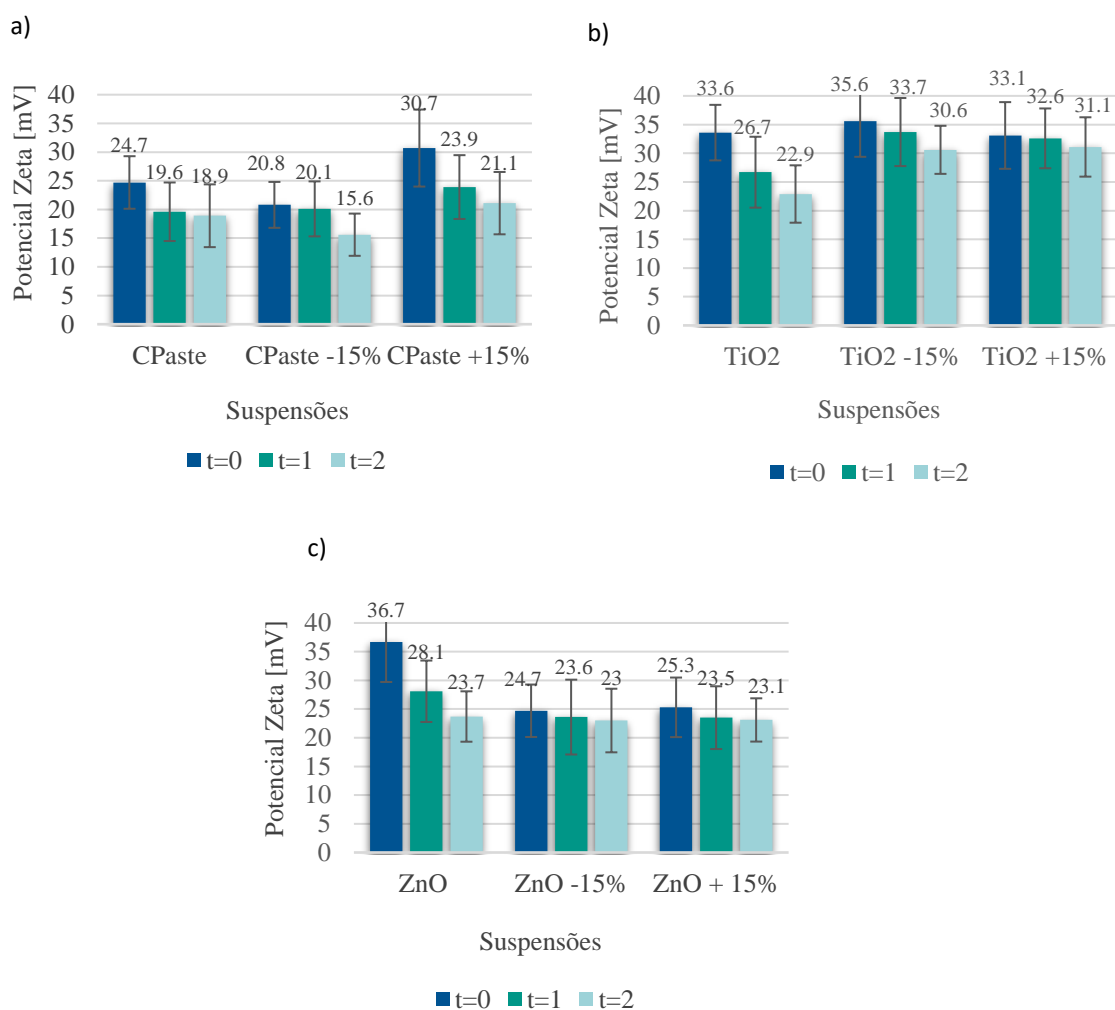


Figura 4.13 - Potencial Zeta em função da suspensão normal e com +/- 15% do Agente de Suspensão: a) CPaste; b) TiO₂; c) ZnO.

Os resultados mostram que não existe uma tendência no que respeita ao aumento ou diminuição da estabilidade das suspensões com o aumento ou diminuição em 15% da massa de agente de suspensão. A suspensão CPaste, com a adição de mais 15% de agente de suspensão, apresentou um potencial zeta significativamente mais elevado do que a suspensão original. No entanto, no caso da suspensão de TiO₂, tanto o aumento como a diminuição da quantidade de agente de suspensão, levaram a um ligeiro subida da estabilidade, sendo isto mais notório para o tempo de 1 e 2 semanas.

No caso da suspensão de ZnO, observa-se no geral um decréscimo da estabilidade para ambas as condições. Uma vez que estes resultados revelaram um efeito na estabilidade aquém do esperado, fizeram-se novos ensaios, mas desta vez com o aumento ou diminuição em 50%

da massa de agente de suspensão. Na Figura 4.14 estão apresentados os resultados obtidos para o potencial zeta.

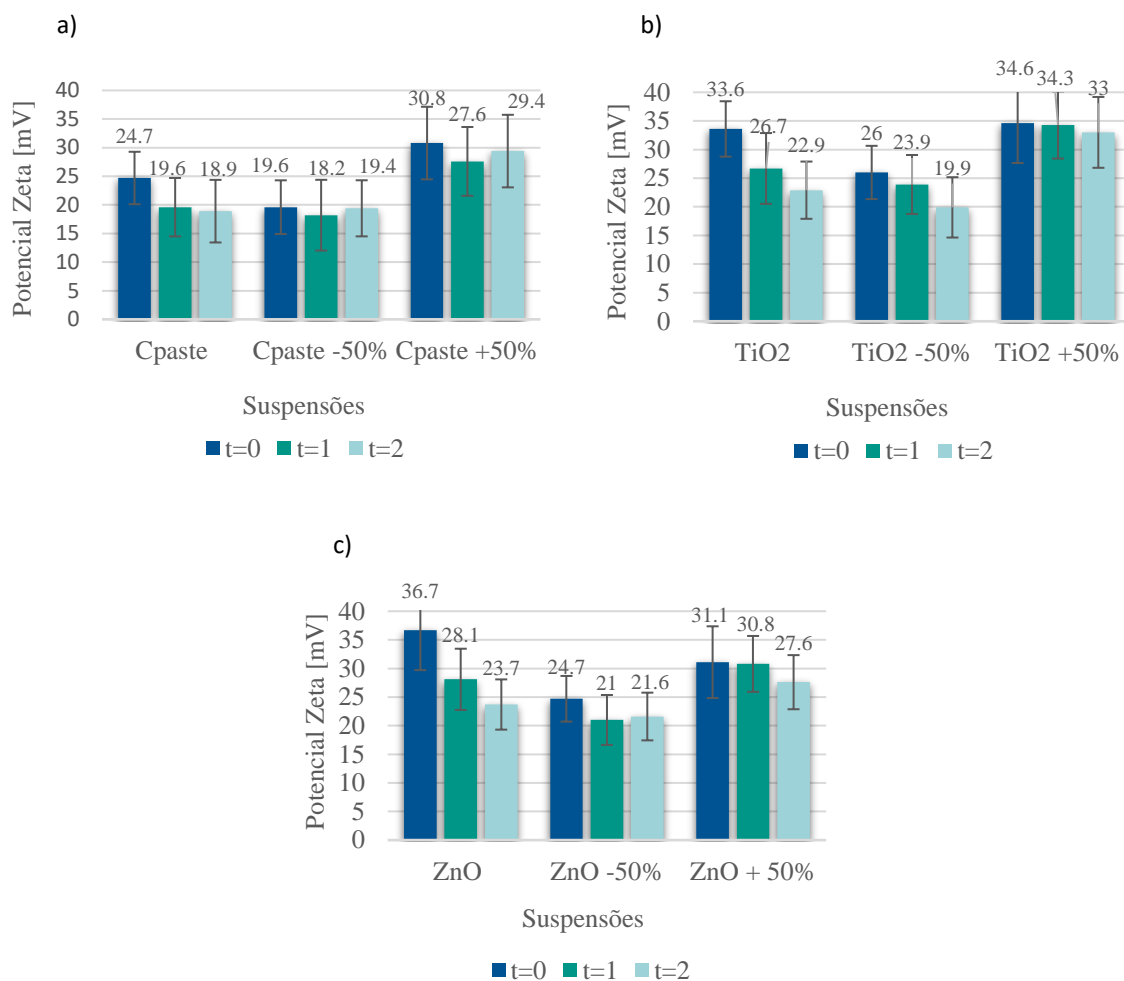


Figura 4.14 - Potencial Zeta em função da suspensão normal, FA e com +/- 50% do Agente de Suspensão. a) CPaste; b) TiO₂; c) ZnO.

Analisando os resultados, é possível verificar que a suspensão CPaste, com o aumento de 50% da massa de agente de suspensão, possui uma estabilidade superior quando comparada com a suspensão original. No caso das suspensões de TiO₂ e ZnO, o aumento da quantidade de agente de suspensão, não se traduziu num aumento de estabilidade no tempo 0.

De salientar que, para todas as suspensões, a adição de mais 50 % em massa de agente de suspensão, levou a que os valores de potencial zeta se mantivessem muito próximos em todos os instantes de tempo estudados, o que é indicativo da manutenção da estabilidade ao longo do tempo. Os valores de potencial zeta obtidos estão também mais próximos dos obtidos para as suspensões do FA (Figura 4.6), pelo que se optou por utilizar suspensões preparadas na Ansell com mais 50% em massa de agente de suspensão para os testes descritos nas próximas subsecções.

4.6 Análise do desempenho das formulações

Como já referido anteriormente, a Ansell fabrica várias formulações, demonstrado na Figura I.1 do Anexo I. Contudo, existem formulações que provocam mais problemas do que outras, como defeitos nas luvas e resíduos na produção. Estes problemas estão relacionados com a instabilidade das suspensões. Deste modo, decidiu-se analisar as formulações que apresentavam maior incidência, a nível de defeitos e produção de resíduos, sendo estas a F0153, F4740X, NITPUG e a F0119L. Estas formulações são um pouco diferentes entre si, tanto a nível de componentes como de quantidades desses componentes como já referido no subcapítulo 3.1.2 (Tabela 3.2).

As formulações F4740X e F0119L são bastantes semelhantes no que diz respeito às suas composições, apenas possuem diferentes pigmentos. Para além disto, os componentes apresentam também quantidade bastante idênticas.

As F0153 e NITPUG são também semelhantes entre si no que diz respeito aos componentes, contudo, para este caso, as quantidades são um pouco distintas. A NITPUG usa ainda CPaste, o que a distingue da F0153 que usa suspensões de cada componente (ZnO, acelerador, S e TiO₂), em separado.

Como estudado nos subcapítulos anteriores observou-se uma melhoria das suspensões para os seguintes casos:

- Suspensões de ZnO e TiO₂ demonstraram-se mais estáveis do que a suspensão de CPaste;
- Suspensões do FA com estabilidade bastante superior às suspensões produzidas internas;
- Suspensões internas com mais 50% de agente de suspensão apresentaram melhoria da estabilidade bem como a sua manutenção ao longo do tempo.

Deste modo, decidiu-se trocar a suspensão de CPaste pelas suspensões separadas e as suspensões separadas pela CPaste, incorporando posteriormente nas F4740X e F0153, respetivamente. As suspensões do FA e as com mais 50% de agente de suspensão foram também incorporadas nas F0119L, F4740X, F0153 e NITPUG.

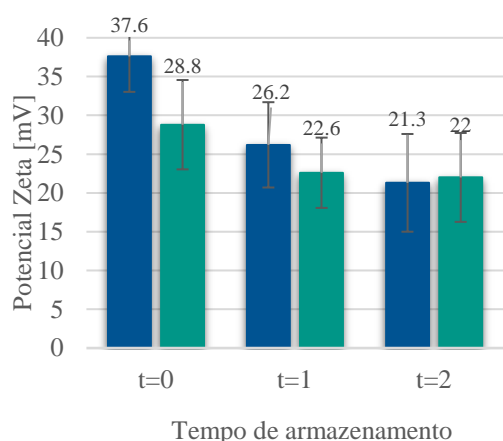
4.6.1 Estudo da F0153 com suspensões juntas e da F4740X com suspensões à parte

Na Ansell, como já referido em capítulos anteriores, em algumas formulações é feita uma mistura de pós de óxido de zinco, agente de suspensão e dióxido de titânio, água e

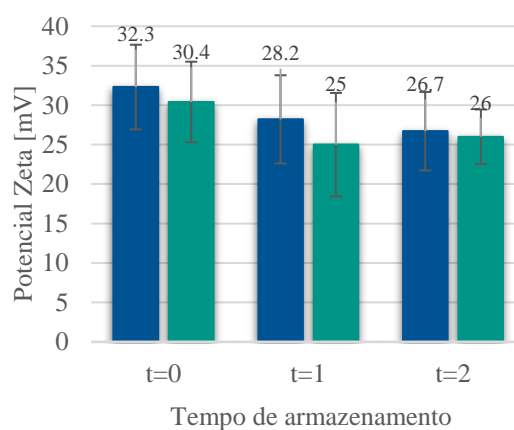
suspensão de enxofre, denominada de *curing paste*. Esta mistura tem como objetivo reduzir o número de pesagens, uma vez que várias formulações recorrem a este “cocktail” de componentes. Com o objetivo de estudar se a adição de CPaste ou dos compostos separados provoca alteração na estabilidade das formulações, foram realizados os seguintes passos para as formulações F0153 e F4740X:

- F0153 - foi realizada uma mistura prévia - CPaste - constituída pelos pós de óxido de zinco, acelerador, dióxido de titânio e a suspensão de enxofre, com as proporções dos agentes em separado e posteriormente adicionada à formulação;
- F4740X - os químicos utilizados na CPaste (óxido de zinco, agente de suspensão, dióxido de titânio, água e enxofre) foram adicionados como suspensões separadas na formulação;

Posteriormente, analisou-se o potencial zeta para as duas formulações, comparando com as originais, os resultados encontram-se nas Figura 4.15 e 4.16.



■ F0153 normal ■ F0153 c/suspensões juntas



■ F4740X normal ■ F4740X c/suspensões separadas

Figura 4.15 - Potencial zeta para as F0153 normal e com suspensões juntas em função do tempo de armazenamento.

Figura 4.16 - Potencial zeta para as F4740X normal e com suspensões separadas em função do tempo de armazenamento.

Analisando os resultados do potencial zeta é notório que, apesar de não muito significativa, há uma ligeira diminuição para as formulações F0153 suspensões juntas e para a F4740X com suspensões separadas. Desta forma, estas suspensões possuem uma menor estabilidade do que as produzidas atualmente na Ansell.

4.6.2 Estudo da estabilidade das formulações preparadas com as suspensões do FA e com as suspensões internas da Ansell com aumento de 50% em massa de agente de suspensão

As suspensões do FA e as suspensões internas com adição de mais 50% em massa de agente de suspensão, foram utilizadas nas quatro formulações em estudo (F0153, F0119L, NITPUG e F4740X), tendo sido avaliada as suas estabilidades. Foi também feita uma CPaste com as suspensões do FA. Os resultados do potencial zeta obtidos encontram-se na Figura 4.17.

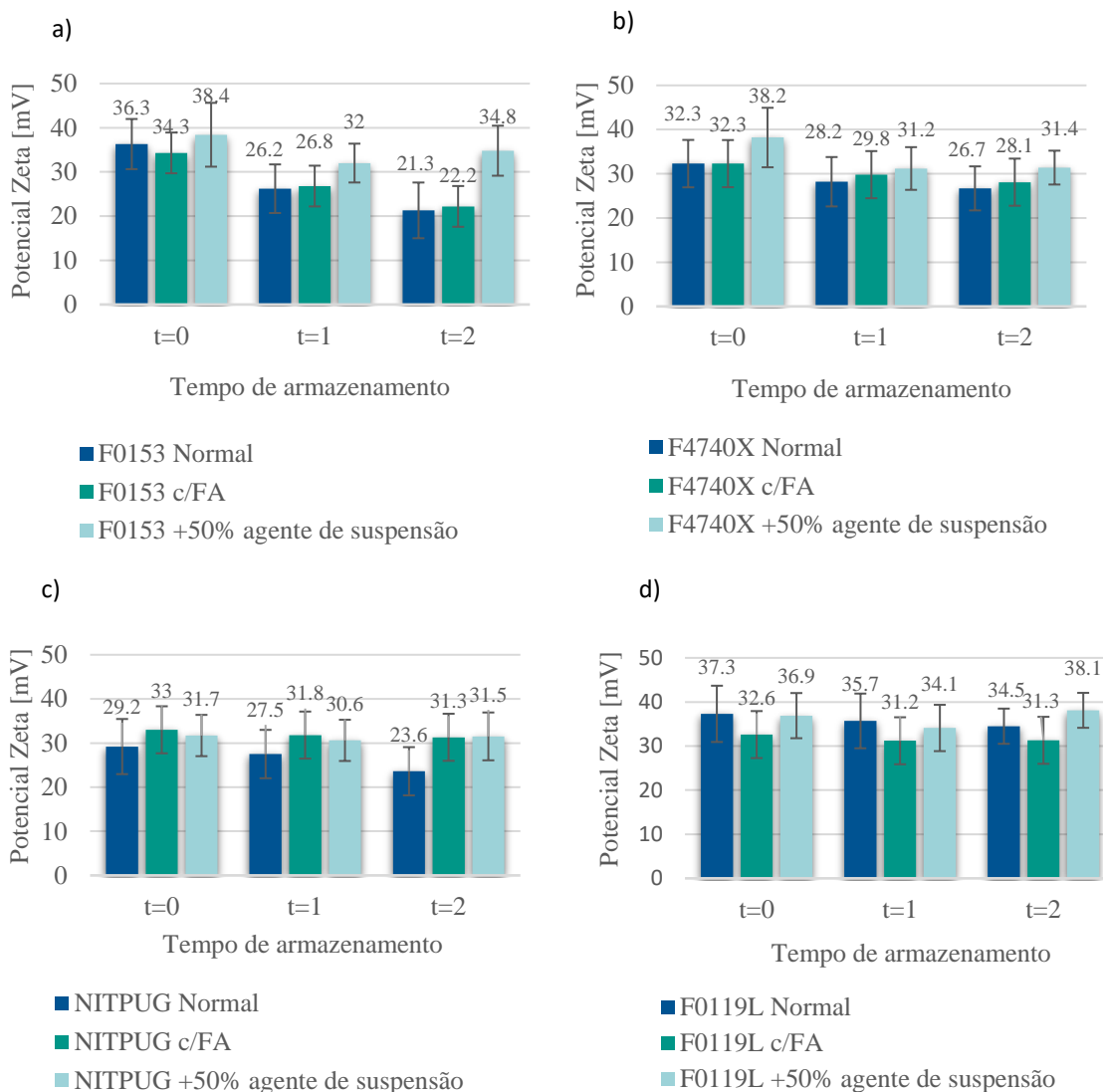


Figura 4.17 - Potencial Zeta das formulações, normais, FA e com +50% do Agente de Suspensão em função do tempo de armazenamento: a) F0153; b) F4740X; c) NITPUG; d) F0119L.

No caso das formulações F0153 e F4740X, verifica-se que a utilização de suspensões internas com mais 50% em massa de agente de suspensão levou a um aumento da estabilidade das formulações. No caso da NITPUG e da F0119L, o efeito positivo das suspensões do FA e das suspensões internas com mais 50% de agente de suspensão no aumento da estabilidade foi notório para maiores tempos de armazenamento.

Resíduo resultante das formulações

A estabilidade das formulações está de alguma forma ligada à quantidade de resíduo (depósito) que fica nos recipientes quando determinada formulação é retirada dos mesmos. Desta forma, avaliou-se o impacto que a utilização das suspensões do FA e das suspensões internas com mais 50% de agente de suspensão poderiam ter na diminuição de quantidade de resíduo para cada formulação. Para tal, prepararam-se em laboratório as formulações em estudo, as quais foram depois armazenadas durante um mês. Decorrido este tempo, foi pesada a formulação total, retirada a parte líquida e, por fim, pesado o resíduo que ficou no balde.

Na Tabela 4.6 está representado a quantidade de resíduos em percentagem, presente nas diferentes formulações. Para efeitos de comparação, foi também realizado o mesmo estudo para as formulações com suspensões normais.

Tabela 4.6 - Resíduos das formulações com suspensões normais, FA e +50% de agente de suspensão, a nível laboratorial.

	Formulação com suspensões normais	Formulação com suspensões do FA	Formulação com suspensões +50% Agente de Suspensão
NITPUG	12.78 %	8.33 %	1.02 %
F0153	7.20 %	6.24 %	1.84 %
F4740X	7.21 %	6.59 %	2.05 %
F0119L	11.36 %	6.59 %	2.09 %

Através da análise dos resultados conclui-se que as formulações com suspensões com mais 50% de agente de suspensão possuem menos resíduo do que as normais e do que as do FA. Este resultado é concordante com as estabilidades uma vez que, as formulações com mais 50% de agente de suspensão, no geral, possuem maiores estabilidades (valores da estabilidade estão na gama dos 38.4 mV - 31.5 mV). As formulações do FA apresentam uma menor quantidade de resíduo comparativamente às normais, contudo alguns valores de estabilidade são um pouco contraditórios. Isto pode ser devido às amostras em estudo, serem retiradas da parte não sedimentada pois pode existir sedimentado que se forma mais rápido caso as partículas sejam maiores.

Comparando o resultado da quantidade de sedimento com as estabilidades das formulações, constata-se que a NITPUG é a que produz maior quantidade de sedimentado, por sua vez também apresenta uma menor estabilidade para os três casos em estudo. A F0119L possuía a maior estabilidade, mas é das formulações que produziu uma maior quantidade de resíduo. Os resíduos resultantes da F0153 e F4740X apresentaram quantidades idênticas, sendo

as que produzem menos resíduos, contudo a F0153 possui valores de estabilidade ligeiramente mais elevados.

É de salientar que este estudo necessitava de mais medições para ser mais preciso. Apenas foi realizado uma medição para cada formulação.

Na Figura 4.18 são apresentadas figuras dos recipientes onde estiveram armazenadas as formulações.

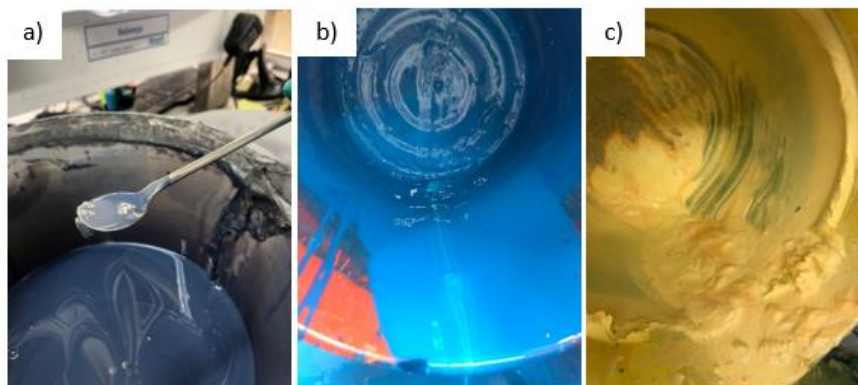


Figura 4.18 - Resíduos resultantes das formulações laboratoriais: a) NITPUG FA; b) F4740X +50% do agente de suspensão; c) F0119L normal.

4.7 Análise da resistência à abrasão das luvas com as formulações contendo as suspensões do FA e as suspensões com mais 50% de agente de suspensão.

Os resultados das abrasões na Ansell têm vindo a agravar-se. Parte das suspensões têm tendência a sedimentar sendo que este problema se reflete nos resultados das abrasões.

O teste de abrasão foi efetuado a luvas revestidas com as formulações preparadas com as suspensões do FA e com as suspensões produzidas internamente na Ansell sem e com, mais 50% em massa de agente de suspensão. Estas luvas foram preparadas a nível laboratorial. Nesta técnica avaliou-se o nível da luva definido pelo número de ciclos que suporta até serem observadas alterações no filme, o desgaste da luva é feito com recurso a lixas.

O teste de abrasão foi realizado para dois pares de luvas revestidas com determinada formulação. As luvas que serviram de controlo (com formulações normais) obtiveram níveis semelhantes aos obtidos em produção. Por este motivo os resultados das luvas com suspensões do FA e com mais 50% de agente de suspensão serão comparados aos resultados da produção.

Na Tabela 4.7 encontram-se os resultados do teste de abrasão, recorrendo a um código de cores. O vermelho é referente a uma abrasão pior do que a normalmente obtida para os artigos produzidos industrialmente, o verde a uma abrasão melhor do que a obtida em artigos de produção e o amarelo a uma abrasão idêntica à obtida para os artigos da produção. No Anexo

VI (Figuras VI.1 e VI.2) apresentam-se os resultados dos testes de abrasão realizados às luvas cuja formulação do revestimento foi feita com suspensões internas, suspensões do FA e com suspensões produzidas internamente com mais 50% em massa de agente de suspensão.

Tabela 4.7 - Resultados dos testes de abrasão para cada artigo.

Formulação/ Artigo	Suspensões do FA	Suspensões +50% agente de suspensão
F4740X/QB058	Idêntico à produção	Pior que a produção
F4740X/D47400	Idêntico à produção	Pior que a produção
F4740X/PB050	Pior que a produção	Pior que a produção
F4740X/PB070	Pior que a produção	Pior que a produção
F0119L/QY058	Melhor que a produção	Pior que a produção
F0153/N3500	Melhor que a produção	Melhor que a produção
F0153/N1500	Melhor que a produção	Idêntico à produção
NITPUG/P5000	*	Pior que a produção
NITPUG/P1100	Melhor que a produção	Pior que a produção

Melhor que a produção	Melhor que a produção
Idêntico à produção	Idêntico à produção
Pior que a produção	Pior que a produção

* Uma amostra não atingiu o nível pretendido as outras 3 tiveram níveis superiores à produção.

Os resultados indicam que, para a maioria dos artigos, as utilizações das suspensões do FA promovem um nível de abrasão superior. Os artigos N3500, N1500, QY058 e P1100 aguentaram um maior número de ciclos sem se deteriorarem. Os artigos QB058 e D47400 apresentaram um nível de abrasão idêntico aos produtos atualmente produzidos na fábrica, o mesmo já não aconteceu com os artigos PB070 e PB050.

As formulações com mais 50% de agente de suspensões apresentaram resultados menos positivos. A abrasão foi pior ou igual em praticamente todos os artigos. Apenas o artigo N3500 se revelou com uma melhor performance do que as luvas atualmente produzidas na Ansell.

4.8 Análise Económica

Para a análise económica deste projeto foi realizado um estudo aos custos que a Ansell suporta devido aos resíduos das formulações que provocam defeitos nas luvas e impossibilita a reutilização das formulações.

Quando se acaba produção de um determinado artigo, primeiro retira-se o que restou da formulação e daí transfere-se a formulação para um reservatório (IBC). Contudo, quando a produção termina, é possível observar sedimentados no tanque. Isto é um problema, uma vez que estes sedimentados podem conter compostos importantes que não estão a ser incorporados nas luvas, podendo provocar defeitos, tais como: COC, má vulcanização, entre outros. A formulação permanece armazenada no IBC até ser reutilizada. Esta é posteriormente junta com formulação nova, contudo quando se misturam estas duas formulações, observa-se sedimentação no fundo do IBC. Existem então três problemas que estão a ser abordadas neste estudo:

- Resíduos dos tanques de produção;
- Resíduos resultantes do armazenamento das formulações em IBC's;
- Corpos de composto (COC).

Deste modo, e de forma a contabilizar a quantidade de desperdício e consequentemente a quantidade de dinheiro perdido, realizou-se uma análise económica a esta problemática. Foi realizada uma recolha de dados desde o início deste estudo, contudo seria necessário mais tempo para coletar uma maior quantidade. Assim optou-se por utilizar dados já registados anteriormente.

Por conseguinte, foi possível avaliar a viabilidade da substituição das suspensões internas sendo que para tal, consideraram-se duas alternativas possíveis: utilização das suspensões do FA e utilização de suspensões com +50 % de agente de suspensão.

4.8.1 Sedimentação das formulações e incidência de COC

De modo a ser possível perceber quais os artigos que criam maior sedimentado nos tanques da produção, fez-se uma análise aos dados registados. Por falta de dados do sedimentado dos tanques de produção para o ano de 2021, foram utilizados os valores referentes a 2020. É de salientar que não houve alterações nas formulações quando comparadas com as atuais. Os resultados estão representados na Figura 4.19.

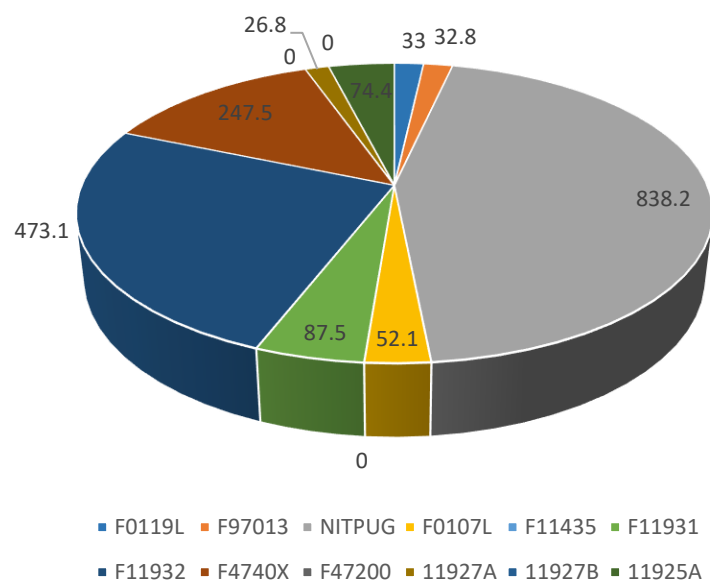


Figura 4.19 - Sedimentado dos tanques de produção, em kg, no ano de 2020.

Através da análise da Figura 4.19, é possível observar que o NITPUG foi a formulação que maior sedimentado produziu nos tanques de produção para o ano de 2020, sendo cerca de 838.20 kg - o mesmo aconteceu a nível laboratorial. Das quatro formulações em estudo, esta é também a que apresenta uma menor estabilidade (29.2 mV). Contrariamente, a nível laboratorial não foi a suspensão que apresentou uma maior quantidade de resíduo. A F11932 é a segunda a possuir uma maior quantidade de sedimentado, contudo não foi realizado o estudo desta uma vez que, está a sofrer alterações por parte do departamento R&D. A F0119L a nível laboratorial apresentou a maior quantidade de resíduo, já a nível industrial apresentou menos resíduo do que a NITPUG. É necessário ter em conta que estes dados são para uma escala industrial e por isso pode não corresponder ao que é realizado em laboratório. Outras formulações apresentam regularmente sedimentados, como por exemplo a F0153, contudo devido a não existir registos elas não foram contabilizadas.

No total, para o ano de 2020 foi contabilizado 1855.4 kg de formulação sedimentada nos tanques de produção o que resultou numa perda de 2938.64 € para a Ansell.

Após a utilização das formulações nos tanques de *dipping*, estas são armazenadas em IBC's durante um determinado período, de forma a poderem ser reutilizadas quando necessário. No geral, 4.5% de cada formulação é desperdiçada. Isto deve-se à sedimentação de resíduos enquanto as formulações estão armazenadas.

No ano de 2021 foi desperdiçado um total de 27116.1 kg de formulação armazenada, o que resultou numa perda para a Ansell de 70107.95 €. As formulações NITPUG, F4740X,

F0119L e F0153 são das que mais contribuem para este valor uma vez que também foram produzidas em grande quantidade durante o ano de 2021.

De forma a identificar-se quais as formulações nas quais os defeitos COC têm maior incidência, foi feito o levantamento do número de artigos com defeito em cada uma das LP's, no ano de 2021. Os resultados são apresentados na Figura 4.20.

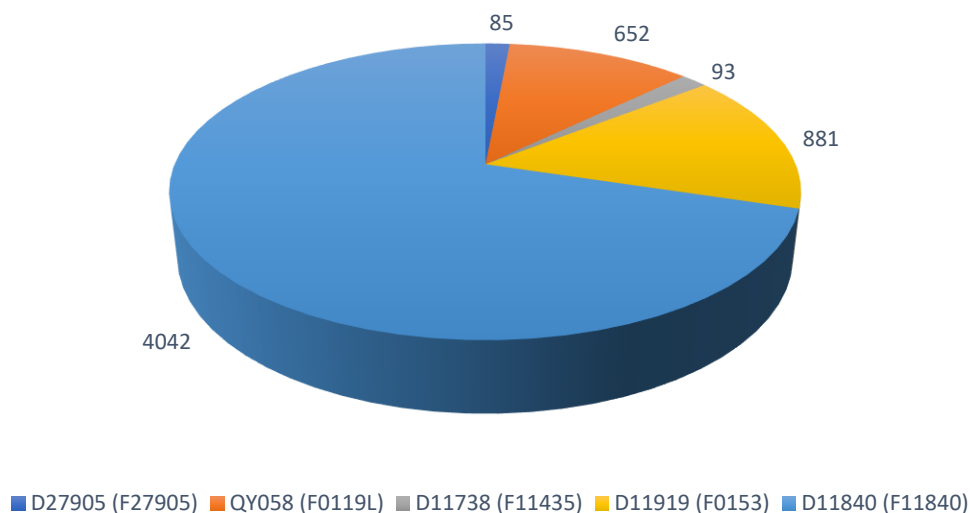


Figura 4.20 - Artigos com maior número de COC para o ano de 2021.

No total, os artigos da Figura 4.20 representam uma perda de 2465.99 € para o ano de 2021. Os dados referem-se aos artigos que apresentaram mais COC no ano de 2021. No entanto, há outros artigos que também possuem o mesmo problema, mas com menor incidência, logo o custo associado à presença de COC nas luvas é superior ao contabilizado para este estudo. É importante referir que devido à falta de dados não foram mais artigos contabilizados.

A F11840, para os dados contabilizados, foi a que apresentou uma maior quantidade de COC para o ano de 2021, contudo esta formulação não foi estudada pelo mesmo motivo da F11932. Relativamente à F0119L apresentou uma menor quantidade de COC comparativamente à F0153. Esta última possui uma menor estabilidade o que pode estar a induzir para um aumento do número de defeitos.

4.8.2 Suspensões do fornecedor alternativo vs internas

Os estudos das suspensões do FA revelaram uma melhoria na estabilidade de algumas das formulações ao longo do tempo, nomeadamente da F0153, F4740X e NITPUG. Com o objetivo de verificar se é compensatório a nível económico a mudança das suspensões internas pelas do FA realizou-se uma análise de custos. Compararam-se os custos das suspensões atuais

utilizadas na Ansell e das suspensões do fornecedor alternativo, a informação está representada na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Custo por kg das suspensões atuais da Ansell vs as do FA.

Suspensões	Custo das suspensões atuais usadas na Ansell (€/kg)	Custo das suspensões do FA (€/kg)
Enxofre	3.00	1.58
Dióxido de Titânio	2.38	3.84
Acelerador	7.56	4.12
Óxido de Zinco	2.59	3.76
<i>Curing paste</i>	2.58	3.09

Os resultados apresentados permitem concluir que os custos das suspensões do fornecedor alternativo não são muito competitivos, no entanto, caso se comprove, poderão reduzir custos que surgem a jusante do processo.

Como as suspensões são utilizadas em quantidade diferentes para cada formulação, calculou-se para o ano de 2021 o custo em suspensões para todas as formulações utilizadas neste mesmo ano. Este cálculo foi efetuado para as suspensões utilizadas internamente e para o caso de se trocar a suspensões internas pelas suspensões do fornecedor alternativo. Assim, obtiveram-se os seguintes resultados:

- Custo das suspensões internas - 184588.8 €/ano
- Custo das suspensões do fornecedor alternativo - 213922.8 €/ano

Deste modo é possível concluir que se no ano de 2021 tivessem sido utilizadas as suspensões do fornecedor alternativo, a Ansell teria gasto mais 29334 €. Contudo, apesar destas suspensões ficarem mais caras é importante ter em conta a redução de desperdícios que irão existir, como é o caso do COC, sedimentos nos taques e dos resíduos das formulações.

Com o intuito de se obter uma análise económica mais pormenorizada, foram considerados três cenários tendo por base a redução do COC, sedimentados nos tanques e resíduos das formulações resultantes do armazenamento. Os pressupostos considerados estão representados na Figura 4.21.

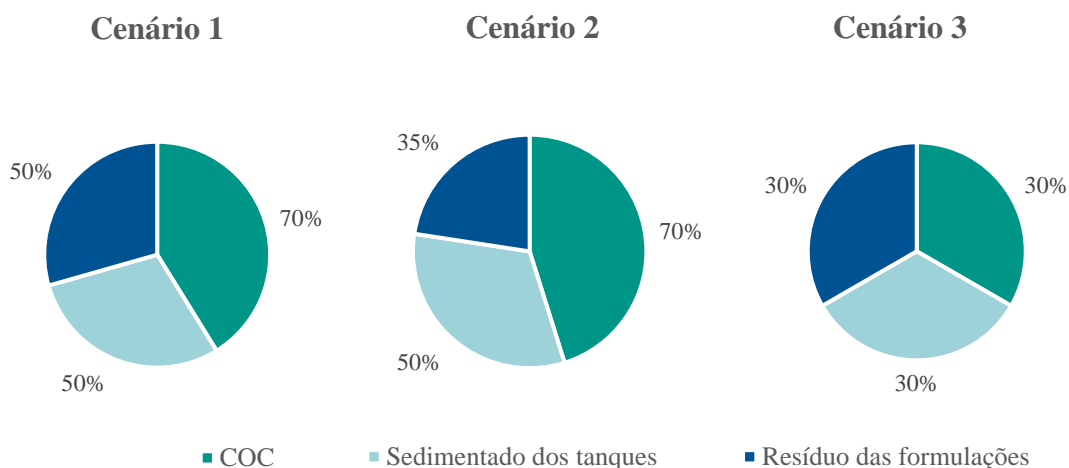


Figura 4.21 - Prossupostos para a redução do COC, sedimentados dos tanques e resíduos das formulações com a utilização das suspensões do FA.

Para o Cenário 1, considerado o melhor, teve-se em conta uma redução de 70% de COC, 50 % de sedimentado dos tanques e 50 % de resíduos das formulações. No caso do Cenário 2, sendo este o intermédio, tem-se uma redução de 70% do COC, 50 % de sedimentado dos tanques e 35 % de resíduos das formulações. Por último, Cenário 3, sendo este o pior, pressupõe-se uma redução de 30% do COC, 30 % de sedimentado dos tanques e 30 % de resíduos das formulações. Para os cenários 1 e 2 obteve-se uma poupança total de 11133 €/ano e 617 €/ano, respetivamente. Esta é uma diferença significativa uma vez que, foi reduzida em 15% a percentagem de resíduos das formulações para o cenário 2, sendo este o problema que acarreta um maior custo. O cenário 3 já apresentou prejuízo, sendo este de 4462 €/ano.

Conclui-se que para o caso dos cenários 1 e 2 o uso das suspensões do FA é viável. Já no caso do Cenário 3, existe ainda um gasto adicional de 4462 €/ano ou seja a redução do COC, dos sedimentados e dos resíduos das formulações não é suficiente para compensar o custo gasto nas suspensões do fornecedor alternativo.

4.8.3 Suspensões internas vs com +50% de agente de suspensão

A substituição das suspensões internas pelas de mais 50% de agente de suspensão melhorou a estabilidade da maioria das formulações. Para o tempo de duas semanas de análise as formulações F0119L, F0153 e F4740X possuíam todas estabilidades superiores comparativamente às formulações com suspensões normais. A formulação NITPUG não apresentou estabilidade superior, mas manteve-se igual à NITPUG com suspensões normais. Assim, tal como para as suspensões do FA, realizou-se uma análise económica à substituição das suspensões internas pelas com mais 50% de agente de suspensão.

A adição de mais 50% de agente de suspensão faz com que as formulações fiquem ligeiramente mais caras. Com o intuito de se descobrir o quanto mais caras ficam foi realizada uma análise, novamente ao ano de 2021, caso estas suspensões com +50% de agente de suspensão fossem utilizadas.

Depois de realizados os cálculos dos custos para o ano referido com a utilização das suspensões atuais e das suspensões com +50% de agente de suspensão, conclui-se que os custos destas últimas acarretavam uma subida nos gastos da Ansell de 150.00 €/ano. Este valor é bastante reduzido uma vez que, a quantidade de agente de suspensão utilizado também é pequena e mesmo com +50% a diferença é pouco significativa. Tal como na troca das suspensões internas pelo FA, existe a possível redução de COC e sedimentados sendo estes uma razão para a justificação do investimento de 150 €/ano.

4.9 Proposta de implementação das suspensões do fornecedor alternativo

Como já referido no Capítulo 2, atualmente as suspensões de TiO₂, ZnO e CPaste são produzidas na Ansell. Para a produção destas suspensões é necessário ter disponível:

- Matérias-primas e local no armazém para as mesmas;
- Operadores para a sua produção;
- Locais para a produção;
- Locais na sala de mistura para armazenamento das suspensões.

Para além de todo o espaço e tempo requerido, a preparação das suspensões acarreta perigos de exposição e manuseio, bem como a exposição do operador a cargas, uma vez que os químicos em pó vêm em sacos de 95 kg.

Comprar suspensões ao fornecedor alternativo pode trazer vantagens à Ansell. Uma das principais vantagens foi a analisada anteriormente neste estudo: maior estabilidade das suspensões quando comparadas com as utilizadas internamente, o que consequentemente pode possibilitar a redução do COC, sedimentados nos tanques e resíduos das formulações. Esta melhoria ocorre efetivamente nas formulações que acarretam mais problemas. Outra vantagem é a não necessidade de gastar tempo com a produção destas suspensões, ou seja, os operadores não vão estar ocupados com esta tarefa nem estarão sujeitos aos perigos inerentes à atividade, como por exemplo o contacto com substâncias químicas perigosas que é o caso dos pós utilizados. Na Tabela 4.9 está representada a percentagem de melhoria para o tempo de trabalho dos operadores, estabilidade e perigo de exposição a substâncias químicas.

Tabela 4.9 - Percentagem de melhoria para o tempo de trabalho dos operadores, estabilidade das suspensões e perigo de exposição a substâncias químicas.

Métrica	Antes	Depois	% de melhoria
Tempo/min	60	15	75.00
Estabilidade/ mV	30.00	50.00	61.20
Perigo de Substâncias/nível (1-5)	5	1	80.00

Contudo, apesar destes prós, ainda existem contras na aquisição das suspensões do fornecedor alternativo. Um exemplo disso é a utilização de barricas para o armazenamento das suspensões, visto que em vez de pós serão suspensões. Estas barricas ocuparão um maior espaço no armazém e o manuseio destas é mais difícil quando comparado com os sacos de pó. Outra das desvantagens é o custo da água, uma vez que a água utilizada internamente é mais barata do que comprar a água já contida na suspensão. A dependência de apenas um fornecedor pode também ser um fator influenciador, pois pode haver a falha de fornecimento deste estando a produção dependente disso.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho seguiu uma abordagem baseada na metodologia DMAIC⁵, com passos bem definidos para a resolução dos problemas e com foco na melhoria contínua. O projeto foi realizado a nível industrial, na Ansell Portugal. Iniciou-se pela definição, focando-se no estudo das suspensões utilizadas em formulações de acrilonitrilo butadieno. Estas suspensões possuem alguns problemas como é o caso da separação de fases e a formação de aglomerados. Também provocam defeitos nas luvas (COC), sedimentado nos taques de produção e nos IBC's. Na etapa de medição foi calculado o custo por ano que estes três problemas apresentam para a Ansell sendo este de 75512.58 €.

A etapa seguinte foi a de análise onde se estudou em primeiro lugar a caracterização dos resíduos das formulações, NITPUG e F0153. Observou-se que a F0153 possui uma grande quantidade de resíduos inorgânicos, sendo que 72% do TiO₂ inicial fica no resíduo. Por outro lado, o resíduo da NITPUG possui uma maior percentagem de resíduo orgânico. Este resultado não era o esperado uma vez que a NITPUG possui uma maior quantidade de TiO₂ na formulação inicial.

Posteriormente, procedeu-se à caracterização dos pós utilizados atualmente na Ansell - TiO₂, ZnO, ultra acelerador e agente de suspensão. Este estudo teve por objetivo identificar a hidrofobicidade dos pós. O único pó com comportamento hidrofóbico foi o ultra acelerador, assim concluiu-se que o problema da destabilização não está relacionado com a hidrofobicidade. Também foi realizada uma análise SEM aos pós, onde foi possível constatar que o TiO₂ e o ZnO possuem tamanhos idênticos aos do resíduo da formulação F0153.

O estudo das suspensões atualmente produzidas na Ansell permitiu entender que possuem separação de fases, ou seja, são bastante heterogéneas. Recorreu-se a alguns métodos para o aumento da estabilidade das suspensões internas (CPaste, ZnO e TiO₂) que não apresentaram resultados tão promissores quanto esperado em termos de melhoria da estabilidade das suspensões. Os estudos em questão foram os seguintes:

- Suspensões com incorporação de PEG 3000;
- Suspensões com incorporação de PEG 600;
- Suspensões com ultrassons;
- Suspensões com incorporação de PEG 3000 e ultrassons;
- Suspensões com incorporação de PEG 600 e ultrassons;

⁵ Metodologia constituída por cinco etapas – Definir, Medir, Analisar, Implementar e Controlar – que permitem simplificar a resolução de problemas.

- Suspensões com +/- 15% de agente de suspensão.

Adicionalmente, de modo a estudar-se se a adição da suspensão de CPaste ou dos compostos em separado nas formulações provocam alterações na estabilidade das formulações foram alteradas as receitas para a F0153 e F4740X. Deste estudo conclui-se que esta alteração em nada favorecem a melhoria da estabilidade das formulações.

Avaliaram-se então suspensões de um fornecedor alternativo (ZnO, TiO₂, S e acelerador), ao longo de três semanas. Concluiu-se que estas possuem uma estabilidade bastante superior às suspensões atualmente utilizadas na Ansell, em média existiu uma melhoria de 61.2%. Os tamanhos das partículas destas suspensões são inferiores às das suspensões internas, o que mitiga significativamente o fenómeno de sedimentação. As suspensões com +50% de agente de suspensão também se revelaram potencialmente melhores. A estabilidade foi consideravelmente superior e manteve-se ao longo de três semanas quando comparada com as suspensões utilizadas atualmente.

Devido às estabilidades superiores das suspensões do fornecedor alternativo e com +50% de agente de suspensão, comparativamente às suspensões internas, incorporaram-se as suspensões nas formulações em estudo (NITPUG, F0119L, F0153 e F0119L). Os resultados do potencial zeta demonstraram-se favoráveis quando comparados com as formulações de suspensões normais. Posto isto, produziram-se luvas a nível laboratorial, para os artigos que apresentam maior número de defeitos. De seguida foram realizados testes de abrasão, onde a maioria dos artigos com suspensões do FA demonstraram níveis superiores de resistência aos obtidos em produção. Já os artigos com +50% de agente de suspensão revelaram níveis inferiores aos da produção.

Realizou-se uma análise económica onde foi previamente feita uma pesquisa aos custos que a Ansell possui com os resíduos das formulações (sedimentados nos tanques de produção e resíduos do armazenamento de formulações nos IBC's) que provocam defeitos nas luvas (COC) e impossibilita a reutilização das formulações. De seguida foi realizado o estudo para avaliar se seria compensatório as trocas das suspensões pelas do FA. Foi comprovado que esta implementação é viável para um cenário com uma redução por ano de 35% de resíduo das formulações, 50% de sedimentado dos tanques e 70% de COC. A implementação das suspensões com +50% de agente de suspensão acarreta um aumento de 150 € por ano, não contabilizando a redução de custos devido a resíduos e defeitos.

Os ensaios laboratoriais com as suspensões com +50% de agente de suspensão não se revelou uma hipótese uma vez que as abrasões apresentaram resultados piores dos que a Ansell

possui atualmente. Por outro lado, as suspensões com FA demonstraram-se mais eficazes. Apesar dos resultados terem sido potencialmente melhores, não foram suficientemente bons para estas suspensões serem aprovadas e passarem à aplicação a nível industrial.

As perspetivas futuras para este projeto seriam:

- Substituição de agente de suspensão aniónicos por outro alternativo e replicar o que foi realizado neste projeto;
- Realizar mais análises de SEM, térmicas e elementares a diferentes amostras de resíduos de forma a ter resultados mais representativos;
- Testar suspensões de outros fornecedores alternativos;
- Procurar um fornecedor alternativo para TiO_2 e S devido a apresentarem o maior tamanho de partículas;
- Moer as suspensões de TiO_2 e S.

É importante ter em conta que todas estas melhorias realizadas à escala laboratorial teriam de ser reproduzidas à escala industrial de modo a poderem serem comprovadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adamson, A., & Gast, A. (1997). *Physical chemistry of surfaces* (Inc. John Wiley & Sons, Ed.; 6th ed.).
- Amran Tengku Mohd, T., Zaidi Jaafar, M., Anugerah Ali Rasol, A., & Fauzi Hamid, M. (2017). Measurement of Streaming Potential in Downhole Application: An Insight for Enhanced Oil Recovery Monitoring.
- Analytik “ZETA POTENTIAL – WHAT IS IT AND HOW CAN IT BE CHARACTERISED?”, acessado a 02/04/2022, disponível em <https://analytik.co.uk/zeta-potential-what-is-it-and-how-can-it-be-characterised/>.
- Anand, K., & Varghese, S. (2017). Role of Surfactants on the Stability of Nano Zinc Oxide Dispersions. *Particulate Science and Technology*, 35(1), 67–70. <https://doi.org/10.1080/02726351.2015.1131787>
- Ansell, “About us”, 2022b, acessado a 07/03/2022, disponível em <https://www.ansell.com/us/en/about-us/our-history>.
- Ansell, “ActivArmr® 47-200”, 2022e, acessado a 03/03/2022, disponível em <https://www.ansell.com/pt/pt/products/activarmr-47-200>.
- Ansell, “ActivArmr® 80-409”, 2022f, acessado a 03/03/2022, disponível em <https://www.ansell.com/pt/pt/products/activarmr-80-409>.
- Ansell, “HyFlex® 11-931”, 2022g, acessado a 20/03/22, disponível em <https://shop.ansell.com/us/s/product/hyflex-11931-size-70/01t90000007kAAe>.
- Ansell, “HyFlex® 11-900”, 2022d, acessado a 03/03/2022, disponível em <https://www.ansell.com/pt/pt/products/hyflex-11-900>.
- Ansell, “Produtos”, 2022a, acessado a 04/03/2022, disponível em <https://www.ansell.com/pt/pt/products>.
- Ansell, “Sobre nós”, 2022c, acessado a 07/03/2022, disponível em <https://www.ansell.com/br/pt/about-us/why-ansell>.
- Anton Paar, “The principles of dynamic light scattering”, 2022, acessado a 08/04/2022, disponível em <https://wiki.anton-paar.com/in-en/the-principles-of-dynamic-light-scattering/>.
- Araujo-Morera, J., López-Manchado, M. A., Verdejo, R., & Hernández Santana, M. (2022). Unravelling the effect of healing conditions and vulcanizing additives on the healing performance of rubber networks. *Polymer*, 238. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124399>
- Babick, F. (2016). *Suspensions of Colloidal Particles and Aggregates* (J. Manuel & V. Millán, Eds.; Vol. 20). Springer. <http://www.springer.com/series/6433>
- Brookfield, “DV1 Digital Viscometer Our Workhorse QC Viscometer”, 2022, acessado a 01/06/2022, disponível em <https://go.brookfieldengineering.com/l/960592/2022-03-25/d546?gclid=CjwKCAjw2f->

VBhAsEiwAO4INeAHzqFDXuAn4vKrUE8PnbL2pRzNC6E4E7dEOuFOzND9jT6Jz6DT
6YxoCzCgQAvD_BwE.

- Caetano M., “Borracha de acrilonitrilo butadieno carboxilado (XNBR)”, acessado a 14/04/2022, disponível em <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/borrachas-sinteticas/borracha-de-acrilonitrilo-butadieno-carboxilado-xnbr/>.
- Dalton, D. (2011). *Tensoativos química, propriedades e aplicações* (Edgard Blücher Ltda., Ed.; 1a).
- Dataphysics, “Surfactants & critical micelle concentration (CMC)”, 2022, acessado a 07/07/2022, disponível em <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/surfactants-cmc/>.
- Dunlap, M., & Adaskaveg, D. J. E. (1997). *Introduction to the Scanning Electron Microscope*.
- Ebrahimi, F., & Heidari, E. (2015). World’s largest Science, Technology & Medicine. In *Graphene - New Trends and Developments*. InTech. <https://doi.org/10.5772/61564>
- Endress+Hauser, “4-channel transmitter Liquiline CM444”, 2022b, acessado a 01/06/2022, Disponível em <https://www.endress.com/en/field-instruments-overview/liquid-analysis-product-overview/digital-field-transmitter-cm444?t.tabId=product-overview>.
- Endress+Hauser, “Digital pH sensor Memosens CPS61E”, 2022a, acessado a 01/06/2022, disponível em <https://www.endress.com/en/field-instruments-overview/liquid-analysis-product-overview/digital-pH-sensor-memosens-cps61e?t.tabId=product-overview>.
- Eurofins, “Elemental Analysis”, 2022, , acessado a 29/04/2022, disponível em <https://www.nanolabtechnologies.com/elemental-analysis/>.
- Ferreira A., “Surfactantes”, *Química Física*, 2019, acessado a 06/07/2022.
- Ferreira, H. H. (2016). *Importância do estudo em Microscopia Eletrônica de Varrimento de amostras incluídas em parafina para fins de diagnóstico*. Instituto Superior Técnico de Lisboa.
- Gabbott, P. (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis* (P. Gabbott, Ed.; 1st ed.). Blackwell.
- Goldschmidt, A., & Streitberger, H.-J. (2007). *Basics of Coating Technology* (BASF Coatings, Ed.; 2 nd revised edition). Vicentz Network.
- González, N., del Àngels Custal, M., Rodríguez, D., Riba, J. R., & Armelin, E. (2017). Influence of ZnO and TiO₂ particle sizes in the mechanical and dielectric properties of vulcanized rubber. *Materials Research*, 20(4), 1082–1091.
- Hak, C. R., Fatanah, D. N. E., Abdullah, Y., & Sulaiman, M. Y. (2018). The Effect of Surfactants on the Stability of TiO₂ Aqueous Suspension. *International Journal of Current Research in Science, Engineering & Technology*, 1(Spl-1), 172. <https://doi.org/10.30967/ijcrset.1.s1.2018.172-178>

- Hartmann, N. B., Skjolding, L. M., Hansen, S. F., & Baun, A. (2014). Environmental fate and behaviour of nanomaterials: New knowledge on important transformation processes. <https://doi.org/10.13140/2.1.1943.4240>
- Heidolph, “BR 13 Square-Blade Impeller”, 2022c, acessado a 01/06/2022, disponível em <https://heidolph-instruments.com/en/products/Stirring-Tools/BR-13-Square-Blade-Impeller~p742>.
- Heidolph, “Hei-TORQUE Expert 100”, 2022a, acessado a 01/06/2022, disponível em <https://heidolph-instruments.com/en/products/Overhead-Stirrers/Hei-TORQUE-Expert-100~p23617>.
- Heidolph, “TR 20 Radial-Flow Impeller (28 mm)”, 2022b, acessado a 01/06/2022, disponível em <https://heidolph-instruments.com/en/products/Stirring-Tools/TR-20-Radial-Flow-Impeller-28-mm~p750>.
- Hielscher, “Ultrasonic Homogenizers for Liquid Processing”, 2022, acessado a 05/05/2022, disponível em <https://www.hielscher.com>.
- Hielscher, “Ultrasonic Homogenizers for Liquid Processing” <https://www.hielscher.com/ultrasonic-homogenizers-for-liquid-processing-3.htm>, 2017, acessado a 08/07/2022, disponível em <https://www.hielscher.com/ultrasonic-homogenizers-for-liquid-processing-3.htm>.
- Hualan A., “Preparation method for carboxylic acrylonitrile butadiene rubber latex for industrial and medical impregnated checking gloves”, 2013, acessado a 10/04/2022, disponível em <https://patents.google.com/patent/CN103483499A/en>.
- INP, “LED&MAT Meios”, 2022, acessado a 03/06/2022, disponível em <https://www.ipn.pt/71laboratório/LEDMAT/ensaio/2>.
- INP, “LED&MAT Meios”, 2022, acessado a 27/05/2022, disponível em <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/equipamentos>.
- Janowska, G., Kucharska-Jastrzabek, A., Rzymiski, W. M., & Pajak, A. (2012). Thermal properties and combustibility of cross-linked XNBR/CSM blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(3), 1481–1486. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1953-3>
- Jin, Y., Liu, D., & Hu, J. (2021). Effect of surfactant molecular structure on emulsion stability investigated by interfacial dilatational rheology. *Polymers*, 13(7). <https://doi.org/10.3390/polym13071127>
- Lu, G. W., & Gao, P. (2010). Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. *Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems*, 59–94. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2025-2.10003-4>
- Malvern Panalytical, “Laser Diffraction (LD)”, 2022, acessado a 05/04/2022, disponível em <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>.

- Merck, “Polyethylene Glycol (PEGs and PEOs)”, 2022a, acessado a 04/05/2022, disponível em <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/products/materials-science/biomedical-materials/polyethylene-glycol>.
- Merck, “Polyethylene glycol 3000”, 2022b, acessado a 01/06/2022, disponível em https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Polyethylene-glycol-3000,MDA_CHEM-817019.
- Merck, “Polyethylene glycol 600”, 2022c, acessado a 01/06/2022, disponível em https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/Polyethylene-glycol-600,MDA_CHEM-807486.
- Mettler Toledo, “Comparison of Glass Transitions by DSC”, 2022, acessado a 07/06/2022, disponível em https://www.mt.com/de/de/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_HB431.html.
- Modi Laboratory, “Particle Size Testing By Malvern Mastersizer”, 2021, acessado a 10/07/2022, disponível em <http://www.modilaboratory.co.in/Particle-Size-Testing-by-Malvern-Mastersizer.html>.
- Nunes, B. M. F. (2008). Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iônica: Estudo da molhabilidade Engenharia de Materiais. Universidade Técnica de Lisboa.
- Promdej, C., Areeraksakul, S., Pavarajarm, V., Wada, S., Wasanapiarnpong, T., & Charinpanitkul, T. (2008). Preparation of translucent alumina ceramic specimen using slip casting method. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 116(1351), 409–413. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.409>
- Prospector, “Lowering surface tension – Surfactants in coating materials”, 2022, acessado a 09/07/2022, disponível em <https://knowledge.ulprospector.com/3106/pc-surface-active-agents-surfactants/>.
- Qi, J., Ye, Y., Wu, J., Wang, H., & Li, F. (2012). Dispersion and stability of titanium dioxide nanoparticles in aqueous suspension: Effects of ultrasonication and concentration. *Water Science and Technology*, 67(1), 147–151. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.545>
- Sanz, V., Orts, M. J., Bautista, Y., Bou, E., Lucas, F., Belda, A., & Castillo, I. (2004). Tensão Superficial de Suspensões de Esmaltes.
- Springer, “Zeta Potential”, 2016, acessado a 06/07/2022, disponível em https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-662-44324-8_612.
- Swapp S., “Scanning Electron Microscopy (SEM)”, 2017, acessado a 08/04/2022, disponível em https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.
- The Dow Chemical Company. (2020). TAMOLTM dispersants.
- Wilson, C. (n.d.). SURFACE TENSION.

Wu, W., Ichihara, G., Suzuki, Y., Izuoka, K., Oikawa-Tada, S., Chang, J., Sakai, K., Miyazawa, K., Porter, D., Castranova, V., Kawaguchi, M., & Ichihara, S. (2013, December 4). Dispersion Method for Safety Research on Manufactured Nanomaterials. J-STAGE.

ANEXOS

Anexo I Indicação detalhada das formulações e artigos produzidos em cada LP.

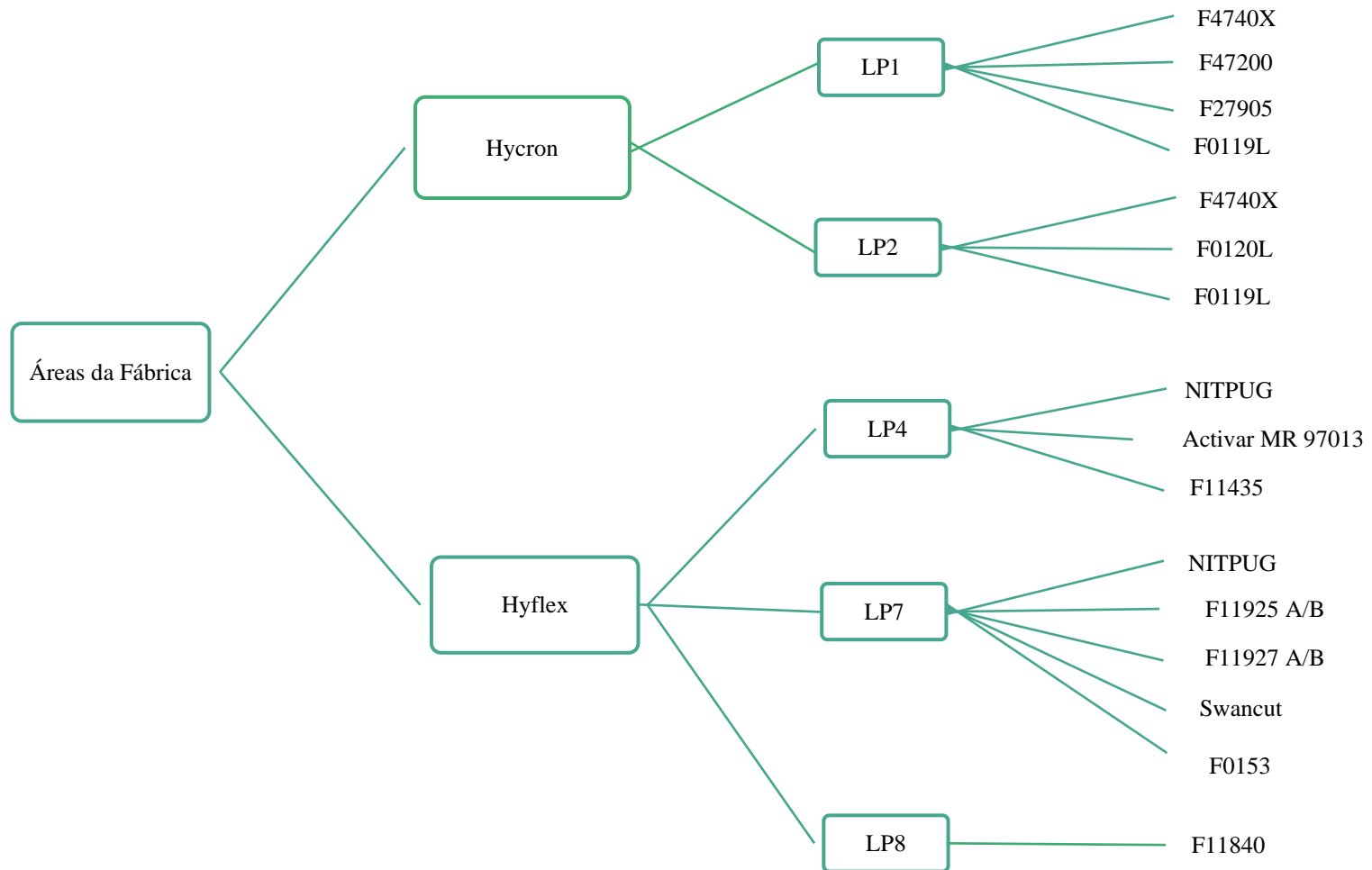


Figura I.1 - Áreas de produção da fábrica com respectivas linhas de produção e formulações.

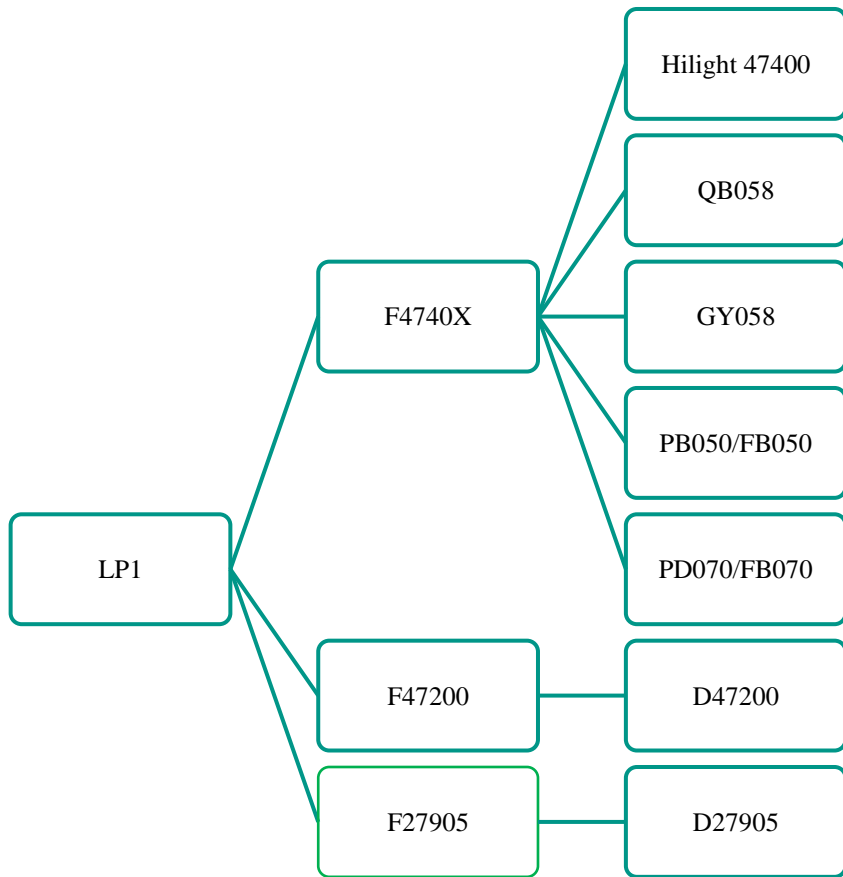


Figura I.2 - Formulações e respetivos artigos da LP 1.

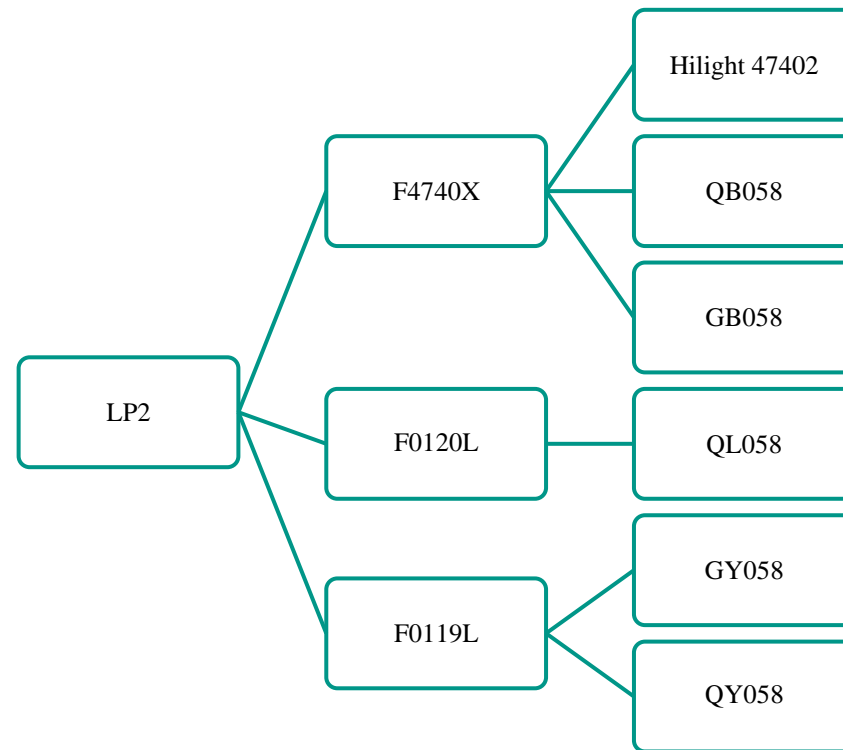


Figura I.3- Formulações e respetivos artigos da LP 2.

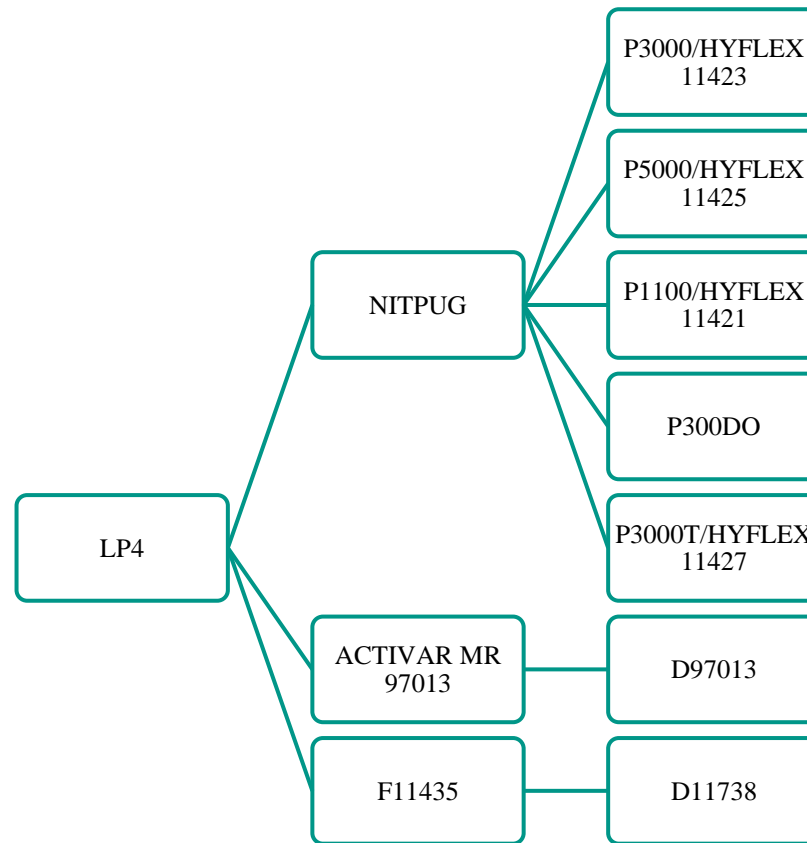


Figura I.4 - Formulações e respetivos artigos da LP 4.

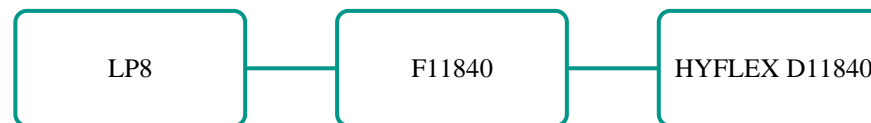


Figura I.5 - Formulações e respetivos artigos LP 8.

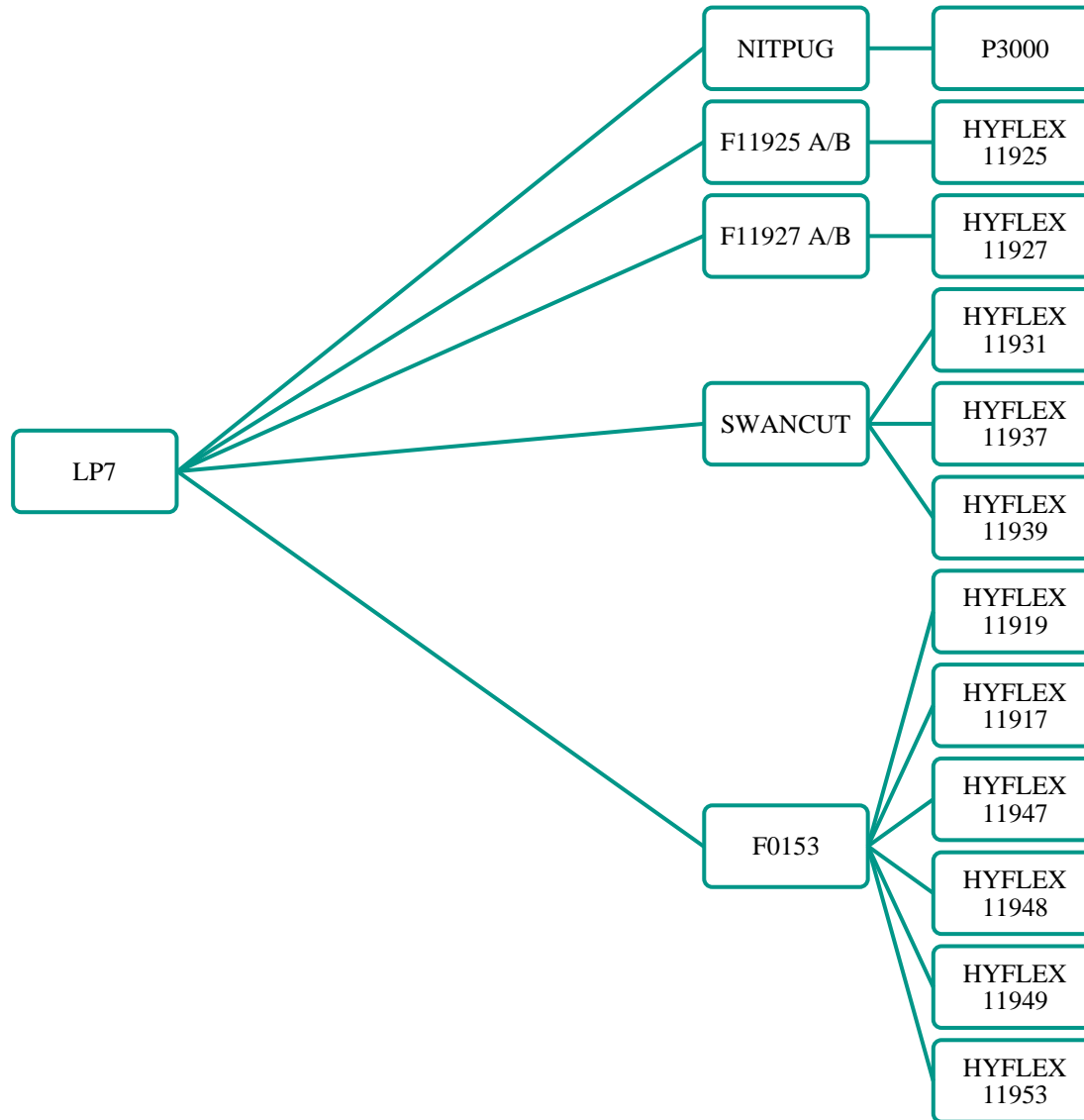


Figura I.6 - Formulações e respetivos artigos da LP 7.

Anexo II Esquematização das etapas do processo de cada LP.

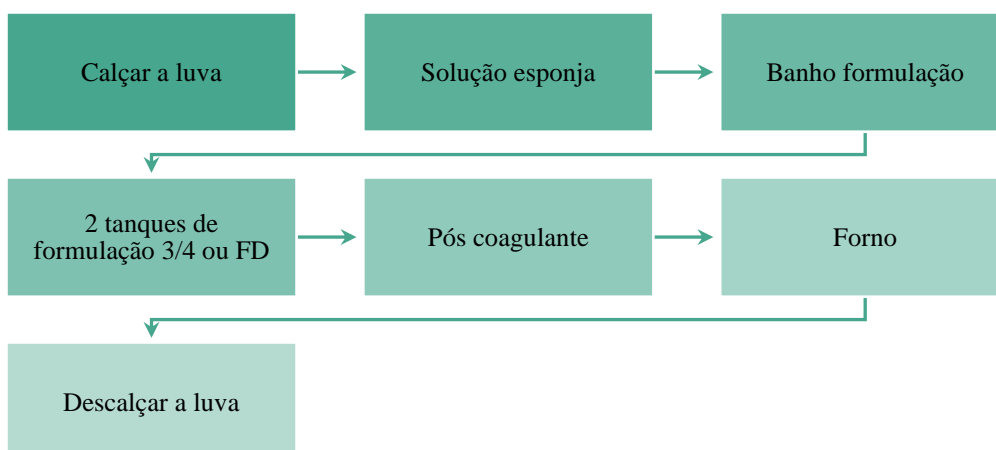


Figura II.1 - Etapas de operação da LP 1.

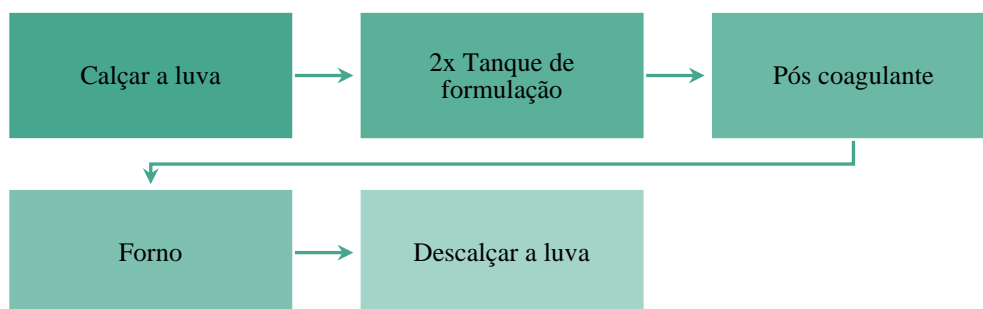


Figura II.2 - Etapas de operação da LP 2.

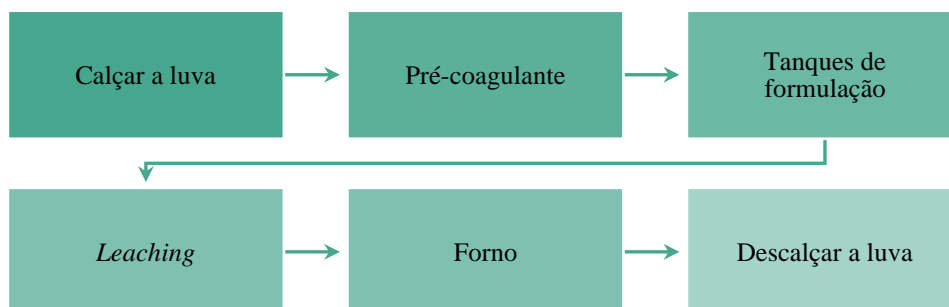


Figura II.3 - Etapas de operação da LP 4.

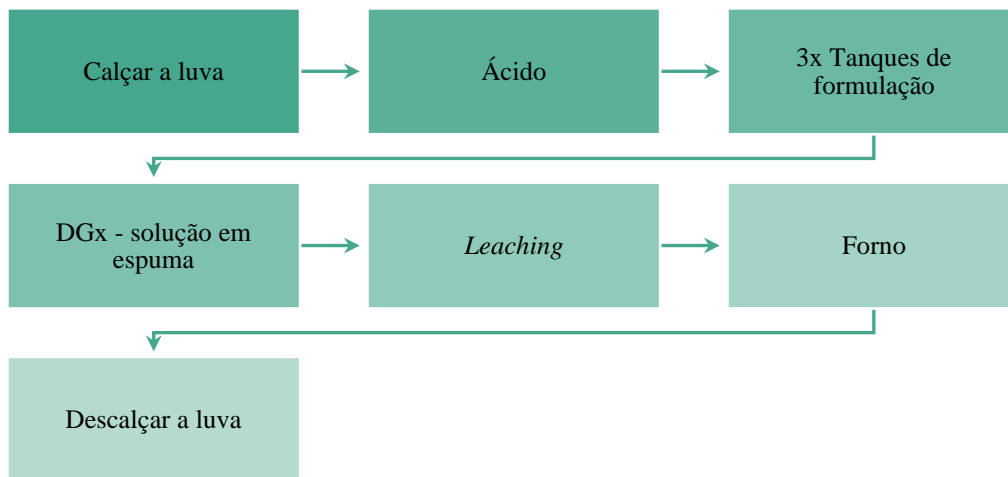


Figura II.4 - Etapas de operação da LP 8.

Anexo III Carta de Projeto

Nome da Planta e da equipa	Ansell Portugal			Data de Lançamento	14 / 02 / 2022	
Título do Projeto	Melhoria das suspensões utilizadas em formulações de acrilonitrilo butadieno		Área / Produto	Dipping		
Caso de Estudo	Atualmente não se sabe quais são as causas para a heterogeneidade das suspensões, alguns defeitos na produção final de luvas como corpos de compostos nas luvas(COC) e resíduos e sedimentados resultantes. Queremos estudar o impacto em cada etapa, desde a preparação das suspensões até o produto final.					
Resultados esperado	Espera-se que as mudanças de processo levem a melhores resultados em relação ao desempenho atual.			617.20 €/ano		
Meta	Melhora a estabilidade das suspensões e consequentemente a melhoria das propriedades das formulações e das luvas.					
Líder de Equipa	Catarina Peralta			Engenheira Química - Operações de equipamento de processo de produção		
	Ana Silva			Estudante do mestrado em Engenharia Química		
Membros da Equipa	1	Luísa Durães		Professora Doutora do Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra		
	2	Ana Clotilde		Professora Doutora do Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra		
	3	Ricardo Laranjeira		Especialista Assoc, Operações de Manufatura Fabricação		
	4	Catarina Lourenço		Manager do departamento de qualidade		
	5	Pedro Reis		Manager e diretor das operações Globais		
	6	Augusto Teixeira		Líder da equipa Fabricação de Operações Globais		
	7	Eduardo Vicente		Preparadores de compostos		
	8	Luís Dias				
	Bernardo Pacheco					
Compromisso da reunião mensal	Dia da Reunião	Quarta-feira	Horas da reunião	14:00	Dias por semana	1 vez por semana

Figura III.1 - Carta de Projeto.

Anexo IV Propriedade químicas do PEG 600 e PEG 3000.

Tabela IV.1 - Propriedade químicas do PEG 600 e do PEG 3000 (Merck, 2022b; Merck, 2022c).

Nome do polímero	Polyetileno glicol (PEG 600)	Polyetileno glicol (PEG 3000)
Formula química	$H(OCH_2CH_2)_n$	$HO(C_2H_4O)^nH$
Estrutura química		
Tipo de surfactante	Não iônico	Não iônico
Ponto de ebulição (°C)	> 200	> 250
Densidade (g/cm ³) (20°C)	1.13	1.21
Ponto de inflamação (°C)	138.6 C	138.6
Ponto de fusão (°C)	17 – 22 C	57.5
pH (100g/l, H ₂ O, 20 °C)	5 – 7	4-7
Vapor de pressão hPa (20°C)	< 0.1	< 0.1
Massa molar (g/mol)	570 – 630	3000

Anexo V Resultados da análise térmica: curvas TGA e DSC

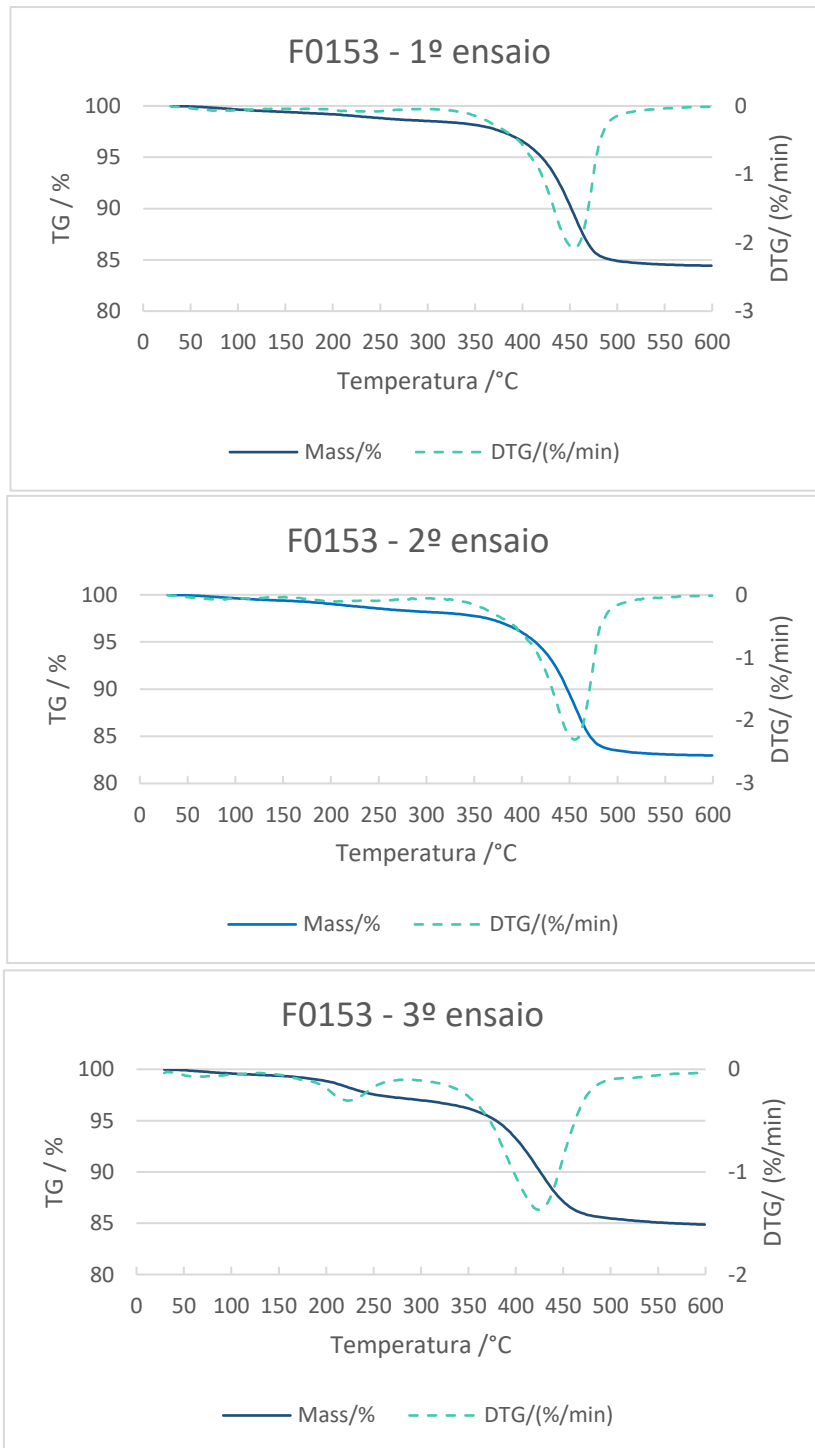


Figura V.1 - Curvas da TGA para a F0153.

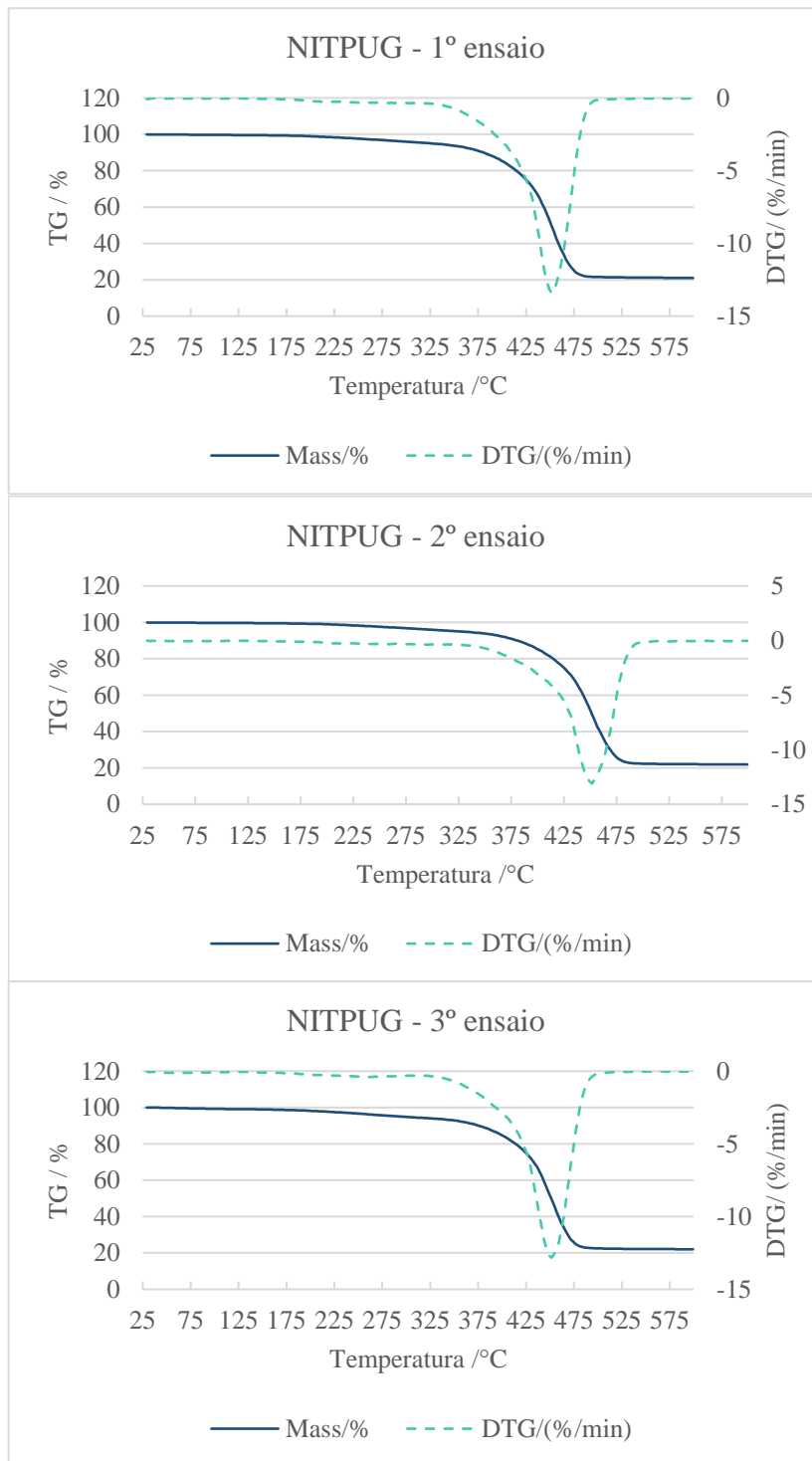


Figura V.2 - Curvas da TGA para a NITPUG.

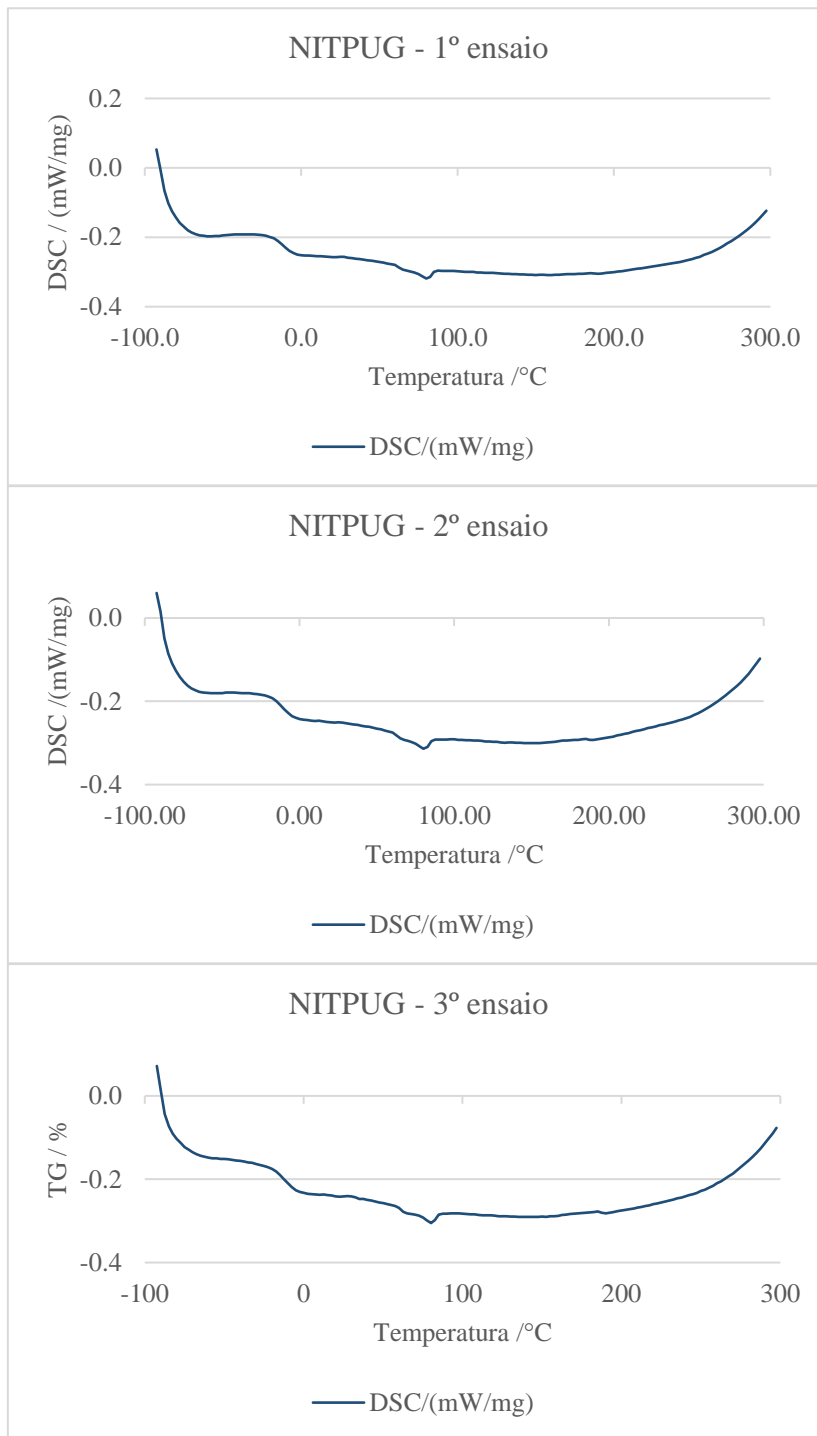


Figura V.3 - Curvas da DSC para a NITPUG.

Anexo VI Resultados do teste de abrasão

Suspensões Normais

Suspensões FA

Suspensões +50% agente de suspensão

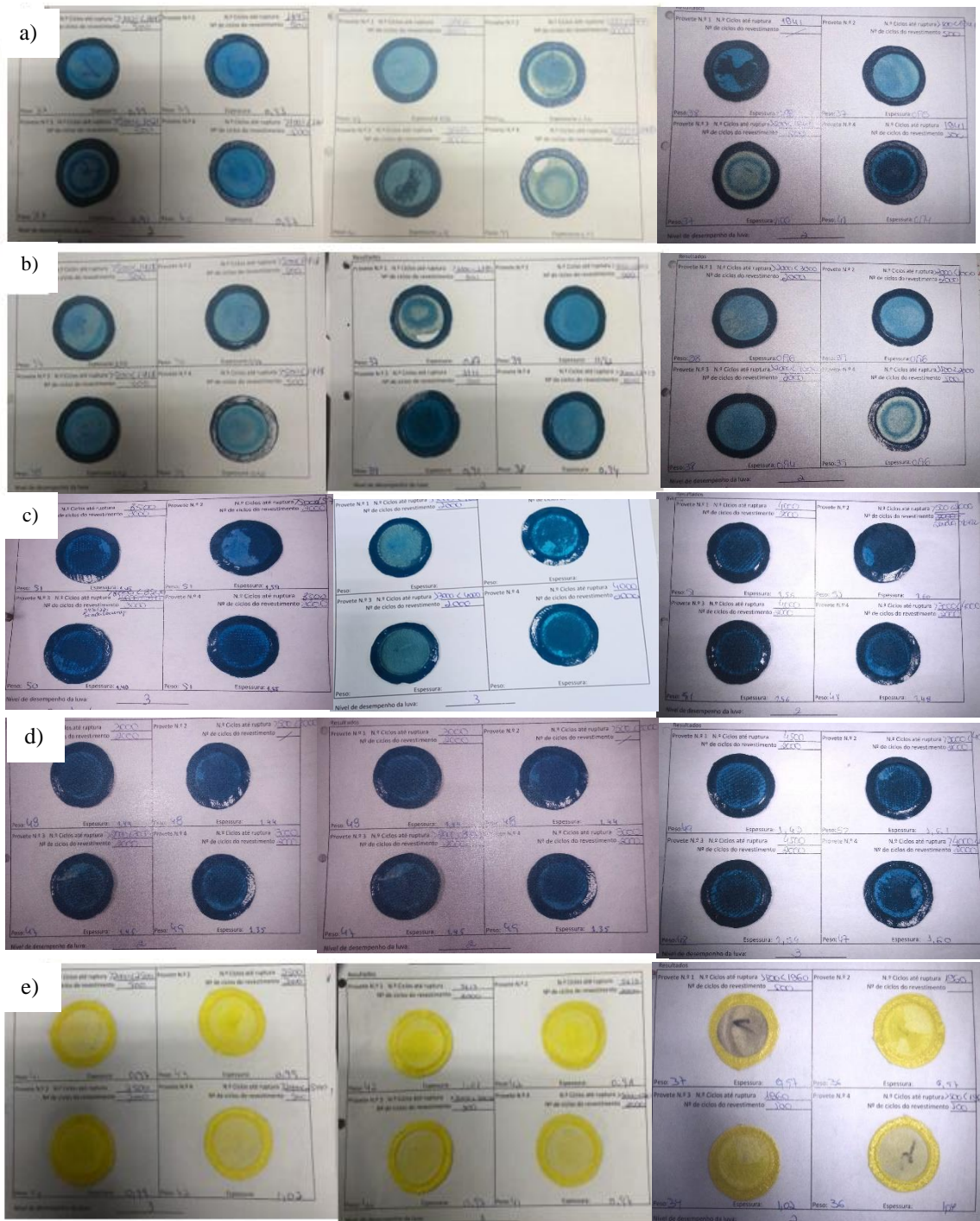


Figura VI.1 - Resultado do teste de abrasão: a) F4740X, artigo QB058; b) F4740X, artigo D47400; c) F4740X, artigo PB050; d) F4740X, artigo PB070; e) F0119L, artigo QY058.

Suspensões Normais

Suspensões FA

**Suspensões +50%
agente de suspensão**



Figura VI.2 - Resultado do teste de abrasão: a) F0153X, artigo N3500; b) F0153, artigo N1500; c) NITPUG, artigo P5000; d) NITPUG, artigo P1100.