



Clara Maria Correia Sollari Allegro

APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS HIDROFÓBICOS E OLEOFÓBICOS OBTIDOS POR SOL-GEL EM TÊXTEIS

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia de capa: Fotografias tiradas durante as medições de ângulo de contacto nos Laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

Clara Maria Correia Sollari Allegro

APLICAÇÃO DE REVESTIMENTOS HIDROFÓBICOS E OLEOFÓBICOS OBTIDOS POR SOL-GEL EM TÊXTEIS

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Engenheiro Geraldo Alexandre Pimentel de Oliveira e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães
Engenheiro Geraldo Alexandre Pimentel de Oliveira

Coimbra

2015



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Agradeço à Ansell Portugal a oportunidade de estágio curricular que permitiu a realização da presente dissertação de mestrado. Agradeço todo o apoio prestado e os meios facultados para a realização do mesmo.

Non nova, sed nove
(não coisa nova mas de uma nova maneira)

AGRADECIMENTOS

A presente dissertação é o terminar de um longo ciclo de estudos e de aprendizagens a vários níveis. Gostaria de agradecer a todos os que caminharam ao meu lado nesta longa jornada.

Gostaria de agradecer principalmente ao meu querido pai, que me deu a mão desde o meu primeiro dia de escola e me acompanhou sempre com os seus bons conselhos, ensinamentos, amizade e alegria.

Queria agradecer à Ansell Portugal e, principalmente, ao meu orientador, o Engenheiro Geraldo Oliveira, todos os ensinamentos, apoio e confiança que me prestou, assim como a oportunidade que me deu em pertencer a esta família Ansell. Agradeço aos meus colegas do departamento de R&D que foram incansáveis comigo e que me transmitiram imensos conhecimentos deste novo mundo de trabalho que agora inicio. Agradeço também aos meus colegas/amigos da Ansell Portugal, de outros departamentos da fábrica, todo o carinho, amizade e entajuda demonstrados ao longo destes 7 meses.

Um agradecimento especial à professora Doutora Luísa Durães, minha orientadora, pelo seu acompanhamento, ensinamentos e amizade ao longo deste período tão trabalhoso mas tão gratificante.

Agradeço também à minha mãe e aos meus irmãos, António, Teresa e Zé, todo o carinho e apoio ao longo da minha vida. Agradeço principalmente ao meu irmão António todas as conversas, conselhos, ajuda e amizade.

Agradeço ao meu namorado, Carlos, toda a amizade, apoio e paciência nos meus momentos mais difíceis.

Agradeço também aos meus amigos, Ticha, Marta, Joana, Catarina, Tiago e Ricardo, que estiveram comigo nos momentos mais difíceis, e me deram sempre uma palavra amiga. Obrigada também pelos momentos divertidos e de grande amizade.

Um agradecimento muito especial à Dra. Susana Duarte, que me ajudou muito nestes últimos meses, dando-me a calma, a confiança e a segurança necessárias para a realização desta dissertação.

Um agradecimento à *Evonik Industries* que, amavelmente, cedeu amostras do Dynasylan®.

A todos, o meu muito obrigada!

RESUMO

A presente dissertação enquadra-se num projeto de melhoria contínua do departamento de Investigação e Desenvolvimento da Ansell Portugal. Sendo o grupo Ansell líder mundial em soluções de proteção, torna-se imperativa a procura pela melhoria das propriedades dos seus produtos, tornando-os mais confortáveis e com melhor *performance* e segurança na sua utilização.

O objetivo da presente dissertação é desenvolver um revestimento hidrofóbico (repelente a água) e oleofóbico (repelente a óleos) para luvas têxteis, usando a tecnologia sol-gel, garantindo assim têxteis com propriedades *self-cleaning* (auto-limpeza) e *easy-to-clean* (lavagem mais eficaz uma vez que as nódoas são mais fáceis de remover).

A estratégia de desenvolvimento usada neste projeto requer o uso de um processo simples, de fácil aplicação no processo produtivo da empresa, sem grandes custos acrescidos, de rápida implementação, daí não se ter desenvolvido um novo polímero, mas sim ter-se usado um precursor sol-gel comercial, o Dynasytan[®] F 8815 (fluoroalquilo siloxano), que modifica as superfícies tornando-as repelentes a água e óleos, pela diminuição da sua energia de superfície.

Realizaram-se ensaios experimentais com aplicação do Dynasytan[®] na luva têxtil (*liner*) onde se verificou a eficácia deste precursor nas propriedades de repelência. A hidro- e oleofobicidade foram avaliadas pela medição do ângulo de contacto com água (para verificar a hidrofobicidade) e com diiodometano e n-hexadecano (para verificar a oleofobicidade). Otimizaram-se assim as condições de aplicação, tendo-se concluído que se deveria usar uma solução aquosa com 5% (v/v) de Dynasytan[®], processar o revestimento por *dip-coating*, com um tempo de imersão de 10 min, uma posterior temperatura de cura de 140°C, durante 30 min.

Testou-se também um pré-tratamento de plasma, mas este não produziu melhoria significativa que justificasse o investimento num equipamento de produção de plasma.

Uma vez que o grande volume de vendas da Ansell Portugal é com luvas têxteis com revestimentos poliméricos, testou-se também o efeito do Dynasytan[®] sobre esses revestimentos. Usou-se como referência uma luva revestida com dois “dips” de polímero (imersão em dois compostos poliméricos), que tinha valores iniciais de ângulo de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano inferiores a 90°, sendo por isso hidro- e oleofílica. Após o tratamento com Dynasytan[®], os protótipos dessas luvas obtiveram ângulos de contacto com água de 159° na parte têxtil (costas da mão) e de 140° na zona com revestimento polimérico (palma da mão). Para o diiodometano, os ângulos de contacto foram de 129° nas costas e 122° na palma.

Estudou-se também o processo produtivo das luvas para introdução de um novo estágio na linha de produção para incluir um tanque com solução aquosa de Dynasytan[®]. Os melhores resultados foram alcançados quando o Dynasytan[®] foi introduzido após a etapa de *leaching* e antes da vulcanização das luvas. Assim, esta etapa de vulcanização será também aproveitada para a cura de Dynasytan[®].

Realizaram-se ainda testes de durabilidade do revestimento por este ser um filme à superfície, nomeadamente o estudo de resistência à lavagem e o teste de abrasão (EN388:2005). Os protótipos mantiveram o seu revestimento repelente a água e óleos após as 5 lavagens exigidas. Relativamente à abrasão nos testes realizados com água a repelência mantém-se até ao nível 2 (nível de rutura da luva original), mas nos testes com óleo a repelência perde-se ao fim de 100 ciclos (nível 1), apesar da luva permanecer íntegra até ao nível 4.

O trabalho realizado nesta dissertação permitiu obter um revestimento hidro- e oleofóbico, pela tecnologia sol-gel, em luvas têxteis, tal como era esperado, mas, também, em luvas revestidas por polímero (acrilonitrilo butadieno ou poliuretano). Este revestimento pode ser facilmente reproduzido nas atuais linhas de produção da Ansell Portugal e ser usado em diversas referências de produtos.

Palavras-Chave: sol-gel; hidrofóbico; oleofóbico; Dynasytan[®]; ângulo de contacto; luvas têxteis.

ABSTRACT

This MSc Thesis was developed under the scope of continuous improvement project of R&D department of Ansell Portugal. Ansell is the global leader in protection solutions. Thus, this company always seeks to improve the properties of its products, making them more comfortable, with better performance and safe use.

The purpose of this work was to develop textile gloves with hydrophobic (water repellent) and oleophobic (oil repellent) coating, using the sol-gel technology, ensuring self-cleaning and easy-to-clean properties on the glove.

The development strategy used in this project required the use of a simple process, easy to apply in the production process of the company, at no significant extra cost and allowing quick implementation. Because of the simplified strategy that the company desires, there was no time to develop of a new polymer, thus one commercial sol-gel precursor was used, the Dynasytan[®] F 8815 (a fluoroalkyl water-borne siloxane), which modifies the textile surface making it water and oil repellent due to a decrease in the surface energy.

Experimental tests were performed by applying Dynasytan[®] on the textile glove (*liner*), and it was possible to confirm the efficacy of its repellency properties. The oleophobicity and hydrophobicity were evaluated by measuring the water contact angle (to verify hydrophobicity), and diiodomethane and n-hexadecane (to verify oleophobicity). The optimized conditions to apply Dynasytan[®] correspond to the use of an aqueous solution with 5% (v/v) Dynasytan, applied by dip-coating with an immersion time of 10 min and posteriorly cured at 140°C during 30 min.

A pre-treatment plasma was also tested, but it did not lead to significant improvement to justify an investment in a plasma equipment.

Ansell Portugal was a large volume of sales of textile gloves coated with polymeric compounds (acrylonitrile-butadiene and polyurethane), thus the effect of Dynasytan[®] on these coatings was also tested. A reference glove coated with two polymer "dips" (immersion into two polymer compounds) was used, which had initial contact angle values with water, diiodomethane and n-hexadecane less than 90°, and was therefore, hydrophilic and oleophilic. After treatment with Dynasytan[®], the prototypes of these gloves had water contact angles of 159° in the textile part (back of the hand) and 140° in the region with polymer coating (palm of the hand). For diiodomethane measurements, the contact angles were 129° in the back and 122° in the palm.

The necessary modification of the production process of the gloves to introduce a new stage in the production line for a tank with the aqueous solution with Dynasytan[®] was also

addressed. The best results were achieved when Dynasytan[®] was introduced after the leaching stage and before the vulcanization process of the gloves. In this way this vulcanization stage was availed for Dynasytan[®] curing.

Durability tests were also made to test the surface coating resistance, namely by studying the washing resistance and performing abrasion tests (EN388:2005). It was confirmed the water and oil repellence after 5 required washes. In the abrasion test, the water repellence is maintained, up to level 2 (level of disruption of the original gloves), but the oil repellence is lost after 100 cycles (level 1) although the glove remains intact until level 4.

The work accomplished during this dissertation led the developing of water and oil repellent coatings, by the sol-gel technology, for textile gloves and gloves with polymeric coatings (acrylonitrile-butadiene and polyurethane). The studied Dynasytan[®] coating can be easily reproduced in the current production lines of Ansell Portugal and used in multiple product references.

Keywords: sol-gel; hydrophobic; oleophobic; Dynasytan[®]; contact angle; textile gloves.

Índice

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ACRÓNIMOS.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos do projeto.....	1
1.2 Motivação.....	1
1.3 Estrutura da dissertação.....	2
2. REVESTIMENTOS MULTIFUNCIONAIS EM TÊXTEIS.....	4
2.1 Fundamentos teóricos.....	4
2.1.1 Hidrofobicidade e oleofobicidade.....	4
2.1.2 Hidrofobicidade e oleofobicidade nos têxteis.....	7
2.1.3 Fluroquímicos.....	11
2.1.4 Tecnologia sol-gel.....	14
2.1.5 Tecnologia de plasma.....	16
2.1.6 Ângulo de contacto.....	18
2.2 Estado da arte.....	20
2.3 Escolha do precursor sol-gel.....	29
2.3.1 Caracterização do Dynasylan®.....	29
2.3.2 Etiqueta de segurança.....	32
2.4 Estratégia de desenvolvimento do produto.....	32
2.4.1 Breve história da Ansell Portugal.....	33
2.4.2 Cronograma do projeto - <i>Stage gate process</i>	34
3. HIDROFOBICIDADE E OLEOFOBICIDADE DA LUVA TÊXTIL REVESTIDA COM DYNASYLAN®.....	37
3.1 Luva têxtil (<i>liner</i>).....	37

3.2	1º Procedimento experimental: Aplicação de Dynasytan [®] no têxtil (<i>liner</i>)....	37
3.2.1	Procedimento.....	37
3.2.2	Resultados e discussão	39
3.3	2º Procedimento experimental: Aplicação de Dynasytan [®] no <i>liner</i> por <i>dip-coating</i>	52
3.3.1	Procedimento.....	52
3.3.2	Resultados e discussão	53
3.4	3º Procedimento experimental – Tratamento de plasma no têxtil seguido de aplicação de Dynasytan [®] no <i>liner</i> por <i>dip-coating</i>	58
3.4.1	Procedimento.....	58
3.4.2	Resultados e discussão	60
4.	HIDROFOBICIDADE E OLEOFOBICIDADE DA LUVA FINAL (COM REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS) TRATADA COM DYNASYLAN [®]	64
4.1	Processo produtivo das luvas	64
4.2	4º Procedimento experimental – Estudo do processo produtivo das luvas com revestimento hidrofóbico e oleofóbico	66
4.2.1	Procedimento.....	66
4.2.2	Resultados e discussão	70
4.3	Avaliação da durabilidade do revestimento hidrofóbico e oleofóbico	75
4.3.1	Resistência à lavagem	75
4.3.2	Teste de abrasão	76
5.	CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS	81
	BIBLIOGRAFIA	86
	ANEXOS	91
	ANEXO A - Ficha de dados de segurança do Dynasytan [®] F 8815 (MSDS)	92
	ANEXO B - Ficha de dados técnicos do Dynasytan [®] F 8815 (TDS)	101
	ANEXO C - Cálculo da gramagem do <i>liner</i> usado nos procedimentos experimentais	104
	ANEXO D - Especificações das amostras do 1º Procedimento Experimental	105
	ANEXO E - Pesos das amostras do 1º Procedimento Experimental	107

ANEXO F - 1º Procedimento Experimental: Medições de ângulo de contacto	108
ANEXO G - Medições das amostras do 2º Procedimento experimental	113
ANEXO H - 2º Procedimento Experimental: Medições de ângulo de contacto	114
ANEXO I - 3º Procedimento Experimental: Medições de ângulo de contacto	117
ANEXO J - 4º Procedimento Experimental: Medições de ângulo de contacto	121
ANEXO K – Medições de ângulo de contacto após 1 lavagem	133
ANEXO L – Normas Europeias aplicáveis às luvas de proteção	135

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do revestimento do têxtil com Dynasylan [®] pelo processo sol-gel..	15
Figura 2 - Ângulo de contacto de um líquido com uma superfície sólida	19
Figura 3 – Dynasylan [®] F 8815	30
Figura 4 -1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES)	30
Figura 5 – Espectro de FTIR, a)PFOTES, b)Dynasylan [®] (adaptado de Simoncic <i>et al.</i> 2010).....	30
Figura 6 – Espectro de FTIR de Dynasylan [®]	31
Figura 7 - Etiqueta de segurança do Dynasylan [®] F 8815	32
Figura 8 – <i>Stage gate process</i> da Ansell	36
Figura 9 –a) Máquina Shima Seiki SFG; b) construção <i>Jersey knitting</i>	37
Figura 10 - Ângulos de contacto das amostras A1	40
Figura 11 - Amostra 74. a) Ângulo de contacto com água: 148°; b) Ângulo de contacto com diiodometano: 126°	41
Figura 12 - Ângulos de contacto das amostras A2	42
Figura 13 - Ângulos de contacto das amostras B1	43
Figura 14 - Ângulos de contacto das amostras B2	44
Figura 15 – Comparação dos ângulos de contacto das amostras A1 e B2	46
Figura 16 - Ângulos de contacto das amostras com condição S1	47
Figura 17 - Ângulos de contacto das amostras com condição S2	48
Figura 18 - Ângulos de contacto das amostras com condição S3	49
Figura 19 - Ângulos de contacto das amostras com condição S4	50
Figura 20 – Comparação do ângulo de contacto das amostras com condições A1+S4+T1 e A1+S4+T2	51
Figura 21 - Amostra usada neste procedimento experimental	52
Figura 22 - Ângulos de contacto das amostras Aa (30 min), Ab (45 min), Ac (60 min) com diferentes tempos de secagem do revestimento	53
Figura 23 - Ângulos de contacto das amostras Aa e Ia, para um tempo de secagem de 30 min	54
Figura 24 - Ângulos de contacto das amostras Ab e Ib, para um tempo de secagem de 45 min	54
Figura 25 - Ângulos de contacto das amostras Ac e Ic, para um tempo de secagem de 60 min	54

Figura 26 - Ângulos de contacto das amostras com pré-tratamento de plasma e sem pré-tratamento de plasma.	60
Figura 27 – Ângulo de contacto com água nas amostras P antes e após 5 lavagens	60
Figura 28 - Ângulo de contacto com diiodometano nas amostras P antes e após 5 lavagens	61
Figura 29 - Ângulo de contacto com n-hexadecano nas amostras P antes e após 5 lavagens	61
Figura 30 – Gotas de água sobre o <i>liner</i> com PT plasma e tratamento de Dynasytan® ..	62
Figura 31 – Fluxo produtivo da Ansell Portugal.....	64
Figura 32 - Esquema de zonas de produção da Ansell Portugal	65
Figura 33 - Luva <i>seamless</i> com 2 “ <i>dips</i> ”	66
Figura 34- Processo produtivo dos protótipos de luvas	67
Figura 35 – Protótipos de luvas – fases sequenciais de produção (ver texto).....	67
Figura 36 – Designações das superfícies da lâmina com o protótipo de luva para medições de ângulo de contacto.	68
Figura 37 – Linha de produção de luvas com 2 “ <i>dips</i> ”	69
Figura 38 - Linha de produção de luvas com 2 “ <i>dips</i> ” com local de imersão das amostras M, MDA, MD e MC na solução aquosa de Dynasytan®	69
Figura 39 – Ângulo de contacto dos protótipos de luva com água	70
Figura 40 – Ângulos de contacto dos protótipos de luva com diiodometano	70
Figura 41 – Gotas de água sobre: a) Protótipo sem tratamento de Dynasytan®; b) Protótipo com tratamento de Dynasytan®	71
Figura 42 – Valores de ângulo de contacto médios medidos com água e diiodometano nas amostras MDA.	72
Figura 43 – Processo produtivo com nova etapa de imersão das luvas na solução de Dynasytan®	73
Figura 44 - Linha de produção de luvas com 2 “ <i>dips</i> ” com introdução de Dynasytan® no processo	74
Figura 45 – Ângulos de contacto das amostras MDA com água obtidos após 0, 1 e 5 lavagens destas amostras	75
Figura 46 – Ângulos de contacto das amostras MDA com diiodometano obtidos após 0, 1 e 5 lavagens destas amostras	75
Figura 47 – Máquina <i>Martindale</i> - teste de abrasão segundo a EN388.	77
Figura 48 – Provetes usados no teste de abrasão	77
Figura 49 - Provetes após a introdução de duas gotas de água e óleo: - 0 ciclos.....	78

Figura 50 - Adição de 2 gotas de água a cada provete com tratamento de Dynasytan [®] : a) 0 ciclos; b) 100 ciclos; c) 500 ciclos; d) 1500 ciclos.....	78
Figura 51 – Adição de duas gotas de óleo a cada provete com tratamento de Dynasytan [®] . a) 0 ciclos; b) 100 ciclos; c) 500 ciclos; d) 2000 ciclos; e) 20000 ciclos	79
Figura 52 – a) Provetes após 100 ciclos - Nível 1; b) provetes após 500 ciclos – Nível 2; c) provetes após 2000 ciclos - Nível 3; d) provetes após 8000 ciclos - Nível 4.....	80
Figura 53 - Provetes no final do teste de abrasão.....	80
Figura 54 – a) Gota de água sobre o <i>liner</i> sem tratamento de Dynasytan [®] ; b) Gota de água sobre o <i>liner</i> com tratamento de Dynasytan [®] ; c) Gota de óleo hidráulico sobre o <i>liner</i> sem tratamento de Dynasytan [®] ; d) Gota de óleo hidráulico sobre o <i>liner</i> com tratamento de Dynasytan [®]	81
Figura 55 – Ficha de dados de segurança do Dynasytan [®] F 8815 (MSDS).....	92
Figura 56 - Ficha de dados técnicos do Dynasytan [®] F 8815 (TDS).....	101
Figura 57 - Amostra P1 usada para o cálculo da gramagem.....	104
Figura 58 - Pictograma para riscos mecânicos.....	135

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de fluoroquímicos comerciais (Mahltig, 2015)	13
Tabela 2 – Artigos científicos que utilizam precursores sol-gel para tornar os substratos têxteis hidro- e oleofóbicos	21
Tabela 3 - Especificação das amostras preparadas com a solução A1	40
Tabela 4 – Resultados das medições de ângulo de contacto às amostras de <i>liner</i> tratadas com a solução A1	40
Tabela 5 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas às amostras de <i>liner</i> tratadas com a solução A2	41
Tabela 6 - Especificação das amostras preparadas com a solução A2	42
Tabela 7 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas às amostras de <i>liner</i> tratadas com a solução B1	43
Tabela 8 - Especificação das amostras preparadas com a solução B1	43
Tabela 9 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas às amostras de <i>liner</i> tratadas com a solução B2	44
Tabela 10 - Especificação das amostras preparadas com a solução B2	45
Tabela 11 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas aos <i>liners</i> secos a 80°C (S1)	46
Tabela 12 - Especificação das amostras preparadas com a temperatura de secagem S1	47
Tabela 13 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas aos <i>liners</i> secos a 100°C (S2)	48
Tabela 14 - Especificação das amostras preparadas com a temperatura de secagem S2	48
Tabela 15 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas aos <i>liners</i> secos a 120°C (S3)	49
Tabela 16 - Especificação das amostras preparadas com a temperatura de secagem S3	49
Tabela 17 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas aos <i>liners</i> secos a 150°C (S4)	50
Tabela 18 - Especificação das amostras preparadas com a temperatura de secagem S4	50
Tabela 19 - Ângulos de contacto das amostras montadas nas lâminas e revestidas por <i>dip-coating</i>	53
Tabela 20 – Ângulos de contacto das amostras Aa, Ab e Ac	57
Tabela 21 – Ângulos de contacto das amostras P com e sem pré-tratamento de plasma	63

Tabela 22 – Designação das amostras e respetivo local de imersão na solução aquosa de Dynasytan [®]	68
Tabela 23 – Cálculo da gramagem do <i>liner</i>	104
Tabela 24 – Especificação das amostras do 1º procedimento experimental	105
Tabela 25 – Peso das amostras do 1º procedimento experimental	107
Tabela 26 – Ângulo de contacto com a água	108
Tabela 27 – Ângulo de contacto com diiodometano	110
Tabela 28 – Ângulo de contacto com n-hexadecano	112
Tabela 29 – Medições nas amostras do 2º procedimento experimental	113
Tabela 30 – Ângulo de contacto com água	114
Tabela 31 - Ângulo de contacto com diiodometano	115
Tabela 32 - Ângulo de contacto com n-hexadecano	116
Tabela 33 – Ângulo de contacto com água	117
Tabela 34 - Ângulo de contacto com diiodometano	118
Tabela 35 – Ângulo de contacto com n-hexadecano	119
Tabela 36 – Ângulo de contacto com água após 5 lavagens	119
Tabela 37 – Ângulo de contacto com diiodometano após 5 lavagens	120
Tabela 38 – Ângulo de contacto com n-hexadecano após 5 lavagens	120
Tabela 39 – Ângulo de contacto com água	121
Tabela 40 – Ângulo de contacto com diiodometano	125
Tabela 41 – Ângulo de contacto com n-hexadecano	129
Tabela 42 – Ângulo de contacto com água	133
Tabela 43 – Ângulo de contacto com diiodometano	134
Tabela 44 - Níveis de desempenho	135

ACRÓNIMOS

APGD	<i>Atmospheric pressure glow discharge</i>
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
ATRP	<i>Atom transfer radical polymerization</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DBD	<i>Dielectric barrier discharge</i>
EPI's	Equipamentos de proteção individual
FAS	Fluoroalquilsilano
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
I&D	Investigação e Desenvolvimento
LP	Linha de produção
MIP	Marigold Industrial Portugal
NBR	Acrilonitrilo butadieno
NPD	Desenvolvimento de novos produtos
NR	Borracha natural
PCVD	<i>Plasma chemical vapor deposition</i>
PFOTES	1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane
PVC	Policloreto de vinilo
R&D	<i>Research and Development</i>
SAM	<i>Self assembly monolayer</i>
UHMWPE	Polietileno de peso molecular ultra elevado
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

1. INTRODUÇÃO

A presente dissertação foi elaborada no decorrer do estágio curricular na empresa Ansell Portugal, no departamento de Investigação e Desenvolvimento (I&D). A Ansell é líder mundial em equipamentos de proteção individual (EPI's) para proteção das mãos e dos braços. Na área de I&D faz-se um levantamento dos atuais problemas de luvas e mangas de proteção, assim como das necessidades do cliente, com o objetivo de tornar os EPI's mais seguros, funcionais e confortáveis, por forma a acompanharem a crescente evolução tecnológica de novos materiais e processos de produção.

1.1 Objetivos do projeto

Este projeto tem como objetivo o desenvolvimento de um revestimento hidrofóbico (repelente a água) e oleofóbico (repelente a óleos) para luvas têxteis, usando a tecnologia sol-gel. Este revestimento deve ser capaz de tornar as luvas têxteis repelentes a água e óleo simultaneamente, garantindo um aumento de conforto, *performance* e segurança na sua utilização em indústrias onde os trabalhadores manuseiam peças em contacto com estes líquidos.

Este revestimento repelente a água e óleos traz vantagens para o utilizador, já que as luvas têxteis passam a ter propriedades *self-cleaning* (autolimpeza), não se sujando tanto porque a sujidade não adere, o que torna este EPI mais higiénico e confortável, e *easy-to-clean*, pois a lavagem torna-se mais eficiente, uma vez que nem a água nem o óleo aderem à superfície da luva. Assim, esta fica mais limpa após a lavagem para posteriores utilizações, tornando-se mais duradoura.

1.2 Motivação

A crescente evolução tecnológica, quer de materiais, quer de processos de produção, estimula um desejo crescente por novos produtos e novas funções, que permitem um desempenho melhorado em novas aplicações. Esta exigência na disponibilização de novos e melhores produtos deve-se à procura feita pelos consumidores, onde a satisfação por um

serviço já não se rege pela oferta do esperado, mas sim pela aposta na diferenciação e inovação.

Os revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos são uma tecnologia avançada e inovadora, fomentando por isso um vasto leque de melhores aplicações. Este projeto pretende acrescentar valor em produtos de proteção individual, que têm de ter a condição essencial de oferecer segurança (proteger) e conforto ao seu utilizador, podendo ser contudo continuamente melhorados e aperfeiçoados para terem novas funções e desempenharem cada vez melhor a sua função.

Num dos estudos realizados pela equipa de I&D da Ansell, observou-se que a *performance*, o conforto e a segurança das luvas usadas nas indústrias onde os trabalhadores estão em contacto com superfícies molhadas ou oleosas poderiam ser melhoradas. Dois exemplos de indústrias clientes dos produtos Ansell onde há contacto com superfícies molhadas e oleosas são as indústrias metalúrgica e alimentar. Na indústria metalúrgica, onde os trabalhadores manuseiam chapas metálicas oleosas, as luvas de proteção ficam ensopadas em óleo, uma vez que não são ainda repelentes a óleos com efeito duradouro. Esta condição causa má aderência ao manusear este tipo de objetos oleosos, sendo necessário exercer um maior esforço muscular do operador, o que pode levar à fadiga e tensão muscular, para além do desconforto notado pelo utilizador. Na indústria alimentar, onde as luvas estão em contacto com sangue e gordura dos animais, há necessidade de haver repelência a óleos (para repelir a gordura) mas também repelência à água (para repelir o sangue), para haver um manuseamento e aderência seguros ao longo da utilização destes EPI's. Para além do exposto, as luvas ensopadas podem causar alergias e irritações na pele e criação de bactérias nas zonas húmidas. Em suma, a oleofobicidade é importante não só para manter o *grip* (aderência) e a *performance*, como também para impedir que os óleos contactem com a pele, reduzindo assim o desconforto e o risco de alergias e irritações na pele.

1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos.

No capítulo 2, “Revestimentos multifuncionais em têxteis”, são explicados os fundamentos teóricos base dos revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos, assim como das técnicas utilizadas, quer para a sua formação quer para a sua caracterização. Faz-se também um enquadramento do tema através do estado da arte, que documenta o que já existe neste momento em termos de revestimentos repelentes usados em têxteis e noutros substratos.

No capítulo 3, “Hidrofobicidade e oleofobicidade da luva têxtil revestida com Dynasytan[®]”, faz-se uma breve descrição da luva têxtil usada e descrevem-se os processos experimentais realizados para a obtenção do revestimento repelente a água e óleos em têxteis. Apresentam-se também os resultados obtidos e as respetivas conclusões.

No capítulo 4, “Hidrofobicidade e oleofobicidade da luva final (com revestimentos poliméricos) revestida com Dynasytan[®]”, apresenta-se um resumo do processo produtivo das luvas na Ansell Portugal e descrevem-se os procedimentos experimentais realizados no revestimento das luvas com Dynasytan[®] quando este é aplicado sobre os revestimentos poliméricos das mesmas. Apresentam-se também os resultados e discussão desta parte do trabalho. Descrevem-se ainda os testes de durabilidade da luva, resistência à lavagem e teste de abrasão das luvas revestidas, e os resultados obtidos com estes.

No capítulo 5 apresentam-se as principais conclusões do projeto e algumas perspetivas futuras, que a realização deste projeto permitiu equacionar.

2. REVESTIMENTOS MULTIFUNCIONAIS EM TÊXTEIS

2.1 Fundamentos teóricos

2.1.1 Hidrofobicidade e oleofobicidade

A molhabilidade dos sólidos é influenciada pela energia livre de superfície e pela tensão superficial do líquido. A molhabilidade de substratos sólidos deve-se também à estrutura geométrica da superfície, ao seu grau de rugosidade e à sua composição química (Tang, 2010).

Os líquidos polares, tais como a água, têm interações intermoleculares fortes e, como tal, têm elevada tensão superficial (γ). Qualquer fator que diminua a força de interação intermolecular irá diminuir a tensão superficial. A água tem um elevado valor de tensão superficial devido ao elevado grau de ligações de hidrogénio ($\gamma_{\text{água}} = 72,80 \text{ dynes cm}^{-1} = 0,0072 \text{ N m}^{-1}$). Os óleos têm baixa tensão superficial pois as interações entre moléculas apolares são fracas (Shishoo, 2007). Moléculas orgânicas, com grupos polares, tais como o iodeto e o hidróxilo têm uma tensão superficial ligeiramente menor que a da água. Os hidrocarbonetos, moléculas apolares, têm uma tensão de superfície ainda menor.

Segundo Benedix *et al.* (2005), a molhagem de um sólido com água, onde o ar é o meio circundante, está dependente da relação entre as tensões interfaciais (água/ar, água/sólido e sólido/ar). A relação entre estas tensões determina o ângulo de contacto (θ) entre uma gota de água sobre uma dada superfície. Se uma gota de água em contacto com a superfície se espalhar completamente, ou seja, se houver molhagem da superfície pela gota, essa superfície diz-se hidrofílica ($\theta < 90^\circ$). Por outro lado, se uma gota de água em contacto com a superfície formar um ângulo de contacto superior a 90° , esta designa-se hidrofóbica ou repelente a água, não havendo molhagem da superfície. A hidrofobicidade é a repelência a líquidos polares, tais como a água ($\equiv \text{OH}$). Assim, a hidrofobicidade de uma superfície é determinada pelo ângulo de contacto, ou seja, quanto maior for o ângulo, maior é o grau de repelência.

O hidrocarboneto hexadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) tem uma tensão superficial mais baixa que a água, ($\gamma_{\text{hexadecano}} = 27,6 \text{ dynes cm}^{-1} = 0,00276 \text{ N m}^{-1}$). Assim, para o mesmo substrato, o hexadecano terá sempre um ângulo de contacto menor que a água, ou seja, molha mais a superfície do que a água.

A oleofobicidade ou repelência a óleos ocorre quando há um ângulo de contacto superior a 90° entre a superfície e um líquido apolar, como os hidrocarbonetos. Quando, por outro lado, um líquido apolar molha a superfície (ângulo de contacto menor que 90°), esta diz-se oleofílica.

A oleofobicidade tem sido menos explorada em artigos científicos do que a hidrofobicidade, uma vez que uma superfície oleofóbica tem uma energia de superfície menor do que uma superfície hidrofóbica, dificultando a sua construção. Os óleos e outros líquidos orgânicos exibem geralmente uma atração maior à superfície sólida devido à sua tensão superficial ser mais baixa em comparação com a água. Por conseguinte, é muito mais difícil construir superfícies oleofóbicas do que hidrofóbicas (Liu, Tian e Jiang, 2012). Para além disso, as propriedades oleofóbicas são muito raras na natureza ao contrário das hidrofóbicas, que se encontram na natureza, o que facilita a construção de materiais hidrofóbicos por biomimetismo.

A composição química de polímeros funcionais determina a sua energia livre de superfície, podendo-se controlar assim a molhabilidade de uma superfície. Para se construir uma superfície oleofóbica, a energia de superfície deve ser menor do que a de óleo. Devido à boa estabilidade térmica/química, baixa energia de superfície e baixo coeficiente de atrito, os polímeros fluorados têm uma ampla gama de aplicações em revestimento de materiais com propriedades de repelência a óleos e água, nos campos da indústria, microeletrónica e biomedicina.

Para a criação de uma superfície oleofóbica pode modificar-se a superfície com grupos químicos que baixam a energia livre de superfície, podendo assim aumentar o ângulo de contacto do óleo na superfície sólida. Huang *et al.* (2013), fabricaram uma superfície oleofóbica pelo método de *low temperature fluorocarbon plasma chemical vapor deposition* (PCVD), que é conhecido pelo facto de obter propriedades de baixa energia de superfície que dependem do teor de flúor do fluoropolímero. Este método gera elevados ângulos de contacto com água e óleo, formando um material com baixa energia de superfície. Neste estudo foi aplicado plasma de difluorometano(CH₂F₂)/Árgon para criar um filme de fluorocarbono oleofóbico.

Para desenvolver um material hidro- e oleofóbico é necessário garantir dois parâmetros: baixa energia de superfície (determinada pela composição química dos polímeros funcionais da superfície ou do revestimento de superfície) e obter uma determinada morfologia de superfície com micro e nano-rugosidade.

Segundo Lakshmi *et al.* (2014), a super-hidrofobicidade ou super repelência à água é o termo usado para descrever superfícies com ângulo de contacto estático com a água superior a

150° e ângulo de contacto dinâmico (*roll-off* – deslizamento ou ângulo de inclinação, através do qual a gota abandona a superfície) menor que 5°. Estas superfícies são obtidas pela criação de nano- e micro-rugosidade na superfície com posterior modificação com um material com baixa energia de superfície.

A super-hidrofobicidade é caracterizada pela maneira como os líquidos polares têm a tendência, em algumas superfícies, de formar gotas discretas que rolam facilmente em toda a superfície. Estas superfícies são observadas na natureza em folhas de plantas, asas de insetos, nas penas de pato, nos brócolos, entre outros (Lee, 2011). Este efeito designa-se por Efeito Lótus.

O efeito Lótus (Karthick e Maheshwari, 2008) foi descoberto na década de 70 por Barthlott, que patenteou as suas descobertas com o nome Efeito Lótus - *Lótus-Effect*[®]. Este efeito é observado na superfície das folhas da flor-de-lótus, que apresentam elevada repelência à água, devido à estrutura hierárquica da superfície da folha – papilas (estruturas nanométricas) e ceras epicuticulares (efeito hidrofóbico), conferindo super-hidrofobicidade à folha, uma vez que as gotas de água formam na superfície da folha ângulos de contacto superiores a 150°. Assim, a água cria gotas que rolam na superfície, arrastando as impurezas. Como consequência, as folhas estão sempre limpas - princípio da autolimpeza ou *self-cleaning*.

Nas últimas duas décadas foram levadas a cabo diversas pesquisas para compreender melhor as propriedades *self-cleaning* das folhas de lótus e de outras superfícies hidrofóbicas existentes na natureza (Lakshmi *et al.* 2014). A super-repelência tem sido muito estudada para poder mimetizar o efeito Lótus na indústria, devido ao potencial industrial e prático de aplicações com este efeito. Desta forma, são obtidos materiais biomiméticos, ou seja, materiais obtidos por imitação de estruturas naturais.

Segundo Benedix *et al.* (2005), existem duas formas principais de tornar os materiais com propriedades *self-cleaning*: desenvolver materiais super-hidrofóbicos ou super-hidrofílicos. Nos últimos anos, o revestimento de materiais por dióxido de titânio (TiO₂) tem ganho um crescente interesse. O TiO₂ é um material semicondutor que é quimicamente ativado pela luz. O TiO₂ do tipo anatase, quando é exposto à luz UV, forma agentes com a capacidade de oxidar e decompor muitos tipos de bactérias, materiais orgânicos e inorgânicos e forma ângulos de contacto muito baixos – super-hidrofilicidade. Os agentes • OH, • OOH decompõem grandes moléculas orgânicas em fragmentos menores. A combinação da fotocatalise e super-hidrofilicidade faz com que a gordura e sujidade possam ser “varridas” com a água de superfícies tratadas com TiO₂.

Assim, os mecanismos *self-cleaning* podem ser super-hidrofóbicos (efeito de lótus) ou super-hidrofílicos (revestimentos fotocatalíticos com TiO₂+Luv UV).

Uma superfície é super-repelente a óleos ou super-oleofóbica se cria um ângulo de contacto estático superior a 150° e um ângulo de contacto dinâmico inferior a 5° com líquidos apolares. Sendo a tensão de superfície de óleos mais baixa que a da água, a fabricação de superfícies altamente oleofóbicas é muito difícil de obter. Uma superfície com elevada oleofobicidade precisa de uma estrutura hierárquica que contenha micro e nano-rugosidade.

Materiais com repelência a água e óleos têm grande aplicabilidade na área do revestimento, nas indústrias têxtil, calçado, automóvel, construção, *etc.* Nestes sectores, a impermeabilização, a repelência a manchas, sujidade e gordura e vidros que não se sujam nem embaciam, revelam-se de muita importância nos dias de hoje. Existem também outras aplicações, tais como, superfícies *self-cleaning*, canais microfluídicos, tratamentos anti-fúngicos, anti-bacterianos e anti-incrustantes, pinturas *anti-fouling*, roupa de desporto e *outdoor*, têxteis impermeáveis, *etc.* (Darmanin 2013).

Têm sido investigadas diversas técnicas inovadoras para criar superfícies super-hidrofóbicas e oleofóbicas, tais como a tecnologia sol-gel com *dip-coating*, métodos de *etching*, SAM (*self assembly monolayer*), ATRP (*atom transfer radical polymerization*), CVD (*chemical vapor deposition*) (Huang *et al.* 2013). O método de solução de imersão é um método simples para a fabricação de tecidos super-hidrofóbicos e oleofóbicos. A introdução de partículas de sílica com micro/nano-rugosidade aumenta a rugosidade da superfície, o que é essencial para garantir super-oleofobicidade com baixos ângulos de deslizamento.

2.1.2 Hidrofobicidade e oleofobicidade nos têxteis

A indústria têxtil tem uma grande variedade de acabamentos em meio seco e molhado disponível para melhorar ou modificar as propriedades do *bulk* e superficiais de fibras naturais e sintéticas (Ceria e Hauser, 2010). Os acabamentos com fluoroquímicos são os agentes de repelência mais usados. O método tradicional para aplicar este tipo de acabamento é o processo *pad-dry-cure*. O monómero de fluorocarbono ou copolímero é aplicado juntamente com um agente de reticulação (geralmente uma resina), que permite uma reação de polimerização mais eficaz durante a etapa de cura e um revestimento mais forte e durável.

Os tecidos de algodão comuns são hidrofílicos e oleofílicos (Leng, 2009). Na hidrofobização do algodão, os químicos mais usados são fluoroalquilsilanos, devido ao facto de terem uma energia livre de superfície extremamente baixa e da reação dos grupos silano

com os grupos hidroxilo (presentes na superfície do algodão) ser simples (Xue, 2011). Os têxteis de algodão hidrofóbicos têm potencial para serem utilizados como tecidos *self-cleaning*. No entanto, não são oleofóbicos, o que pode facilmente comprometer a propriedade de auto-limpeza destes tecidos.

Uma das vantagens de têxteis hidrofóbicos é que a estrutura fibrosa dos têxteis se mantém, mantendo-os respiráveis, ao contrário dos têxteis impermeáveis, que por terem um revestimento de plástico ou borracha não são respiráveis.

A super-repelência foi explorada pelos químicos têxteis na década de 1940 (Audenaert *et al.* 1999), que estudaram a estrutura dos fios têxteis e o seu tipo de construção num tecido, assim como a química e a morfologia de superfície dos têxteis.

Têxteis com propriedades *self-cleaning* são têxteis onde nem a água nem a sujidade (nódoas) aderem completamente. Assim, estes têxteis não necessitam de sofrer a ação de lavagem para estarem limpos. Uma vez que nada adere, estes estão sempre limpos, o que nos dias de hoje traz uma grande vantagem competitiva face aos têxteis convencionais, já que permite uma redução significativa do número de lavagens necessárias. Para têxteis hidrofóbicos, *self-cleaning* significa que, em contacto com a água (por exemplo, da chuva), a sujidade é facilmente removida. Este efeito é o resultado da combinação de propriedades hidrofóbicas com micro- e nano-estruturas da superfície. Elevados ângulos de contacto com a água significam que uma gota de água colocada sobre a superfície facilmente desliza e retira as partículas de sujidade, ficando a superfície do têxtil limpa - efeito Lótus. A aplicação do efeito Lótus em têxteis requer a introdução de três características: estrutura microscópica, estrutura nanoscópica e propriedades hidrofóbicas.

Os métodos usados para obter têxteis *self-cleaning* envolvem acabamentos com grande consumo de energia, do qual fazem parte processos de secagem e de cura, normalmente entre 80 e 200°C, durante 10–60 min. Hayn *et al.* (2011) usaram forno de microondas para a modificação química da superfície dos têxteis, o que pode trazer vantagens sobre os fornos convencionais, pois há uma diminuição do tempo e da energia necessários face aos acabamentos de têxteis convencionais.

A tecnologia para criar têxteis *self-cleaning* tem sido rapidamente desenvolvida nos últimos anos (Parkin e Palgrave, 2005). Atualmente existem duas formas para criar têxteis *self-cleaning*, tornando-os com propriedades repelentes (super-hidrofóbicos), como descrito acima, ou com propriedades catalíticas que destroem a sujidade orgânica (têxteis hidrofílicos).

O efeito catalítico pode ser conseguido com nanopartículas de titânia. No entanto, estas acarretam alguns problemas que devem ser tidos em consideração antes de se produzirem têxteis *self-cleaning* comercialmente. Os revestimentos fotocatalíticos geram radicais livres

sob radiação UV, o que pode danificar a pele humana, causando o seu envelhecimento ou mesmo causando cancro de pele (Liu *et al.* 2012). Outro problema causado pelos radicais livres é a possível danificação das fibras têxteis, causando a degradação ou decomposição dos têxteis. Assim, como alternativa, uma estratégia mais segura para os têxteis é utilizar um revestimento repelente, que torne os têxteis *self-cleaning*.

Nano-Care é um acabamento para têxteis desenvolvido por David Soane, e que agora é feito pela sua companhia *Nano-Text*. Os tecidos tratados com *Nano-Care* repelem as moléculas de líquido, sujidade ou transpiração. A firma suíça *Schoeller Textil AG* designa esta tecnologia por *NanoSphere*. Este sistema deposita nanopartículas de sílica ou de um polímero sobre as fibras da roupa, fornecendo assim a rugosidade e hidrofobicidade necessárias para o efeito Lótus, propiciando o efeito *self-cleaning*.

Uma vez que o tecido têxtil não é uma superfície lisa, mas sim uma superfície rugosa, há uma diminuição da área de contacto entre as gotas de água e/ou óleo, logo, a energia de adesão das partículas à superfície sólida é muito baixa. Por conseguinte, as partículas de sujidade são completamente removidas, em contraste com uma superfície hidrofóbica lisa onde a força de adesão é mais elevada (Guglielmi *et al.* 2014).

Segundo Vasiljevic *et al.* (2012), na produção têxtil, o efeito Lótus não pode ser recriado com procedimentos mecânicos e químicos convencionais. Apenas a introdução de processos de nanotecnologia, como a tecnologia sol-gel, tratamentos de plasma e *electrospinning*, permitem avanços na criação de têxteis com superfícies super-hidrofóbicas e com propriedades *self-cleaning*.

As fibras de celulose biomiméticas (com efeito Lótus) têm sido alvo de diversas pesquisas, devido à sua importância comercial e industrial, pois são fibras celulósicas com baixa energia de superfície, apresentando por isso diversas aplicações técnicas e para vestuário.

As propriedades de superfície de revestimentos poliméricos orgânicos podem ser melhoradas por nano-aditivos, para serem mais hidro- e oleofóbicas. Esses aditivos contêm nanopartículas criadas nas reações de hidrólise e condensação que ocorrem no processo sol-gel. Deve verificar-se se há compatibilidade entre os aditivos e a fórmula do revestimento.

A rugosidade da superfície é controlada pela escolha do catalisador (Hayn *et al.* 2011). Da catálise com água resultam revestimentos lisos com deposição do perfluoroalcoxisilano sobre a superfície das fibras. Da catálise básica resultam superfícies com nano/micro-rugosidades. Ambas as catálises (com água e básica) formam materiais hidrofóbicos. No entanto, para haver oleofobicidade é necessário haver catálise básica, uma vez que é esta que produz uma estrutura com rugosidade multiescala, necessária para garantir a oleofobicidade.

Os revestimentos *self-cleaning* para têxteis com excelente repelência a água e boas propriedades mecânicas têm elevada procura. Existem muitos estudos sobre revestimentos *self-cleaning*, mas poucos sobre o desgaste de abrasão destes revestimentos. Assim, a produção de revestimentos com resistência à abrasão mecânica e ambiental continua a ser um desafio fundamental. Revestimentos repelentes a água com boa resistência à erosão e desgaste devido à ação do tempo são cada vez mais utilizados como revestimentos de proteção para aplicações ao ar livre como edifícios, automóveis e aviões, painéis de efeito estufa, pás de turbinas eólicas, *etc.* Estes revestimentos devem ser capazes de manter o seu desempenho após a exposição ao desgaste e sob condições de erosão/abrasão consideráveis (Kumar *et al.* 2005).

Segundo Liu, Tian, e Jiang (2012), em vez de usar ou incorporar químicos fluorados convencionais ou aplicar nano-estruturas nas superfícies da fibra para criar hidro- e oleofobicidade, é também um grande desafio descobrir e desenvolver novos materiais químicos para o acabamento de repelência em têxteis. Para a ciência e a indústria é muito interessante aplicar estes novos materiais para produtos têxteis com o intuito de obter tecidos com propriedades novas. Alguns exemplos são os dendrímeros, nanotubos de carbono, hidrofobinas e materiais sol-gel.

Dendrímeros são polímeros em estrela altamente ramificados. Têm uma estrutura regular bem definida, construída em várias gerações a partir de um núcleo e contendo uma superfície com uma elevada densidade dos grupos terminais (funcionais). O número de grupos terminais aumenta exponencialmente com o número de gerações construindo-se o dendrímero. A elevada densidade de grupos funcionais na superfície do dendrímero é atraente para uso no campo da funcionalização têxtil e tem sido comercializada por Rudolf GmbH em produtos como Bionic-finish[®]eco.

Os nanotubos de carbono podem ser descritos como estruturas de átomos de carbono do tipo gaiola, altamente ordenados, resultando em propriedades hidrofóbicas. A divisão dos nanotubos de carbono é realizada por tratamento de ultra-sons, uma vez estes são geralmente fornecidos como aglomerados contendo uma grande quantidade de nanotubos individuais.

As hidrofobinas são proteínas esféricas com diâmetro de alguns nanómetros, com uma metade hidrofóbica e uma metade hidrofílica. As hidrofobinas têm elevada estabilidade em comparação com outras proteínas, apresentando estabilidade térmica até 100°C. Estas ocorrem naturalmente no topo da cabeça do cogumelo, tornando-o repelente à água. Assim, é através do biomimetismo que é criada, a partir da natureza, uma hidrofobina em solução aquosa para acabamento têxtil. Dependendo das propriedades do têxtil, a parte hidrofóbica ou hidrofílica da hidrofobina é colocada sobre a fibra e a parte com propriedades opostas fica

virada para a parte superior, ficando o têxtil com novas propriedades. Por exemplo, no algodão hidrofílico a parte hidrofílica da hidrofobina está ligada ao algodão, havendo fixação da hidrofobina na superfície do algodão. A parte hidrofóbica da hidrofobina é então orientada para a interface sólido/ar, que conduz a uma modificação hidrofóbica do algodão. No entanto, esta afirmação só é válida no caso da deposição das hidrofobinas em monocamadas, uma vez que se a deposição for em multicamadas, este efeito é diminuído. No entanto, em comparação com agentes de acabamento hidrofóbicos convencionais a repelência conferida pelas hidrofobinas não é suficientemente forte para conduzir a aplicações comerciais. Um ponto interessante adicional da aplicação de hidrofobinas é que, para além do efeito hidrofóbico produzido, há também uma pequena diminuição da resistência elétrica do têxtil tratado. Esta combinação de dois efeitos pode levar a aplicações de acabamento que combinam os dois efeitos – tecidos hidrofóbicos e anti-estáticos.

2.1.3 Fluroquímicos

A água é um solvente polar, como tal, é miscível em líquidos polares e molha superfícies polares. Os materiais não-polares (apolares), como os óleos, não são miscíveis em líquidos polares. A abordagem mais simples para fazer uma superfície hidrofóbica é torná-la semelhante à superfície do óleo. Ou seja, se a superfície é quimicamente semelhante a materiais não-polares, então será hidrofóbica. Por outro lado, para construir uma superfície repelente a líquidos apolares, esta deve conter grupos polares na sua superfície. Partindo deste pressuposto, torna-se difícil a criação de uma superfície que combine ambas as propriedades (hidrofobicidade e oleofobicidade). Para combinar estas propriedades contraditórias é necessário um material que seja repelente a água e a óleo da mesma forma, o que se consegue com fluorocarbonos. A tensão de superfície crítica é o parâmetro físico-químico que confere aos polímeros fluorados repelência a água e óleo. A energia superficial do grupo CF_3 ($\gamma=6$ mN/m) é muito mais baixa do que a energia superficial do hidrocarboneto CH_3 ($\gamma=20-24$ mN/m), vulgarmente encontrados na natureza (Mahltig, 2015).

Para criar superfícies de têxteis repelentes a água e óleo, os fluorocarbonos têm de ser aplicados na superfície das fibras. Os fluorocarbonos são aplicados na forma de solução ou dispersos para obter um agente de revestimento que pode ser aplicado por um processo de imersão (*dipping*). Os sistemas de base aquosa são mais usados em acabamentos têxteis.

Encontram-se na literatura diferentes definições de produtos químicos orgânicos de flúor. Do ponto de vista químico, os fluroquímicos (*fluorochemicals*) ou compostos fluorados

(*fluorinated compounds*) são produtos químicos orgânicos que contêm pelo menos um átomo de flúor. No entanto, no domínio da tecnologia têxtil os fluorocarbonos (*fluorocarbons*) são definidos como compostos orgânicos com uma elevada percentagem de flúor que substitui o hidrogénio ligado ao carbono (Audenaert *et al.* 1999).

Os fluorecarbonos conferem, para além de repelência a água e óleo, uma boa permeabilidade ao ar e ao vapor de água nos produtos acabados. Têm o potencial de reduzir a energia de superfície, podendo ser aplicados em diferentes superfícies. A repelência do revestimento resultante depende de vários fatores, tais como os segmentos fluorados e não fluorados, a orientação, a distribuição dos grupos fluorocarbonos sobre as fibras e a composição e geometria do tecido.

A repelência à água e ao óleo é determinada pelo comprimento das cadeias alquilo perfluoradas. Para uma forte repelência é necessária a presença de grupos $-CF_3$ na superfície e com uma estrutura cristalina ordenada. Após a lavagem, a repelência pode ou não ser reduzida devido a um desordenamento das cadeias fluoradas. No entanto, esta pode ser depois recuperada por tratamento de calor (máquina de secar ou passagem a ferro) (Simoncic *et al.* 2012).

Os revestimentos repelentes a água e óleo, com propriedades super-hidrofóbicas podem ser levados a cabo pela aplicação de precursores híbridos inorgânico-orgânico alcóxissilanos que consistem em grupos orgânicos funcionais de perfluoroalquilos (C_nF_{2n+1}), sozinhos ou em combinação com nanopartículas de sílica (Vasiljevic *et al.* 2012). As cadeias de perfluoroalquilo podem variar em comprimento (n) de 4 a 10 carbonos. As tensões de superfície são dependentes do comprimento destas cadeias. O aumento da mesma diminui a tensão de superfície dos filmes formados (Tang *et al.* 2010).

O fluoroalquilsilano (FAS) é um material de baixa energia de superfície usado para obter superfícies hidrofóbicas e oleofóbicas. O FAS exibe uma excelente resistência à água, resistência às condições do tempo, boa estabilidade química e mecânica, baixo coeficiente de atrito, e índice de refração baixo. O FAS (por exemplo o Dynasytan[®]) é também utilizado como precursor ou como agente de reticulação para os revestimentos de sílica, pois cria ligações Si-O-Si na estrutura dos revestimentos obtidos por sol-gel. A maior parte dos silanos usados para obter revestimentos com baixa energia livre de superfície são fluorados e são fornecidos pela Evonik (Dynasytan[®]), 3M (Scotchgard[™]) e Rudolf Grup (Ruco-Guard[®]) (Guglielmi *et al.* 2014).

A combinação da repelência a água e óleo em tecidos de algodão tem um interesse fundamental e prático porque pode conferir-lhes propriedades antibacterianas, evitando o uso de vários acabamentos de algodão com agentes antibacterianos orgânicos e inorgânicos (prata,

cobre). Os híbridos de sol-gel exibem uma excelente aderência ao algodão, através da condensação entre os grupos -OH dos silanos hidrolisados e os presentes na superfície da celulose (Vilcnik *et al.* 2009).

A 3M Company (Audenaert *et al.* 1999) tem desempenhado um papel pioneiro no desenvolvimento da tecnologia de produtos químicos fluorados, tendo produzido os primeiros materiais perfluorados através da tecnologia *electrochemical fluorination* (ECF), onde todos os átomos de hidrogénio num composto orgânico são substituídos por átomos de flúor. No final dos anos quarenta, William Zisman, do Laboratório de Pesquisa Naval dos EUA, começou a investigar como é que os líquidos molham as superfícies sólidas. Entre todas as amostras testadas, Zisman descobriu que os fluoroquímicos são os que transmitem maior resistência ao espalhamento de líquidos, tendo sido esta a base para o desenvolvimento da marca Scotchgard™, repelente de água e óleo.

Inicialmente, os fluoroquímicos da 3M foram usados como repelentes de óleo e água em múltiplos contextos, sem qualquer aplicação final específica. Com a tecnologia mais avançada, foi desenvolvido um amplo portfólio de produtos específicos adaptados para os diferentes segmentos de mercado: vestuário para exterior e para chuva, tapetes, estofos, couro, entre outros. O primeiro Scotchgard™ comercial, repelente a chuva e a manchas, foi comercializado em 1960 com a designação de FC-208. Nos anos seguintes, foram desenvolvidas diversas formulações comerciais para diferentes substratos têxteis.

Para o segmento de mercado de tecidos para estofos e tapeçaria, os requisitos mais importantes são a resistência à abrasão e a repelência elevada a manchas. A 3M lançou uma nova geração de repelentes para estofos em 1996: FC-3542 e FC-3548. Estes, para além de terem resistência à abrasão e repelência a manchas, estes produtos oferecem os benefícios adicionais importantes de durabilidade com a lavagem. Tecidos de estofamento tratados com estes produtos irão manter a repelência mesmo após várias lavagens.

Os fluoroquímicos comerciais desenvolvidos para proporcionar propriedades repelentes a superfícies rugosas, como os têxteis, encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 – Exemplos de fluoroquímicos comerciais (Mahltig, 2015)

Produto Comercial	Fornecedor
Dynasylan® F 8815	Degussa
Fluorolink® S10	Solvay Solexis
RucoGuard™	Rudolf GmbH
RucoStar™	Rudolf GmbH
Oleophobol™	DuPont

2.1.4 Tecnologia sol-gel

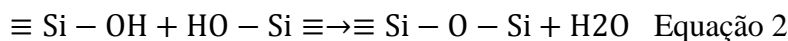
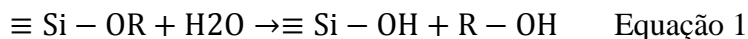
A tecnologia sol-gel permite a possibilidade de adaptar as propriedades da superfície dos materiais podendo combinar-se diferentes funcionalidades num único material (Periolatto e Ferrero 2015).

Periolatto e Ferrero (2015) usaram o processo sol-gel para conferir um acabamento eficaz e durável nas fibras de algodão. Em materiais de celulose (como o algodão - rico em grupos OH reativos na superfície) a adesão do revestimento sol-gel é facilmente melhorada por condensação química dos grupos silanol (Si-OH) com os grupos hidroxilo na superfície do têxtil. Durante a hidrólise catalisada de alcóxidos silanos fluorados, são formados grupos silanol instáveis, os quais promovem a primeira adsorção de silano sobre a estrutura de celulose rica em -OH por ligações de hidrogénio. Posteriormente, durante a etapa de cura térmica, ocorre a reação de condensação. Assim, quando o revestimento é aplicado por sol-gel, para além das reações entre os precursores, o algodão também está envolvido em reações de enxerto graças aos grupos hidroxilo presentes na sua superfície, que ligam quimicamente o produto final ao substrato de uma forma muito durável.

A tecnologia sol-gel consiste nas seguintes etapas (Brinker e Scherer,1990): hidrólise e condensação do precursor, onde se dá a formação do sol (suspensão coloidal estável de partículas sólidas nanométricas num meio líquido), policondensação da suspensão coloidal (formação do gel), envelhecimento, lavagem e secagem do gel. No caso deste trabalho, e dado que o sol se encontra à superfície do têxtil, forma-se apenas um filme por policondensação, não sendo necessárias as etapas de envelhecimento, lavagem e secagem.

Nos têxteis, a modificação da superfície pela tecnologia sol-gel tem 3 etapas principais: hidrólise, aplicação e cura. É necessário um precursor para iniciar o processo sol-gel. Os precursores mais usados são os alcóxidos do tipo $\text{Si}(\text{OR})_4$, onde R é um grupo alquila e OR é um grupo alcóxido. Neste projeto, o precursor sol-gel usado é o Dynasylan[®] (fluoroalquila siloxano (Si-O-Si)) e as etapas principais do processo sol-gel envolvidas são a hidrólise, a condensação e a policondensação. A hidrólise do precursor (equação 1) é catalisada normalmente em meio ácido, mas também pode ocorrer em meio neutro ou básico. Os grupos alcóxido são substituídos por grupos hidroxilo (-OH), por ação da água, que hidrolisa o precursor. Os grupos silano presentes no Dynasylan[®] transformam-se em grupos silanol (Si-OH). Também é necessário haver um solvente, que neste caso está presente na solução do Dynasylan[®], e é o metanol. O metanol é um solvente tipicamente usado no processo sol-gel, uma vez que é miscível tanto com a água como com o precursor. A reação

de condensação (equação 2) é realizada em meio neutro ou básico, havendo liberação de água e formação de ligações siloxano (Si-O-Si).



Neste projeto, o processo sol-gel envolve apenas a solução de Dynasytan[®] com água e a sua aplicação nas luvas têxteis ou revestidas com polímero, pelo processo de *dip-coating* (processo de revestimento por imersão do substrato na solução). Segue-se um processo de aquecimento, onde se dá a reticulação do Dynasytan[®] formando uma estrutura tridimensional tal como a representada na figura 1, tornando o têxtil hidro- e oleofóbico. Segundo Mahltig *et al.* (2005), quando o revestimento sol-gel é aplicado num substrato têxtil, este forma uma rede tridimensional.

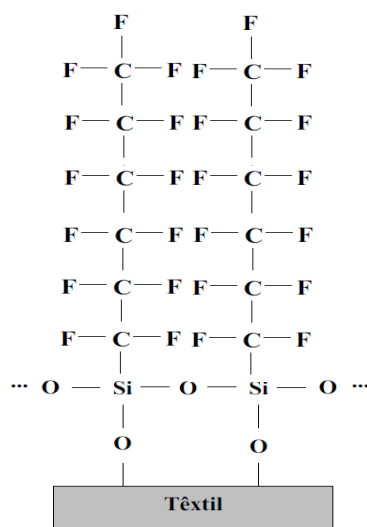


Figura 1 - Estrutura do revestimento do têxtil com Dynasytan[®] pelo processo sol-gel

O processo sol-gel apresenta diversas vantagens face a outros processos convencionais, uma vez que é um processo simples, requer baixo consumo de energia e baixas temperaturas de processamento, permite a construção de materiais híbridos (orgânico-inorgânico) e nano-estruturados, usa equipamento simples e com preço acessível e os revestimentos podem ser aplicados em diversos substratos (Lakshmi *et al.* 2014). Segundo Guglielmi *et al.* 2014, o processo sol-gel permite um bom controlo da estrutura do material e cinética do processo e, uma vez que existe uma ampla disponibilidade de diferentes precursores, há uma elevada

versatilidade de materiais possíveis e suas propriedades. Os materiais obtidos têm unidades estruturais na gama de tamanho de 1-100 nm.

Para o cliente Ansell, esta tecnologia tem a vantagem de formar luvas com repelência a água e óleos, sendo assim as luvas mais duradouras e permitindo um maior número de aplicações.

Para a Ansell Portugal, esta tecnologia, devido às características que possui, apresenta também vantagens por ser uma tecnologia única e distinta no seu nicho de mercado, fácil de usar e que assegura que o revestimento fica ligado à luva.

2.1.5 Tecnologia de plasma

A tecnologia de plasma é um processo químico que, a nível atômico, induz a formação de iões, eletrões e várias espécies neutras em diferentes níveis de energia no seio de um gás. As colisões em fase gasosa transferem energia havendo formação de radicais livres, átomos e iões (Kaplan e Rose 2006). A mistura de espécies que compõem o plasma é, portanto, altamente complexa, e, em geral, todas estas espécies podem interagir com a superfície têxtil, alterando a sua estrutura química e as suas propriedades (Wei, 2009). Assim, o plasma modifica quimicamente a superfície com a introdução de grupos funcionais químicos específicos, que dependem do gás usado.

Os parâmetros de plasma que influenciam as suas condições são o fluxo de material (tipo de gás, monómeros, pressão, caudal, *etc.*), o substrato (material, morfologia, dimensão, *etc.*), o reator (sistema de gás, interior da parede do reator, *etc.*) e o *input* de energia (frequência, potência, duração, *etc.*) (Wei, 2009).

Existem dois tipos de plasma: plasma atmosférico (*atmospheric-pressure plasma*) e plasma de baixa pressão (*low-pressure plasma*) (Shishoo, 2007).

O plasma atmosférico pode ser usado para o tratamento de têxteis e tem 3 categorias: *corona discharge*, *dielectric barrier discharge* (DBD) e *atmospheric pressure glow discharge* (APGD). O plasma de pressão atmosférica pode ser usado em processos contínuos (Wei, 2009).

O plasma de baixa pressão, uma vez que tem de ter um sistema de bombagem necessário para obter baixa pressão, consome mais energia do que o equipamento que trabalha à pressão atmosférica. No entanto, utiliza menores quantidades de gás, o que é vantajoso no caso de se usar gases dispendiosos, tais como fluorocarbonos e proporciona, geralmente, um

efeito mais uniforme sobre a superfície têxtil. O plasma de baixa pressão é mais utilizado em processos descontínuos.

A tecnologia de plasma pode conferir aos têxteis propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas, dependendo do tipo de gás aplicado ao substrato. O oxigénio tem sido usado em tratamento de plasma para aumentar a hidroflicidade (molhabilidade) de polímeros sintéticos (poliamida, polietileno, entre outros). O comportamento muda após o tratamento com plasma de oxigénio devido à formação de novos grupos polares na superfície, tais como grupos carbonilo ($> C = O$), carboxilo ($-COOH$) e hidroxilo ($-OH$), os quais aumentam a energia de superfície. Uma superfície com maior energia de superfície terá uma molhagem maior, sendo por isso mais hidrofílica (Kaplan e Rose, 2006).

Os gases de fluorocarbono usados no processamento de plasma, por outro lado, tornam a superfície com menor energia de superfície, tornando-se esta mais hidrofóbica e oleofóbica, uma vez que há substituição dos grupos de hidrogénio por flúor, formando uma superfície de fluorocarbonos (Kaplan e Rose, 2006).

Um problema-chave no desenvolvimento de superfícies oleofóbicas por processos de plasma é a deposição de grupos hidrofílicos contendo oxigénio ao lado dos grupos fluorados. Estes grupos que contêm oxigénio diminuem significativamente o efeito oleofóbico adquirido pela deposição dos grupos de fluorocarbono. A fonte de oxigénio no plasma é principalmente água, que é libertada a partir do têxtil de acordo com as condições de baixa pressão necessárias para a aplicação do mesmo. Sob as condições ambientais de armazenagem ($25^{\circ}C$ e humidade do ar de 65%), o algodão é capaz de absorver água do ar, em cerca de 10% do seu próprio peso. O efeito oleofóbico alcançável por processos de plasma é geralmente melhor para as fibras sintéticas do que para fibras hidrofílicas naturais como o algodão. No caso das fibras sintéticas, não tão ricas em grupos OH, pode ser realizado um pré-tratamento para ativar a superfície, tais como plasma de baixa pressão na presença de oxigénio ou gás inerte, a fim de melhorar a capacidade de humedecimento e as ligações entre o revestimento e substrato (Periolatto e Ferrero, 2015).

Atualmente, um dos problemas dos acabamentos têxteis é o facto de este ser feito com soluções líquidas e com solventes que requerem elevada temperatura para a sua posterior remoção (Shishoo, 2007). Uma possível alternativa seria a utilização de um processamento de fase gasosa, por tecnologia de plasma, o que eliminaria a necessidade de um pós-tratamento para remover os solventes líquidos. A tecnologia plasma apresenta muitas vantagens (Shishoo, 2007; Wei, 2009; Morent e Geyter, 2011):

- A modificação por plasma é limitada à camada superior do substrato, sem afetar as suas propriedades de *bulk*;

- A modificação é uniforme ao longo de todo o substrato;
- Podem ser introduzidos uma vasta gama de grupos funcionais na superfície, através da variação do gás utilizado;
- É uma alternativa limpa e seca a muitas tecnologias de processamento têxtil convencionais;
- A tecnologia de plasma é amiga do ambiente: não envolve a presença de líquidos (o consumo de água é insignificante), o consumo de energia e produtos químicos é consideravelmente baixo e gera poucos poluentes, o que se traduz numa redução no custo de tratamento de efluentes.

A maior desvantagem deste processo é o facto de ainda ter uma gama de máquinas limitada para uso industrial.

Atualmente são utilizados pré-tratamentos de plasma industrial nos processos de acabamento hidrofóbico ou oleofóbico de tecidos *Nomex*[®], no acabamento repelente a água de tecidos de poliamida para vestuário de desportos de neve, no acabamento antibacteriano para sapatos, entre outros (Shishoo, 2007).

2.1.6 Ângulo de contacto

O ângulo de contacto (θ) é uma medida quantitativa da molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido (Cavalli *et al.* 2012). A molhabilidade de uma superfície depende de:

- Tensão superficial do líquido;
- Energia de superfície do sólido;
- Tensão interfacial entre o líquido e o sólido.

O ângulo de contacto é o ângulo formado pela gota de líquido, no limite trifásico líquido, gás e sólido, entre o plano tangente à superfície do líquido e o plano tangente à superfície do sólido (figura 2). Young foi o primeiro a descrever o equilíbrio do ângulo de contacto, em 1805 (Cavalli *et al.* 2012). O ângulo de Young é o resultado do equilíbrio termodinâmico da energia livre de superfície na interface sólido-líquido-gás.

O ângulo de contacto é o ângulo formado entre um líquido (interface líquido/vapor) e a superfície do sólido e relaciona-se com a tensão superficial do líquido e a tensão interfacial pela equação de Young (equação 3):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_L \times \cos\theta_c \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

γ é o termo energia livre de superfície;

θ_c é o ângulo de contacto na equação do modelo de Young;

γ_{SG} , γ_{SL} , γ_L referem-se às tensões superficiais interfaciais envolvidas no sistema, onde S, L, e G, referem-se a sólido, líquido e gás, respetivamente.

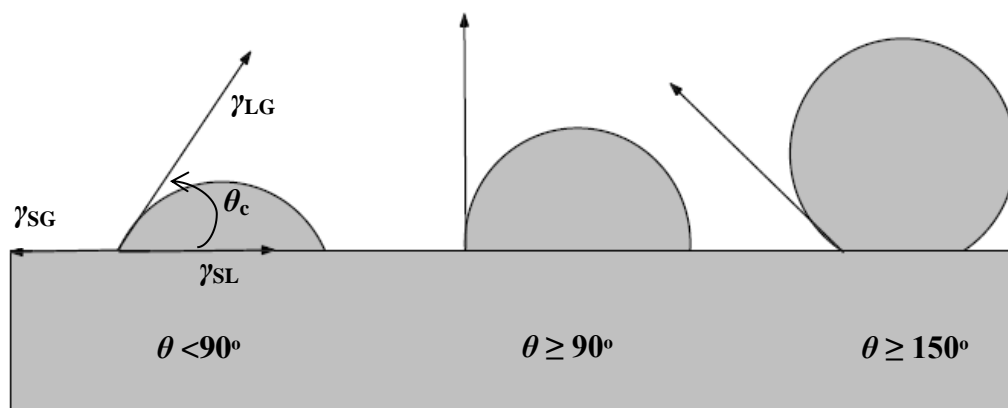


Figura 2 - Ângulo de contacto de um líquido com uma superfície sólida

Um ângulo de contacto:

- Menor que 90° - molha a superfície, sendo esta hidrofílica e/ou oleofílica;
- Igual ou superior a 90° - não molha significativamente a superfície, sendo esta hidrofóbica e/ou oleofóbica;
- Igual ou superior a 150° - não há molhagem - superfície super-hidrofóbica ou super-oleofóbica.

Assim, quanto maior o ângulo de contacto, menor é a molhabilidade do sólido pelo líquido.

A medição de ângulo de contacto (θ) foi realizada no equipamento *OCA 20 Dataphysics*, nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química. O objetivo foi avaliar a hidrofobicidade e a oleofobicidade das luvas produzidas neste projeto.

A medição consistiu na deposição de uma gota de líquido de $10 \mu\text{L}$, sobre a superfície do material. O líquido polar usado para medir a hidrofobicidade foi a água ($\gamma_L = 72.8 \text{ mN/m}$, Mahltig, 2015). Os líquidos apolares usados para medir a oleofobicidade foram o diiodometano ($\gamma_L = 50.0 \text{ mN/m}$) e o n-hexadecano ($\gamma_L = 27.6 \text{ mN/m}$) (Mahltig, 2015). A deposição da gota sobre a superfície é registada pela câmara de vídeo do equipamento. Para a medição do ângulo formado, ajusta-se a linha de base do substrato e o programa avalia o valor do ângulo de contacto.

2.2 Estado da arte

Na fase inicial do projeto foram pesquisados na literatura artigos científicos e livros relacionados com revestimentos multifuncionais em têxteis, que tornassem os têxteis repelentes simultaneamente a água e óleos. Houve alguns aspectos que dificultaram esta pesquisa, pois a maioria dos revestimentos multifuncionais em estudo são ou hidrofóbicos ou oleofóbicos, não apresentando simultaneamente as duas propriedades. Para além disso, os revestimentos hidro- e oleofóbicos são estudados em substratos na sua maioria metálicos ou de vidro, sendo o têxtil raramente o substrato usado. Dentro dos têxteis, aquele que é o mais usado é o algodão. Assim, a tabela 2 sumaria os artigos científicos onde, a partir do método sol-gel, se obtêm têxteis com propriedades de repelência a água e óleo.

Tabela 2 – Artigos científicos que utilizam precursores sol-gel para tornar os substratos têxteis hidro- e oleofóbicos

Autores	Precursores sol-gel	Objetivos e condições de operação	Resultados relevantes	Conclusões
Vasiljevic <i>et al.</i> (2012)	-Dynasylan® F8815 <i>fluoroalkyl-functional water-born siloxane (FAS)</i> (Degussa, Germany)	-Objetivo: Obter fibras super-hidrofóbicas, oleofóbicas e com propriedades <i>self-cleaning</i> através do tratamento plasma e tecnologia sol-gel. -Pré-tratamento (PT) Plasma: modificação da superfície das fibras de celulose por plasma (<i>low-pressure water vapour plasma</i>). -Sol de 10 % FAS aplicado às amostras de tecido de algodão, com e sem tratamento por plasma, pelo método <i>pad-dry-cure</i> , incluindo imersão total a 20°C. -Secagem a 100°C e cura a 150°C, durante 5 min. -Lavagem das amostras: solução de detergente <i>standard SDC</i> , 40°C, 30 min.	Medição de ângulos de contacto (θ) com água e n-hexadecano num <i>DSA 100 Contact Angle Goniometer</i> pelo método de ajuste de <i>Young-Laplace</i> . -10 medições; gotas de 5 μ l em diversos locais da amostra; precisão de $\pm 3^\circ$. Água: $\theta = 150^\circ \pm 0,5$ $\theta_{\text{com PT plasma}} = 154^\circ \pm 0,6$ $\theta_{\text{após 5 lavagens}} = 138^\circ$ $\theta_{\text{com PT plasma após 5 lavagens}} = 142^\circ$ n-hexadecano: $\theta = 134^\circ \pm 0,6$ $\theta_{\text{com PT plasma}} = 140^\circ \pm 0,7$ $\theta_{\text{após 5 lavagens}} = 125^\circ$ $\theta_{\text{com PT plasma após 5 lavagens}} = 132^\circ$	-O revestimento sol-gel obtido por um precursor FAS fornece propriedades repelentes a água e óleo em algodão devido à energia livre de superfície do polímero FAS ser extremamente baixa. -O pré-tratamento de plasma aumenta a concentração efetiva da rede de FAS sobre o tecido, o que resulta numa melhor repelência antes e depois da lavagem repetitiva. -O pré-tratamento de plasma aumenta a concentração de grupos funcionais contendo oxigénio na superfície do tecido, mas este fenómeno contribuiu pouco significativamente para manter a capacidade de adesão do revestimento durante a lavagem.

Tabela 2 - Continuação

<p>- Dynasylan F 8815 <i>Fluoroalkyl-functional water-born siloxane</i> (FAS, Degussa, Germany).</p>	<p>-Substrato: tecido de algodão; -Imersão das amostras na solução de FAS (2,5; 5,0; 7,5 e 10,0%), pelo método de <i>pad-dry-cure, wet pick-up</i> a $80 \pm 1\%$ a 20°C, secagem a 120°C e cura a 150°C durante 1 min.</p>	<p>Medição do ângulo de contacto com água e n-hexadecano nas amostras de algodão, pelo método de <i>Young-Laplace Fitting</i>; Volume das gotas: 5 µL; 10 medições em locais diferentes da amostra para a determinação do valor médio de ângulo de contacto médio, com um erro de $\pm 3^\circ$.</p>	<p>-Os tecidos de algodão tratados com um FAS tornam-se hidro- e oleofóbicos, bastando uma concentração de FAS de 2,5%.</p>
<p>Simoncic et al. (2012)</p>		<p>0 lavagens: $150^\circ < \theta_{\text{água}} < 154^\circ$ $122^\circ < \theta_{\text{hexadecano}} < 126^\circ$</p> <p>5 lavagens: θ com água: 2,5% FAS: $\theta = 135^\circ$ 5,0% FAS: $\theta = 142^\circ$ 7,5% FAS: $\theta = 140^\circ$ 10% FAS: $\theta = 146^\circ$ com n – hexadecano: 2,5%, 5,0%, 7,5 FAS: $\theta = 120^\circ$ 10% FAS: $\theta = 125^\circ$</p>	

Tabela 2 - Continuação

<p>-FAS <i>waterborne fluoroalkoxysilane</i> (Degussa, SIVO Silanes);</p> <p><i>-diureapropyltriethoxysilane [bis(aminopropyl)-terminated polydimethylsiloxane (1000)]</i> (PDMSU) (sintetizado em laboratório)</p> <p><i>-1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltriethoxysilane</i> (PFOTES) (Sigma Aldrich)</p> <p>Vilcnik et al. (2009)</p>	<p>-Aplicação de sol de:</p> <p>a) PFOTES (agente oleofóbico); b) PDMSU (agente hidrofóbico) + PFOTES; c) FAS;</p> <p>a tecidos de algodão pelo método de <i>pad-dry-cure</i>, incluindo imersão total, <i>wet pick-up</i>.</p> <p>-Secagem a 100°C e cura a 140°C durante 15 min.</p> <p>-Lavagem das amostras: solução de detergente <i>standard SDC</i>, 40°C, 30 min.</p>	<p>Medição de ângulos de contacto (θ) com água, diiodometano e n-hexadecano num <i>DSA 100 Contact angle goniometer</i> pelo método de ajuste de <i>Young-Laplace</i>.</p> <p>-10 medições; gotas de 8 μl em locais diferentes da amostra; precisão de $\pm 3^\circ$.</p> <p>-Água: $\theta_{PFOTES} = 145^\circ; \theta_{FAS} = 150^\circ;$ $\theta_{PDMSU+PFOTES} = 147^\circ$</p> <p>-Diodometano: $\theta_{PFOTES} = 130^\circ; \theta_{FAS} = 130^\circ$ $\theta_{PDMSU+PFOTES} = 130^\circ$</p> <p>-n-hexadecano: $\theta_{PDMSU+PFOTES} = 120^\circ$</p> <p>Após 5 lavagens:</p> <p>-Água $\theta_{PFOTES} = 142^\circ; \theta_{FAS} = 135^\circ$ $\theta_{PDMSU+PFOTES} = 143^\circ$</p> <p>-Diodometano: $\theta_{PFOTES} = 130^\circ; \theta_{FAS} = 120^\circ$ $\theta_{PDMSU+PFOTES} = 126^\circ$</p>	<p>-A aplicação de sóis de PFOTES, PFOTES+PDMSU ou FAS torna os tecidos de algodão com propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, pois obtêm-se ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano superiores a 90°.</p> <p>-Obtiveram-se resultados de ângulo de contacto com valores muito parecidos entre si. Assim, não é vantajoso aplicar o sol de PDMSU+PFOTES, uma vez que o PDMSU tem de ser sintetizado, nem o revestimento de PFOTES uma vez que este precursor é bastante dispendioso. Assim, face ao seu desempenho em termos de repelência e preço, o revestimento por sol de FAS é o que apresenta maiores vantagens de utilização.</p>
--	---	---	---

Tabela 2 - Continuação

- Fluorolink® S10 (FS10)
Mw: 1750– 1950 g/mol
(Solvay Solexis, Italy);
-1H,1H,2H,2H-
Fluorooctyltriethoxysilane
(FOS) (Sigma Aldrich)
-Tetraethoxysilane (TEOS)
(Sigma Aldrich)

-Estudo da modificação da superfície de fibras de algodão para conferir repelência a água e óleo;
-Tempo de imersão:
(1 min, 2 h, 24 h);
-percentagem de precursor: 5, 10%;
-Solução de etanol a 96%;
-Cura:120°C, 1 h.

-Ângulos de contacto (θ):

- sem tratamento:0°
- com tratamento:

► Sem lavagem:

FS10:

$$\theta_{\text{água,óleo}} = 169^\circ$$

► Após 5 lavagens:

FS10:

$$\theta_{\text{água,óleo}} = 169^\circ$$

- Tempo de absorção:

- com tratamento:

► Sem lavagem:

FS10:

$$t_{\text{água,óleo}} = 120 \text{ min}$$

► Após 5 lavagens:

FS10:

$$2 \leq t_{\text{água}}(\text{min}) \leq 3$$

$$t_{\text{óleo}} = 120 \text{ min}$$

-5% de precursor é suficiente para obter resultados de repelência duradouros;
-A presença do TEOS é ineficaz;
-Melhor tempo de imersão é de 24h, pois leva a melhores resultados de (θ);
-FS10 foi o precursor que levou a melhores resultados de repelência a água e óleos.

Ferrero e
Periolatto
(2013)

Tabela 2 – Continuação

<p><i>-3-Methacryloxy-propyltrimethoxysilane (MEMO)</i> (Wacker) <i>-Fluorolink® S10 (FS10)</i> Mw: 1750– 1950 g/mol; (Solvay Solexis, Itália)</p>	<p>-Estudo da modificação da superfície de fibras de algodão e de poliéster para conferir repelência a água e óleo; - Percentagem de precursor: 5, 10, 30%; -Solução de etanol a 96%; -Tempo de imersão:15 min; -1ª Cura:120°C, 1 h; -2ª Cura: Tratamento UV com lâmpada de média pressão de mercúrio com radiação de 60 mW/cm², 1 min de cada lado. 4% (peso) nanosol+Fotoiniciador: 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one (Darocur 1173 da Ciba).</p>	<p>- Ângulos de contacto (θ) medidos com água e diiodometano: - sem UV $\theta <$ com UV - sem tratamento: Algodão:0°; Poliéster:40° - com tratamento: <u>Algodão</u>: MEMO: $122^\circ < \theta_{\text{água}} < 132^\circ$ $81^\circ < \theta_{\text{diiodometano}} < 83^\circ$ FS10: $118^\circ < \theta_{\text{água}} < 143^\circ$ $0^\circ < \theta_{\text{diiodometano}} < 98^\circ$ - com tratamento: <u>Poliéster</u>: MEMO: $133^\circ < \theta_{\text{água}} < 125^\circ$ $93^\circ < \theta_{\text{diiodometano}} < 90^\circ$ FS10: $128^\circ < \theta_{\text{água}} < 129^\circ$ $92^\circ < \theta_{\text{diiodometano}} < 85^\circ$</p>	<p>-As amostras de algodão tratadas com MEMO são oleofílicas ($\theta < 90^\circ$); -O tratamento UV melhora ligeiramente a resistência à lavagem; -As amostras de poliéster levaram a melhores resultados de repelência; -As amostras de poliéster conduziram a tempos de absorção de 2 h com água e de 60 min após 5 lavagens;</p>
---	--	--	---

Periolatto e Ferrero (2015)

Tabela 2 - Continuação

Lee (2011)	<p>-1H,1H,2H,2H-perfluorodecylacrylate (PFAC8) (C8F17CH2CH2OCOCH=CH2) (Fluorochem, Derbyshire, UK)</p>	<p>-Avaliar a importância da rugosidade na superfície em substratos com tratamento de repelência a água e óleos. -Substratos: Filme de nylon 6,6 Nylon non-woven (Mn=12kDa) -Polimerização plasma do monómero PFAC8 nos substratos com plasma RF (radiofrequência)</p>	<p>-Ângulos de contacto com líquido polar (água), e apolar (dodecano). •Filme de nylon 6.6: $8^\circ < \theta_{\text{dodecano}} < 78^\circ$ $123^\circ < \theta_{\text{água}} < 125^\circ$ •Nylon non-woven: $153^\circ < \theta_{\text{dodecano}} < 158^\circ$ $168^\circ < \theta_{\text{água}} < 172^\circ$</p>	<p>-A rugosidade de superfície existente no <i>nylon non-woven</i> revela ser uma característica importante para potenciar as propriedades de hidro- e oleofobicidade.</p>
Tang <i>et al.</i> (2010)	<p>-Polímeros fluorados hiper-ramificados com pequenas cadeias fluorocarbono: HPEFs (poliureia uretano) HPUFs (poliéster) -Energia livre de superfície dos polímeros fluorados: $13,67\text{-}24,49 \text{ mJ/m}^2$</p>	<p>-Substrato: tecido de algodão -<i>Dip-coating</i> (4-5 min) do tecido na solução de HPEFs/HPUFs (85g/L); -Secagem: 80°C, 3 min; -Cura: 170°C, 3 min.</p>	<p>-Ângulos do contacto antes do tratamento: $\theta_{\text{água}} = 139^\circ; \theta_{\text{hexadecano}} = 0^\circ$ $\theta_{\text{decano}} = 0^\circ$ -Ângulos do contacto após tratamento: $\theta_{\text{água}} = 146^\circ; \theta_{\text{hexadecano}} = 122^\circ$ $\theta_{\text{decano}} = 102^\circ$</p>	<p>-Os tecidos de algodão tratados com HPEF/HPUF exibem boas propriedades de repelência à água e óleos.</p>
Yu <i>et al.</i> (2007)	<p>-<i>Perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent</i> (PFSC)</p>	<p>-Preparação de um filme por sol-gel em tecido de algodão com PFSC e nanopartículas de sílica, pelo método de <i>pad-dry-cure</i> -Imersão no sol de sílica e secagem a 80°C, 3 min; -Posterior imersão em metanol e secagem a 80°C, 3 min, e cura a 160°C, 3 min.</p>	<p>-Ângulos de contacto: •Tecidos de algodão com tratamento com PFSC puro: $\theta_{\text{água}} = 133^\circ$ $\theta_{\text{diiodometano}} = 125^\circ$ •Tecidos de algodão com tratamento com PFSC e nanopartículas de sílica $\theta_{\text{água}} = 138^\circ$ $\theta_{\text{diiodometano}} = 125^\circ$</p>	<p>-Nanopartículas de sílica dão rugosidade e o PFSC baixa a energia de superfície, logo os tecidos de algodão tratados com o sol de sílica + PFSC têm melhores resultados que os tratados só com PFSC puro.</p>

Tabela 2 - Continuação

<p>Hayn et al. (2011)</p>	<p>Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecil trimetoxisilano (Fluorosilano, FS, C₁₃H₁₃F₁₇O₃Si), (Gelest, USA) Perfluoroalcoxisilano</p>	<p>-Preparação de materiais super-hidrofóbicos e oleofóbicos preparados por <i>microwave-assisted cross-linking</i>. -Substrato: tecido de nylon/algodão 50:50 (NyCo, <i>Bradford Dyeing Associates</i>) -Tratamento: O tecido de NyCo é imerso numa solução com FS, 10% de tetrametil ortosilicato (TMOS), catalisador água ou NH₄OH, é depois espremido a 100% sendo o excesso de líquido removido pelo método <i>wet pick-up</i>; o processo de cura é realizado num forno convencional de microondas a 1250 W (NN-SD967S Panasonic), com tempos de irradiação entre 0 e 60 s.</p>	<p>Medição de ângulos de contacto com água destilada e n-hexadecano. Equipamento: <i>Goniometer</i> (DSA 100, Kruss). 5 medições com gotas de 10 µL. Ângulos de contacto médios do tecido tratado (1% NH₄OH): 1% FS: $146^\circ < \theta_{\text{água}} < 150^\circ$ $120^\circ < \theta_{\text{hexadecano}} < 131^\circ$ 15 % FS: $146^\circ < \theta_{\text{água}} < 150^\circ$ $113^\circ < \theta_{\text{hexadecano}} < 136^\circ$ Efeito do tempo de cura: catálise com NH₄OH 30 seg: $143^\circ < \theta_{\text{água}} < 155^\circ$ $130^\circ < \theta_{\text{hexadecano}} < 139^\circ$ 60 seg: $143^\circ < \theta_{\text{água}} < 157^\circ$ $131^\circ < \theta_{\text{hexadecano}} < 133^\circ$</p>	<p>-É necessário apenas 1% de FS para tornar o NyCo hidrofóbico e oleofóbico, com cura em microondas. -Para obter oleofobicidade no tecido NyCo tem de se usar como catalisador o NH₄OH. -O tempo de cura por microondas onde se obtém melhores resultados de hidro- e oleofobicidade é 30 s. -O uso de microondas para a modificação química dos têxteis pode fornecer uma vantagem significativa sobre os sistemas convencionais relativamente à redução do tempo e energia associados ao seu acabamento.</p>
---	--	--	---	--

Tabela 2 - Continuação

<p>-Copolímero perfluoroacrilato</p> <p>-Emulsão de um copolímero perfluoroacrilato com uma resina metoximetil melamina como agente reticulante, numa razão de 1:1,44, diluída em água.</p> <p>Ceria e Hauser (2010)</p>	<p>-Estudar a influência do tratamento de plasma atmosférico na durabilidade de um acabamento repelente a água e óleos comercial.</p> <p>-Substrato: tecidos acrílicos</p> <p>-Tecidos pré-tratados com um gerador plasma RF de pressão atmosférica (ativação de superfície);</p> <p>-Foram testados dois gases, hélio (100%) e 99% hélio/1% oxigênio, com tempos diferentes de tratamento plasma - 20 e 30 s.</p> <p>-Tecidos submetidos ao método <i>pad-dry-cure</i>-aplicação de copolímero perfluoroacrilato; secagem a 105°C, 3 min; cura a 177°C, 1,5 min.</p> <p>-Foram realizados 10 ciclos de lavagem.</p> <p>-Amostras:</p> <p>NT: sem tratamento</p> <p>20He – 20s+100%He</p> <p>30He – 30s+100%He</p> <p>20He/O₂ – 20s+(99%He+1%O₂)</p> <p>30He/O₂ – 30s+(99%He+1% O₂)</p>	<p>-O teste de repelência a água e óleo foi realizado com 8 soluções de água/óleo com diferentes tensões superficiais.</p> <p>-Para o teste de repelência à água foram usadas 8 soluções com diferentes % de isopropanol/água destilada.</p> <p>-O teste de repelência a óleos é semelhante ao da água mas os líquidos de teste escolhidos foram 8 hidrocarbonetos com diferentes tensões superficiais.</p> <p>Sem lavagem:</p> <p>Água: Todas as amostras: tensão superficial (t.s.) 24 dyn/cm</p> <p>Óleo: Todas as amostras: t.s. 22,85 dyn/cm</p> <p>Após 10 lavagens:</p> <p>Água:</p> <p>NT: t.s. 30,6 dyn/cm;</p> <p>20He e 30He: t.s. 24,95 dyn/cm;</p> <p>20He/O₂ e 30He/O₂: t.s. 26,2 dyn/cm;</p> <p>Óleo:</p> <p>NT: t.s. 29,75 dyn/cm;</p> <p>20He e 30He: t.s. 27,8 dyn/cm;</p> <p>20He/O₂ e 30He/O₂: t.s. 29,75 dyn/cm.</p>	<p>-Os resultados deste estudo demonstram que há benefícios em usar plasma atmosférico em tecidos acrílicos para os tornar repelentes a água e óleo.</p> <p>-As amostras com pré-tratamento de plasma têm melhor resistência à lavagem do que a amostra sem pré-tratamento.</p> <p>-O gás 100% Hélio é mais eficaz do que a mistura Hélio + Oxigênio.</p> <p>-20 s de tratamento plasma são suficientes para alcançar os resultados de repelência obtidos com 30 s.</p>
---	---	---	---

2.3 Escolha do precursor sol-gel

A escolha do precursor sol-gel teve em conta a estratégia de desenvolvimento do projeto. Assim, optou-se por escolher um precursor comercial em vez de um sintetizado em laboratório. As principais vantagens de usar um precursor comercial são minimizar os custos em novos equipamentos necessários à síntese de precursores não comerciais, a manutenção das suas propriedades e a possibilidade de ser adquirido em grandes quantidades. Após a análise dos precursores sol-gel comerciais com propriedades hidro- e oleofóbicas existentes na literatura, o precursor escolhido foi um *fluoroalkyl-functional water-borne oligosiloxane* (FAS), o Dynasytan[®] F 8815 (usado em Vasiljevic *et al.* 2012), cedido pela *Evonik*.

2.3.1 Caracterização do Dynasytan[®]

Dynasytan[®] é atualmente a marca líder mundial em silanos funcionais e é fornecida pela *Evonik Industries AG*. Dynasytan[®] apresenta uma elevada gama de produtos com as mais variadas aplicações para utilização industrial. No contexto deste projeto, o produto a ser usado é o Dynasytan[®] F 8815, que é um fluoroalquil oligosiloxano funcional de base aquosa, que atua como agente modificador de superfície em substratos funcionais (óxidos, hidróxidos e carboxilos) de produtos cerâmicos e de fibras naturais como o algodão e o couro. Pode ser usado em têxteis para repelência de água e óleos e tratamento *easy-to-clean*, mas pode também ser usado como aditivo para sistemas sol-gel/híbridos, como modificador de tintas e vernizes e para hidrofobização do couro.

O Dynasytan[®] F 8815 (figura 3) é um composto orgânico trifuncional pois contém três grupos funcionais, o silanol reativo, que se liga quimicamente a substratos inorgânicos, os substituintes aminoalquil, que conferem solubilidade em água, e os grupos fluoroalquil, que conferem uma energia específica de superfície extremamente baixa, uma vez que o silano é distribuído sobre o substrato homogeneamente (anexo B).

Contém na sua composição água, etanol e metanol (< 0,5%), estando associado a este último as frases de perigo e segurança ilustradas na etiqueta de segurança (figura 7). No entanto, convém realçar que este componente está presente em menos de 0,5% na sua composição.

Existem duas grandes mais-valias em usar Dynasytan[®] F 8815 comparativamente com outros compostos fluorocarbonados comercialmente disponíveis, tais como a capacidade de reticular quimicamente formando redes 2D e 3D, e a possibilidade de ser usado em

Aplicação de revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos obtidos por sol-gel em têxteis

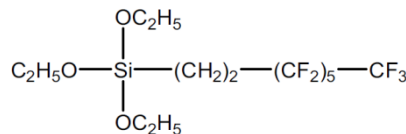
concentrações muito baixas, formando revestimentos química, térmica e mecanicamente estáveis.



Figura 3 – Dynasytan® F 8815

Simoncic *et al.* (2010) analisaram os espectros do Dynasytan® e de 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES – figura 4). Os espectros de FTIR em ATR indicaram estruturas químicas semelhantes entre ambos os precursores (figura 5).

Nesse estudo fez-se também uma análise de *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) onde os valores de concentração atômica (%) no Dynasytan® e no PFOTES são semelhantes, apresentando os dois precursores uma concentração de F de aproximadamente 50%, de C de 38-40%, de O de 10-15% e de Si de 5%. Também os ângulos de contacto medidos neste estudo com água e n-hexadecano em substratos de algodão tratados com PFOTES ou com Dynasytan® deram valores semelhantes de 119-124° com n-hexadecano e 147-152° com água.



PFOTES

Figura 4 -1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane (PFOTES)

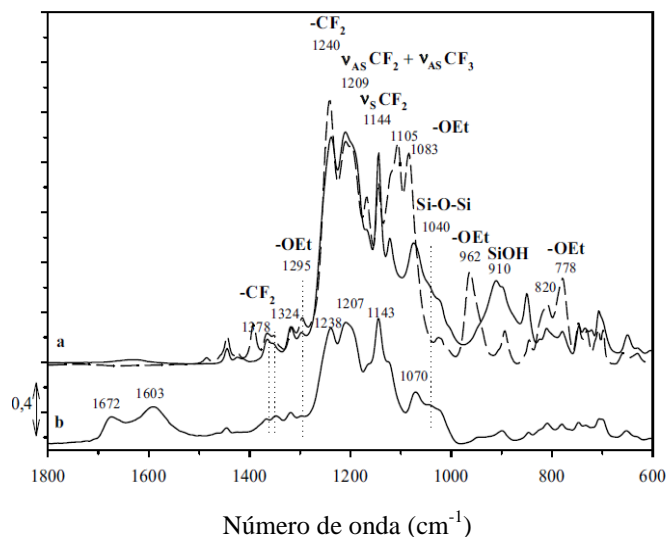


Figura 5 – Espectro de FTIR, a)PFOTES, b)Dynasytan® (adaptado de Simoncic *et al.* 2010)

Uma vez que não é conhecida a estrutura química do Dynasytan[®], procedeu-se à sua caracterização por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR), utilizando o método ATR (*Attenuated total reflectance*). Este método de caracterização química tem como objetivo identificar os grupos funcionais presentes no Dynasytan[®] e foi realizado no espectrofotómetro *Jasco, FT/IR 4200* dos laboratórios do Departamento de Engenharia Química. O seu princípio de funcionamento está relacionado com a vibração das ligações moleculares que ocorre na região do infravermelho. O espectro de FTIR foi utilizado para confirmar a presença dos grupos funcionais que conferem as propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas aos revestimentos. Obtiveram-se espectros na gama de comprimentos de onda de 4000 cm^{-1} a 550 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} (figura 6).

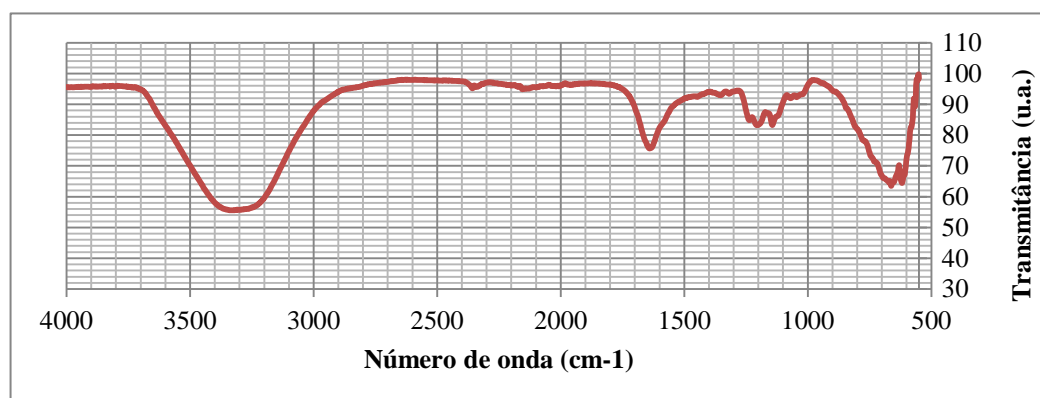


Figura 6 – Espectro de FTIR de Dynasytan[®]

Na figura 6 são visíveis alguns picos que correspondem aos seguintes grupos químicos:

- $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$: Si-CH_3 ou SiO_2 (Lakshmi *et al.* 2012);
- $1150\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$: grupos CF_2 e CF_3 (Ferrero e Periolatto, 2013);
- $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$: $-\text{OH}$ (Lakshmi *et al.* 2014);
- $3200\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$: $-\text{OH}$ (Lakshmi *et al.* 2014)

Uma vez que as luvas com este acabamento podem vir a ser usadas para contacto alimentar, tem de se garantir que a cadeia de carbono ligada aos grupos F não é maior do que C_6 , de acordo com os requisitos da OEKO-TEX[®] (Associação internacional para a investigação e análises no domínio da indústria têxtil). Pode concluir-se pelas análises realizadas pelos estudos de Simoncic *et al.* (2010 e 2012) que a estrutura química do Dynasytan[®] e do PFOTES é semelhante. Assim, Se o PFOTES tem C_6 e pode ser usado para

Aplicação de revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos obtidos por sol-gel em têxteis

contacto alimentar, o Dynasytan[®] terá também uma cadeia de fluorocarbono de aproximadamente C₆.

2.3.2 Etiqueta de segurança

No decorrer do estágio curricular, um dos trabalhos desenvolvidos foi, juntamente com a técnica superior de segurança no trabalho da Ansell Portugal, produzir etiquetas de segurança para reagentes e misturas usados na Ansell Portugal. Assim, produziu-se também a etiqueta de segurança do reagente principal deste projeto, o Dynasytan[®] F 8815, com base nas fichas de dados de segurança (MSDS) e dados técnicos (TDS) que se encontram nos anexos A e B. A figura 7 mostra a etiqueta produzida.


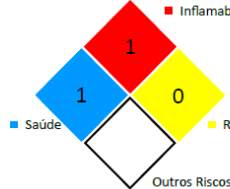
DYNASYLAN [®] F 8815	
COMPONENTES: ÁGUA, ETANOL, METANOL (<0,5%)	
PICTOGRAMAS DE ADVERTÊNCIA	
	
PALAVRAS DE ADVERTÊNCIA PERIGO	
FRASES DE PERIGO	
<ul style="list-style-type: none">• Tóxico por ingestão, inalação e em contacto com a pele.• Facilmente inflamável.	
CONTACTOS DE EMERGÊNCIA INEM—112 CENTRO ANTI-VEENOS—808250143 INTERNOS—302; 307; 7257	
Ansell Ansell Portugal, Industrial Gloves, Sociedade Unipessoal, Lda. *Zona Industrial, Apartado 41, 3350-214 VNPoaires *Tel. 239429070 *Fax. 239429079	
	
Riscos específicos—Consultar FDS 009	
FRASES DE PRECAUÇÃO	
<ul style="list-style-type: none">• Não respirar os vapores.• Evitar o contacto com a pele e os olhos.• Usar luvas adequadas• Usar óculos de segurança.	
PRIMEIROS SOCORROS	
<ul style="list-style-type: none">• Levantar para o ar livre em caso de inalação.• Lavar com água corrente (15 minutos) se em contacto com os olhos.• Lavar com água corrente e sabão.• Em caso de ingestão lavar bem a boca com água.	

Figura 7 - Etiqueta de segurança do Dynasytan[®] F 8815

2.4 Estratégia de desenvolvimento do produto

A estratégia de desenvolvimento usada neste projeto teve como base a metodologia de gestão de projetos usada no departamento de I&D da Ansell Portugal, que se designa por *stage gate process*. De seguida descreve-se sucintamente a história da Ansell Portugal, que revela bem o historial de melhoria contínua desta empresa. Descreve-se também a metodologia usada neste projeto.

2.4.1 Breve história da Ansell Portugal

A Ansell Portugal foi fundada em 1989 por Francesco Vazzana e Luís de Sousa com a denominação de Franco Manufactura de Luvas, Lda.

Em Outubro de 1990, iniciou a sua atividade produtiva com uma Linha de Produção, LP1, com 53 trabalhadores e uma capacidade produtiva diária de 12000 pares de luvas.

Em 1994, já com 112 trabalhadores, a construção de 2 novas Linhas de produção, LP2 e LP3, permitiu que a capacidade anual de produção passasse de 1,8 milhões de pares de luvas (1991) para 8,4 milhões (1996).

Em 1996, já com 143 trabalhadores e com uma capacidade produtiva diária de 43 000 pares de luvas, foi adquirida pela multinacional London International Group. No ano seguinte é reconhecida ao nível da Qualidade, sendo certificada pelo INSPEC segundo a norma ISO 9003. Implementou-se então um Sistema de Garantia de Qualidade segundo a norma ISO 9002, obtendo-se esta certificação em 1998.

Em 1999, resultado da fusão entre a London International Group e a Seton Scholl Healthcare, passa a designar-se por SSL International Plc. Este ano marca também a construção da quarta Linha de Produção, LP4, que permitiu aumentar a capacidade de produção anual para 13 milhões de pares de luvas.

Em 2000 e 2001 houve uma diversificação de produtos e adquiriram-se 30 máquinas de tricotar e 2 máquinas de aplicação de PVC. O número de trabalhadores aumentou para 212. A empresa começa a produção de luvas tricotadas, utilizando diversos materiais (algodão e fios técnicos) e faz-se a aplicação de pintas em PVC às luvas tricotadas.

Em 2002 obtém a certificação do seu Sistema de Gestão Ambiental segundo a norma NP EN ISO 14001:1996, pela SGS, e em 2003 concretiza-se a transição da certificação segundo a norma ISO 9002 de 1994 para a ISO 9001 de 2000. O grande marco deste ano é a venda da divisão de luvas Marigold Industrial da multinacional SSL International Plc para o grupo francês Comasec SAS.

Em 2004, houve uma mudança da denominação social de Franco Manufactura de Luvas, Lda. para Marigold Industrial Portugal - Luvas Industriais, Unipessoal, Lda. (MIP). Durante esse ano, a MIP recebeu mais 44 máquinas de tricotar, o número de trabalhadores passou a ser superior a 230 e a capacidade anual de produção de luvas tricotadas aumentou para cerca de 3 milhões de pares.

Nos dois anos seguintes, as instalações fabris da MIP (área total de 21 615 m²) aumentaram, tendo sido construído o Edifício Têxtil, onde se encontram o acabamento das luvas tricotadas. No final de 2006 teve início a ampliação do Edifício Têxtil, que entrou em

funcionamento em meados de 2007 e onde estão as Secções de Tricotagem, Costura e Armazém. Com esta ampliação, a área coberta total da MIP passou de 6 609,15 m² para os atuais 9 517,15 m². Nesse ano foram instaladas 58 máquinas de tricotar (na Secção de Tricotagem, onde a capacidade de produção é de 5 milhões de pares de luvas por ano) e ainda 2 Linhas de Produção (LP5 e LP6) para produção de luvas *seamless* (tricotadas sem costura e de algodão) revestidas a poliuretano e mais uma Linha de Produção para aplicação de pintas de PVC. O número de trabalhadores nesse ano, para fazer face ao aumento de produção era de 243. Em 2008 é implementada a filosofia LEAN.

Em 2009 a MIP reforçou a sua aposta na pesquisa e desenvolvimento de novos produtos, no departamento agora designado por Investigação & Desenvolvimento (I&D), tendo em curso diversos projetos de luvas fabricadas por corte e costura e tricotadas sem costura (*seamless*). Existem quatro estágios para o desenvolvimento de novos produtos (NPD): geração da ideia, validação do protótipo, validação da planta piloto e validação da produção.

Em 2012 a fábrica muda para o seu nome atual, Ansell Portugal, pois foi comprada pelo grupo Ansell, líder em soluções de proteção. As luvas de proteção são usadas nas indústrias automóvel, química, de construção, metalúrgica, alimentar, eletrónica e para proteção em contexto militar, de mergulho, bricolage, cuidados de saúde, gás de petróleo e minas, entre outros.

A empresa apresenta as suas contas de julho a junho de cada ano. No ano fiscal terminado em junho de 2015 apresentou um volume de negócios de 18,0 milhões de euros, face a 17,6 milhões de euros no ano anterior (julho 2013 a junho 2014). Apresentou um EBITDA (resultado antes de depreciações, gastos de financiamento e impostos) em 2015 de 1,4 milhões de euros e resultados líquidos de 1,1 milhões de euros. No ano terminado em 30 de junho de 2015, o seu ativo era de 14,2 milhões de euros (um crescimento de cerca de 3 milhões face ao ano anterior).

Neste último ano a Ansell Portugal vendeu 11,2 milhões de pares de luvas. A empresa localiza-se na zona industrial de Poiares, em São Miguel de Poiares, tem atualmente 335 trabalhadores e possui as condições adequadas à sua atividade de produção.

2.4.2 Cronograma do projeto - *Stage gate process*

Stage gate process (designado em português por Processo Etapa-Portão) é uma metodologia de gestão de projetos de inovação que visa minimizar os riscos (Dantas e

Moreira, 2011). Esta metodologia de gestão de riscos é usada no departamento de I&D da Ansell Portugal e em mais de 80% das empresas dos Estados Unidos para desenvolvimento de novos produtos.

Este processo de inovação é composto por etapas e portões que vão desde a ideia de um novo produto até ao seu lançamento. Uma etapa ou fase corresponde às atividades a desenvolver entre cada portão, tem uma duração atribuída e depende de aprovação do portão precedente. Um portão é um ponto de decisão, verificação e controlo do projeto e é avaliado por um painel decisor. Se a avaliação for positiva passa-se para a etapa seguinte, se for negativa o projeto termina nesse portão.

O desenvolvimento de novos produtos inicia-se com a geração de novas ideias ou com um projeto antigo da empresa que precisa de ser melhorado.

Um processo *stage-gate* é composto pelas seguintes fases e portões (Dantas e Moreira, 2011):

- Portão 1: Primeira seleção de ideias - avaliam-se de forma qualitativa as ideias, a sua viabilidade dentro da empresa, se o mercado é atrativo e se estão de acordo com a estratégia da empresa.

- Fase 1: Avaliação preliminar – É uma fase de curta duração e de baixo custo que tem como objetivo definir o âmbito do projeto e avaliar o mercado e o seu potencial, assim como avaliar a viabilidade técnica do desenvolvimento do produto. Esta fase é desempenhada pelo marketing.

- Portão 2: Segunda seleção de ideias – Neste portão avaliam-se os dados recolhidos na fase 1 e faz-se uma avaliação mais rigorosa do que a realizada no portão 1. Se a decisão tomada neste portão for prosseguir no projeto, o custo do projeto aumenta.

- Fase 2: Construção do Modelo de negócio (*Business case*) – Nesta fase definem-se o conceito final de produto, as suas características, especificações, mercado-alvo e a sua estratégia de posicionamento no mercado. Aqui realizam-se o estudo de mercado e da concorrência. Nesta fase envia-se o *concept test* (representação do produto) para os consumidores, para ver qual o grau de aceitação deste face ao produto e quais as necessidades (índices de desempenho), que serão traduzidas em especificações de desempenho (avaliação técnica do produto). Realiza-se também nesta fase uma avaliação industrial (custo de produção, matérias-primas, fornecedores, etc.) e uma análise financeira (avaliar a viabilidade económica do novo projeto com base nos custos de produção e com os dados do mercado). O resultado desta fase é o *business case* do projeto.

- Portão 3: Avançar para o desenvolvimento – Avaliação rigorosa dos dados recolhidos na fase 2 uma vez que se a decisão for positiva começam os compromissos financeiros da

empresa. Implementação do plano de desenvolvimento e elaboração de planos de teste, produção e lançamento.

- Fase 3: Desenvolvimento – Nesta fase desenvolve-se o protótipo do produto e implementa-se um plano detalhado de desenvolvimento do produto.

- Portão 4: Avançar para testes – Avaliar a qualidade do produto e o seu conceito. Se a decisão for positiva elabora-se o plano de validação para a próxima fase.

- Fase 4: Teste de validação – Elaboração de testes em laboratório para avaliar o desempenho e qualidade do produto. Realização dos testes de mercado. Iniciar a produção-piloto para testar o processo produtivo e calcular os respetivos custos de produção. Avaliação da viabilidade económica e financeira do projeto.

- Portão 5: Avançar para o lançamento – *timing* da comercialização. Adequação dos planos de produção e de lançamento do produto. Avaliação do retorno financeiro do projeto.

- Etapa 5: Lançamento – lançamento do novo produto no mercado.

Estes são os 5 portões e as 5 fases de um processo *Stage-Gate*. No entanto, devido à grande variabilidade de empresas existentes, este processo não é usado da mesma forma em cada uma, e estas adequam as fases e portões ao seu projeto de inovação.

Na Ansell, um projeto *Stage-Gate* tem cinco *stages* e cinco *gates*, tal como representado na figura 8. O início do projeto de desenvolvimento de novos produtos (NPD) inicia-se com a *Ideation*; o stage 2, *Concept validation*, diz respeito à elaboração das provas de conceito, que é a fase em que se encontra este projeto; no stage 3, *Product development*, desenvolvem-se as amostras em máquinas piloto ou no laboratório; o stage 4, *User&manufacturing validation*, é muito importante pois é a última validação antes do lançamento. Enquanto que a equipa de I&D (sigla original R&D, *Research and Development*) é que está responsável pelos stages 1, 2 e 3, o stage 4 é da responsabilidade não só do departamento de I&D, mas também da equipa de produção e de qualidade, que realiza os testes de desempenho do produto. O *stage 5*, *Product launch*, diz respeito ao lançamento do produto no mercado, terminando aqui o ciclo de vida do projeto (iniciado na *ideation*) e começando o ciclo de vida do produto.

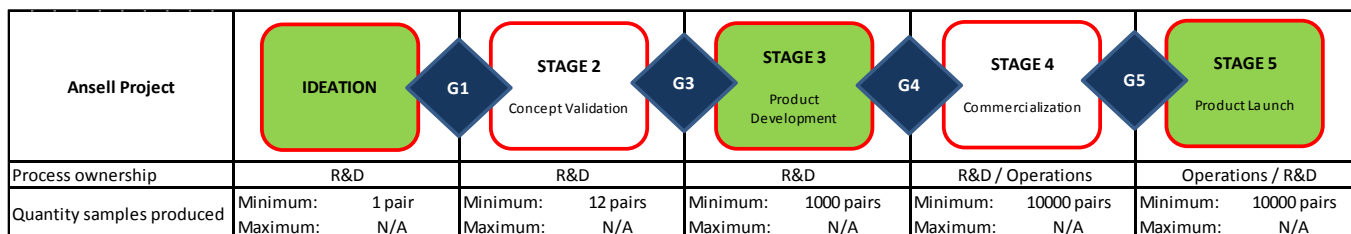


Figura 8 – Stage gate process da Ansell

3. HIDROFOBICIDADE E OLEOFOBICIDADE DA LUVA TÊXTIL REVESTIDA COM DYNASYLAN[®]

3.1 Luva têxtil (*liner*)

A luva têxtil tricotada sem revestimento, doravante designada por *liner*, com repelência a água e óleos pode ser usada nas indústrias de contacto alimentar (para repelência de sangue e gorduras) e na secção de embalagem da indústria eletrónica.

Os *liners* usados para o desenvolvimento deste projeto foram tricotados em máquinas *Shima Seiki SFG*, com jogo 18 (18 agulhas por polegada), com um tipo de construção *Jersey knitting*, figura 9. Foram usados fios técnicos de poliamida, UHMWPE (polietileno de peso molecular ultra elevado), fibra de vidro e licra (em conjunto) para a construção da luva têxtil *seamless* (sem costura). A gramagem média dos *liners* usados é de 222 g/m² (calculada no anexo C).

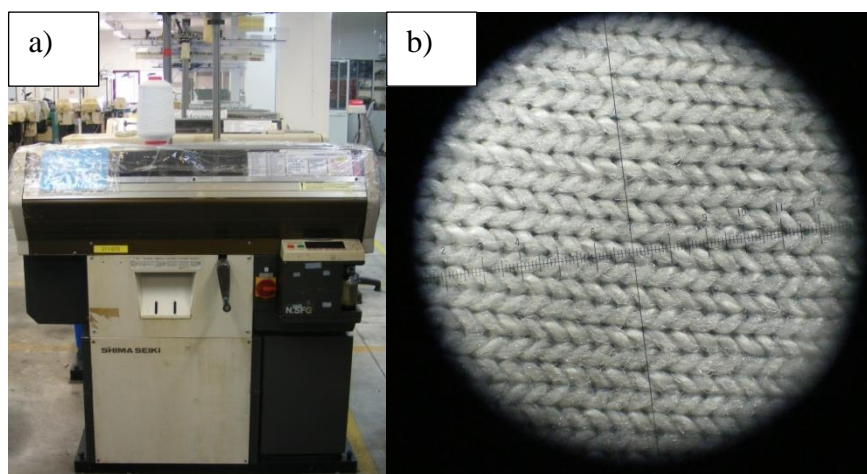


Figura 9 –a) Máquina Shima Seiki SFG; b) construção *Jersey knitting*

3.2 1º Procedimento experimental: Aplicação de Dynasytan[®] no têxtil (*liner*)

3.2.1 Procedimento

Os *liners* foram tratados com Dynasytan[®], para lhes conferir propriedades hidro- e oleofóbicas. O primeiro procedimento experimental teve como principais objetivos avaliar a influência do Dynasytan[®] F 8815 (doravante designado por Dynasytan[®]) no *liner* e otimizar

as variáveis do processo de revestimento. O procedimento utilizado teve como base a ficha técnica (TDS) do Dynasytan[®] (anexo B), donde se retiram os seguintes procedimentos a usar:

- A superfície do substrato, antes de ser tratada, deve estar limpa e desengordurada;
- Antes de ser utilizado, o Dynasytan[®] deve ser agitado, de forma a ser homogeneizado;
- Pode ser misturado com água em qualquer proporção;
- A solução pronta-a-usar pode ser armazenada durante alguns dias;
- Nos têxteis, tais como o algodão, o Dynasytan[®] pode ser colocado sob a forma de pulverização ou de imersão (*dipping*), em concentrações de 5-15 wt.%. O tempo de *dipping* corresponde ao tempo de reação com o substrato, que varia entre 0,5 e 10 min.
- O revestimento fino de polisiloxano é formado pelo processo de reticulação em poucas horas a temperatura ambiente, ou pode ser acelerado por aquecimento entre os 80 e os 150°C.

Para atingir os objetivos propostos, testaram-se as condições de operação supramencionadas - percentagem de Dynasytan[®] (varia entre 5-15% em massa), modo de aplicação no têxtil (pulverização ou imersão), tempo de imersão (varia entre 0,5 e 10 min) e temperatura de secagem (varia entre 80 e 150°C).

Neste primeiro procedimento experimental, o modo de aplicação escolhido foi a pulverização, por conta-gotas, da solução de Dynasytan[®] sobre a superfície do *liner*. Os parâmetros a avaliar neste primeiro procedimento, sugeridos pela ficha TDS, foram a percentagem mássica de Dynasytan[®] - 5% (designado por 1) e 15% (designado por 2) - e a temperatura de secagem - 80°C (designado por S1), 100°C (designado por S2), 120°C (designado por S3), 150°C (designado por S4). Uma vez que não vinha qualquer informação relativa ao tempo de secagem, decidiu escolher-se dois tempos, 15 min (designado por T1) e 30 min (designado por T2). Para além de se testar a solução de Dynasytan[®] em água (designado por A), testou-se também a solução com etanol (96 v/v) (designado por B). Com estas quatro variáveis (tipo de solução, percentagem de Dynasytan[®], tempo e temperatura de secagem), chegou-se a um total de 32 formulações (anexo D), cada uma com 3 réplicas, dando um total de 96 amostras, numeradas de 1 a 96 e sendo essa a sua designação.

A solução de água ou etanol com Dynasytan[®] foi colocada por conta-gotas no *liner*, previamente pesado. O *liner* foi pesado novamente e foi colocado na estufa com a respetiva

temperatura de secagem (80, 100, 120 ou 150°C) durante 15 ou 30 min, dependendo da formulação da amostra. Depois de seco, o *liner* foi novamente pesado (anexo E).

3.2.2 Resultados e discussão

Para avaliar as propriedades hidro- e oleofóbicas procedeu-se à medição do ângulo de contacto das amostras, cujos resultados estão listados no anexo F. Devido ao elevado número de amostras (96), esta medição foi realizada em apenas uma réplica de cada formulação, com exceção das amostras que obtiveram melhores ou piores resultados, onde se mediram os ângulos de contacto de duas réplicas. Os ângulos de contacto (θ) foram medidos com água, para avaliar a hidrofobicidade das amostras tratadas. De seguida foram medidos com diiodometano e n-hexadecano, para avaliar a sua oleofobicidade, mas apenas nas amostras que revelaram ser hidrofóbicas. Todas as figuras que esquematizam o valor médio do ângulo de contacto de cada amostra, apresentam apenas valores de ângulo de contacto entre 90° e 165°, para representar somente as amostras hidro- e oleofóbicas. A linha que representa um ângulo de contacto de 150° é evidenciada para mostrar o limite a partir do qual as amostras são super-hidrofóbicas e super-oleofóbicas.

➤ Estudo da influência da concentração de Dynasytan[®] e do tipo de solução a usar

Em primeiro lugar procurou-se concluir sobre a percentagem mássica de Dynasytan[®] a usar, analisando esta variável em conjunto com o tipo de solução, aquosa ou alcoólica.

- Solução de água e 5% de Dynasytan[®] (solução A1)

A tabela 4 e figura 10 representam as médias dos ângulos de contacto das amostras A1. As condições de síntese destas amostras são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Especificação das amostras preparadas com a solução A1

Amostra	Solução				Condições secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
1	x				x				x	
4	x				x					x
25	x					x			x	
28	x					x				x
49	x						x		x	
52	x						x			x
73	x							x	x	
74	x							x	x	
76	x							x		x
77	x							x		x

Tabela 4 – Resultados das medições de ângulo de contacto às amostras de *liner* tratadas com a solução A1

Amostra	Ângulo de contacto médio (°)					
	Água	Desvio padrão	Diiodometano	Desvio padrão	Hexadecano	Desvio padrão
1	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
4	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
25	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
28	126,2	0,4	80,2	0,1	sem medição	-
49	134,9	0,3	81,7	0,2	sem medição	-
52	118,8	0,4	95,6	0,1	sem medição	-
73	137,6	0,1	107,3	0,2	sem medição	-
74	147,7	0,3	125,5	0,4	sem medição	-
76	140,7	0,4	111,3	0,2	95,3	0,2
77	133,4	0,1	110,7	0,4	107,1	0,2

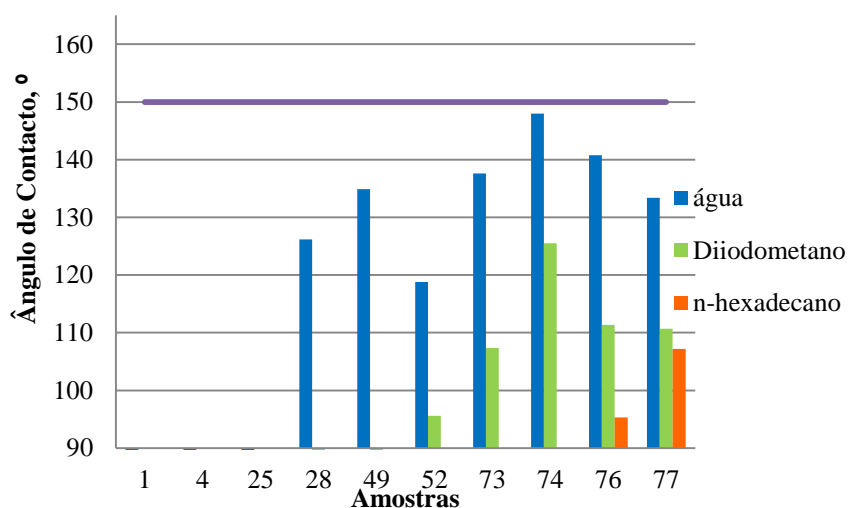


Figura 10 - Ângulos de contacto das amostras A1

Analisando a tabela 3, que representa a especificação de cada amostra A1, e a tabela 4 e figura 10, que representam as médias dos valores de ângulo de contacto medidos, pode concluir-se que só se obtêm resultados de ângulo de contacto não nulos acima de 100°C, podendo assim excluir-se a temperatura de 80°C com a solução A1, uma vez que as amostras a esta temperatura são hidro- e oleofílicas. A hidro- e oleofobicidade obtêm-se apenas para temperaturas de secagem iguais ou acima dos 120°C. A melhor amostra é a 74, que tem uma temperatura de secagem de 150°C durante 15 min, apresentando um valor médio de ângulo de contacto com a água de 148° e com o diiodometano de 126° (figura 11).

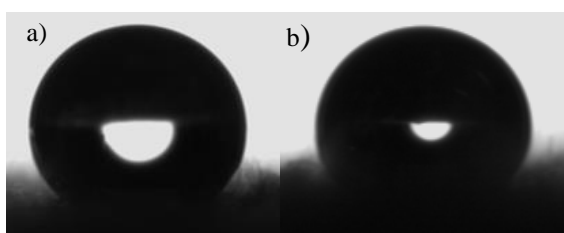


Figura 11 - Amostra 74. a) Ângulo de contacto com água: 148°; b) Ângulo de contacto com diiodometano: 126°

- Solução de água e 15% de Dynasylan[®] (solução A2)

A tabela 5 e figura 12 representam as médias dos ângulos de contacto das amostras A2 e a tabela 6 as respetivas condições de preparação dos revestimentos.

Tabela 5 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas às amostras de *liner* tratadas com a solução A2

Amostra	Ângulo de contacto médio (°)					
	Água	Desvio padrão	Diiodometano	Desvio padrão	Hexadecano	Desvio padrão
7	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
10	114,6	0,5	77,5	0,2	sem medição	-
34	134,6	0,5	61,0	0,1	sem medição	-
55	136,1	0,4	72,3	0,3	sem medição	-
58	123,9	0,3	70,0	0,2	sem medição	-
79	137,0	0,3	90,8	0,2	sem medição	-
82	137,3	0,4	95,3	0,6	sem medição	-

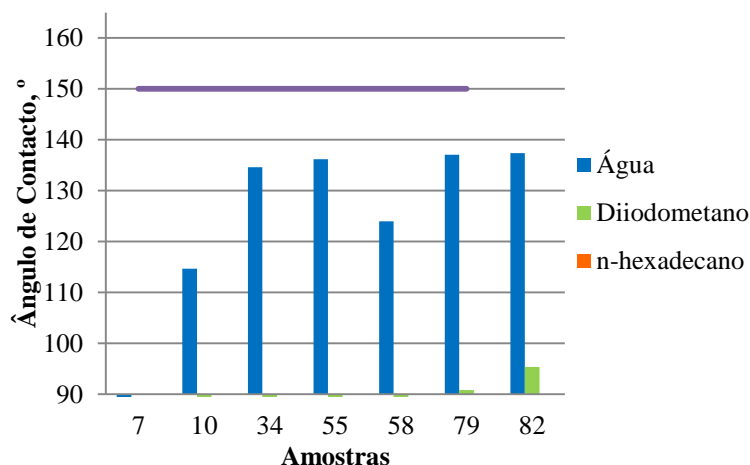


Figura 12 - Ângulos de contacto das amostras A2

Tabela 6 - Especificação das amostras preparadas com a solução A2

Amostra	Solução				Condições secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
7		x			x				x	
10		x			x					x
31		x				x			x	
34		x				x				x
55		x					x		x	
58		x					x			x
79		x						x	x	
82		x						x		x

Através da análise dos resultados de ângulo de contacto obtidos (tabela 5 e figura 12, e considerando as especificações presentes na tabela 6), pode concluir-se que se obtêm resultados de hidrofobicidade a partir da temperatura de secagem de 80°C, durante 30 min. A oleofobicidade, por outro lado, só se obtém para temperatura de secagem igual a 150°C. A melhor amostra é a 82, onde se obteve um ângulo de contacto médio de 137°, com água, e 95° com diiodometano.

- Solução de etanol (96% v/v) e 5% de Dynasytan® (solução B1)

A tabela 7 e figura 13 representam as médias dos ângulos de contacto das amostras B1; a tabela 8 apresenta as condições de preparação destas amostras.

Tabela 7 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas às amostras de *liner* tratadas com a solução B1

Amostra	Ângulo de contacto médio (°)					
	Água	Desvio padrão	Diiodometano	Desvio padrão	Hexadecano	Desvio padrão
13	96,0	0,3	73,9	0,1	sem medição	-
14	133,7	0,2	91,6	0,1	sem medição	-
16	119,8	0,3	80,1	0,4	sem medição	-
37	132,7	0,4	110,7	0,1	132,7	0,2
38	144,3	0,2	123,4	0,3	115,8	0,1
40	123,9	0,3	82,0	0,1	sem medição	-
61	123,9	0,1	96,0	0,2	sem medição	-
64	113,2	0,5	103,6	0,2	sem medição	-
85	120,5	0,7	90,3	0,1	sem medição	-
88	140,2	0,6	109,7	0,2	sem medição	-

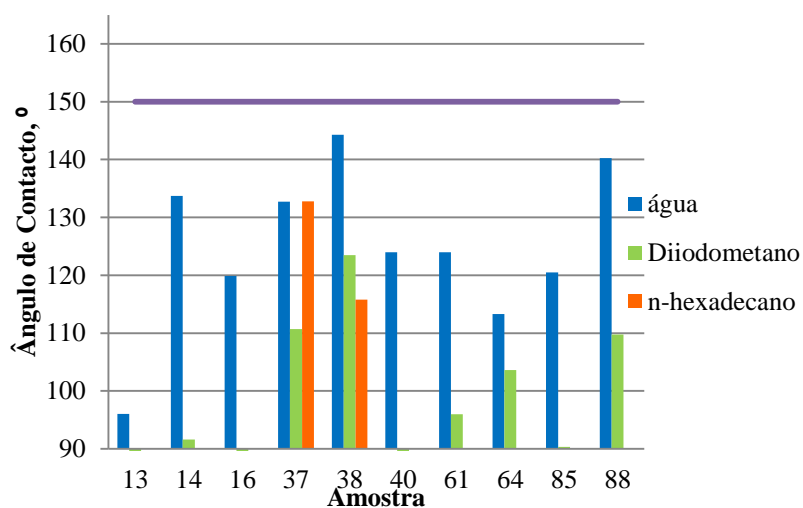


Figura 13 - Ângulos de contacto das amostras B1

Tabela 8 - Especificação das amostras preparadas com a solução B1

Amostra	Solução				Condições secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
13			x		x				x	
14			x		x				x	
16			x		x					x
37			x			x			x	
38			x			x			x	
40			x			x				x
61			x				x		x	
64			x				x			x
85			x					x	x	
88			x					x		x

As luvas têxteis tratadas com a solução B1 só são hidrofóbicas e oleofóbicas a partir de uma temperatura de secagem igual ou superior a 100°C. A partir de 100°C, com exceção da

amostra tratada termicamente a 150°C durante 30 min (amostra 88), os valores de ângulo de contacto do diiodometano tendem a diminuir. A melhor amostra é a 38, seca a 100°C durante 15 min, como se pode verificar pela análise das tabelas 7 e 8 e da figura 13. Esta amostra apresenta um ângulo de contacto com a água de 144°, com o diiodometano de 123° e com o n-hexadecano de 115°.

- Solução de etanol (96% v/v) e 15% de Dynasylan® (solução B2)

A tabela 9 e figura 14 representam as médias dos ângulos de contacto das amostras B2 e as especificações de preparação destas amostras encontram-se na tabela 10.

Tabela 9 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas às amostras de *liner* tratadas com a solução B2

Ângulo de contacto médio (°)						
Amostra	Água	Desvio padrão	Diiodometano	Desvio padrão	Hexadecano	Desvio padrão
19	140,3	0,2	128,4	0,3	126,1	0,1
20	146,6	0,2	113,5	0,2	114,4	0,1
22	114,2	0,2	78,5	0,1	sem medição	-
43	108,8	0,2	79,6	0,1	sem medição	-
46	113,8	0,3	87,6	0,2	sem medição	-
67	114,1	0,4	106,5	0,6	sem medição	-
70	112,5	0,6	122,1	0,2	sem medição	-
91	134,7	0,5	105,2	0,4	sem medição	-
94	141,5	0,5	101,0	0,2	sem medição	-

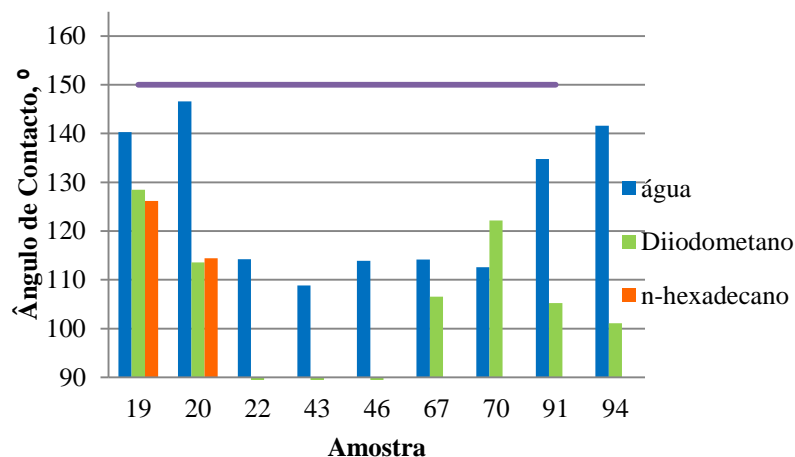


Figura 14 - Ângulos de contacto das amostras B2

Tabela 10 - Especificação das amostras preparadas com a solução B2

Amostra	Solução				Condições secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
19				x	x				x	
20				x	x				x	
22				x	x					x
43				x		x			x	
46				x		x				x
67				x			x		x	
70				x			x			x
91				x				x	x	
94				x				x		x

A aplicação da solução B2 aos *liners* é mais eficiente para temperaturas de secagem extremas de 80 e 150°C. Por outro lado, as temperaturas intermédias, 100 e 120°C, não produzem bons resultados de repelência. A melhor amostra é a amostra 19, seca a uma temperatura de 80°C, durante 15 min, apresentando um ângulo de contacto médio com a água de 140°, com o diiodometano de 128° e com o n-hexadecano de 126°.

- Conclusões sobre a influência da percentagem de Dynasytan[®] e do tipo de solução a usar

No estudo da influência da percentagem de Dynasytan[®] em conjunto com o tipo de solução, pode concluir-se que, quanto às soluções de base aquosa, A1 (com 5% de Dynasytan[®]) e A2 (15% de Dynasytan[®]), a solução A1 é a que produz melhores resultados de repelência à água e ao óleo. Nas soluções B1 e B2, de base etanol (96 v/v), a solução que tem melhores resultados é a solução com maior percentagem de Dynasytan[®], a solução B2. Deve agora estudar-se qual destas soluções, A1 ou B2 deve ser usada. A figura 15, esquematiza os resultados de ângulo de contacto para as amostras B2 e A1 para comparação. As amostras pulverizadas pela solução A1 necessitam de maior temperatura (entre 120 - 150°C) para ser garantida a repelência a água e óleos, enquanto as soluções pulverizadas pela solução à base de etanol, B2, produzem bons resultados de hidro- e oleofobicidade com menor temperatura de secagem, 80°C.

No entanto, a solução B2 tem 15% de Dynasytan[®], enquanto a solução A1 tem apenas 5%. Pode concluir-se que as amostras B2 produzem resultados de ângulo de contacto ligeiramente melhores do que as amostras A1. No entanto, esta pequena diferença não justifica a escolha da solução B2, face às amostras A1 que são mais seguras em termos produtivos, já que as soluções de base alcoólica podem tornar-se explosivas. Além disso, em

termos económicos é também preferível, uma vez que usa menor quantidade de Dynasytan[®]. Assim, a solução escolhida é a A1.

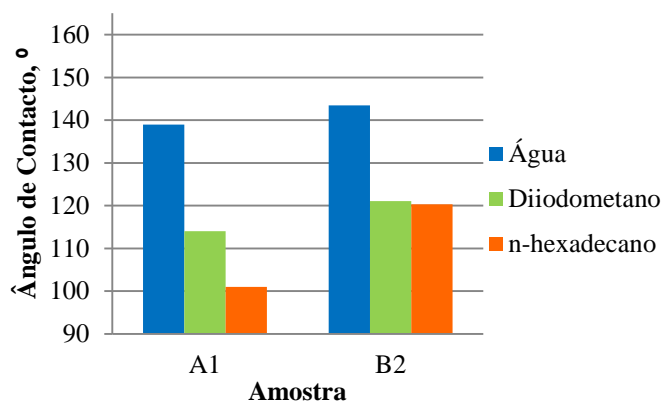


Figura 15 – Comparação dos ângulos de contacto das amostras A1 e B2

➤ Estudo da influência da temperatura de secagem

As temperaturas de secagem usadas para secar as amostras pulverizadas com a solução de Dynasytan[®] foram 80°C, 100°C, 120°C e 150°C, como já referido.

- Temperatura de secagem de 80°C (S1)

No que respeita à temperatura de secagem dos *liners* a 80°C, só os pulverizados com a solução de base alcoólica e 15% de Dynasytan[®] (solução B2) é que são repelentes a água e óleo, como se pode observar nas tabelas 11 e 12 e figura 16.

Tabela 11 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas aos *liners* secos a 80°C (S1)

Amostra	Ângulo de contacto médio (°)					
	Água	Desvio padrão	Diiodometano	Desvio padrão	Hexadecano	Desvio padrão
1	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
4	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
7	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
10	114,6	0,5	77,5	0,2	sem medição	-
13	96,0	0,3	73,9	0,1	sem medição	-
14	133,7	0,2	91,6	0,1	sem medição	-
16	119,8	0,3	80,1	0,4	sem medição	-
19	140,3	0,4	128,4	0,3	126,1	0,1
20	146,6	0,4	113,5	0,2	114,4	0,1
22	114,2	0,8	78,5	0,1	sem medição	-

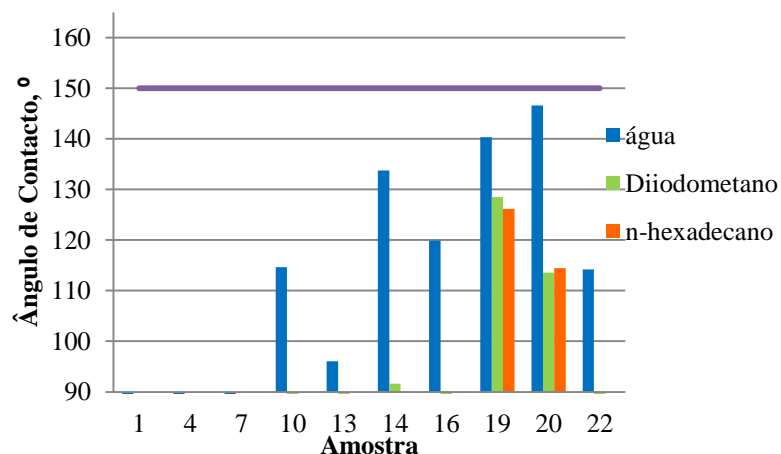


Figura 16 - Ângulos de contacto das amostras com condição S1.

Tabela 12 - Especificação das amostras preparadas com a temperatura de secagem S1

Amostra	Solução				Condições secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
1	x				x				x	
4	x				x					x
7		x			x				x	
10		x			x					x
13			x		x				x	
14			x		x				x	
16			x		x					x
19				x	x				x	
20				x	x				x	
22				x	x					x

- Temperatura de secagem de 100°C (S2)

Analisando as tabelas 13 e 14 e a figura 17, pode verificar-se que com uma temperatura de secagem de 100°C, só as amostras tratadas com a solução B1 (etanol + 5% Dynasylan®) durante 15 min é que são repelentes a água e óleo. A melhor amostra é a 38, com um ângulo de contacto medido com água de 144°, com diiodometano de 123° e com n-hexadecano de 116°.

Tabela 13 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas aos *liners* secos a 100°C (S2)

Ângulo de contacto médio (°)						
Amostra	Água	Desvio padrão	Diiodometano	Desvio padrão	Hexadecano	Desvio padrão
25	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
28	126,1	0,4	80,2	0,1	sem medição	-
31	0,0	0,0	0,0	0,0	sem medição	-
34	134,6	0,5	61,0	0,1	sem medição	-
37	132,7	0,4	110,7	0,1	132,7	0,2
38	144,3	0,2	123,4	0,3	115,8	0,1
40	123,9	0,3	82,0	0,1	sem medição	-
43	108,8	0,2	79,6	0,1	sem medição	-
46	113,8	0,3	87,6	0,2	sem medição	-

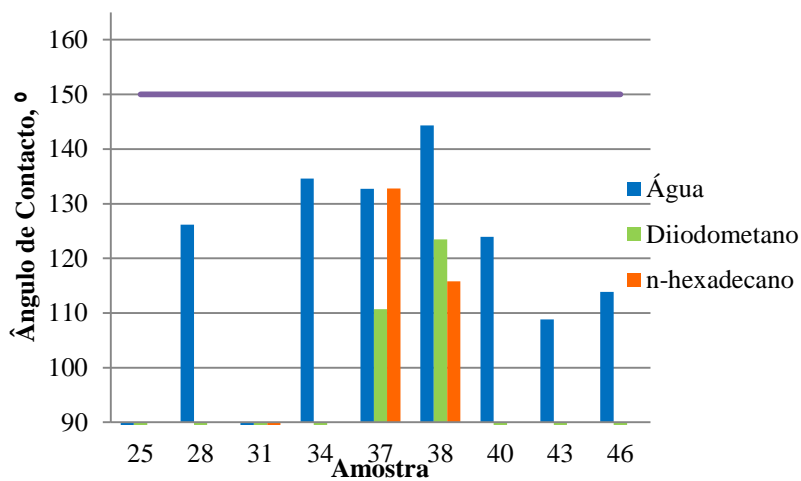


Figura 17 - Ângulos de contacto das amostras com condição S2

Tabela 14 - Especificação das amostras preparadas com a temperatura de secagem S2

Amostra	Solução				Condições secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
25	x					x			x	
28	x					x				x
31		x				x			x	
34		x				x				x
37			x			x			x	
38			x			x			x	
40			x			x				x
43				x		x			x	
46				x		x				x

- Temperatura de secagem de 120°C (S3)

À temperatura de secagem de 120°C, só as amostras tratadas com solução de etanol (96% v/v) e Dynasylan® e a amostra 52 é que têm um comportamento hidrofóbico e oleofóbico, como se pode concluir pela análise das tabelas 15 e 16 e da figura 18.

Tabela 15 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas aos *liners* secos a 120°C (S3)

Ângulo de contacto médio (°)						
Amostra	Água	Desvio padrão	Diiodometano	Desvio padrão	Hexadecano	Desvio padrão
49	134,9	0,3	81,7	0,2	sem medição	-
52	118,8	0,4	95,6	0,1	sem medição	-
55	136,1	0,4	72,3	0,3	sem medição	-
58	123,9	0,3	70,0	0,2	sem medição	-
61	123,9	0,1	96,0	0,2	sem medição	-
64	113,2	0,5	103,6	0,2	sem medição	-
67	114,1	0,4	106,5	0,6	sem medição	-
70	112,5	0,6	122,1	0,2	sem medição	-

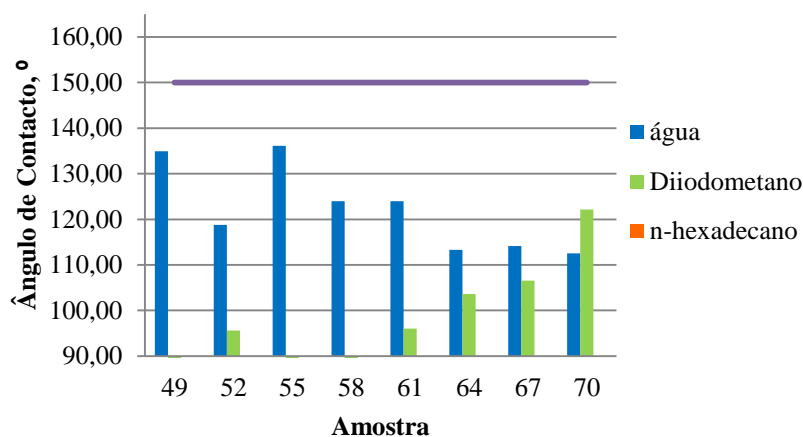


Figura 18 - Ângulos de contacto das amostras com condição S3

Tabela 16 - Especificação das amostras preparadas com a temperatura de secagem S3

Amostra	Solução				Condições secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
49	x						x		x	
52	x						x			x
55		x					x		x	
58		x					x			x
61			x				x		x	
64			x				x			x
67				x			x		x	
70				x			x			x

- Temperatura de secagem de 150 ° C (S4)

Na tabela 17 estão representados os valores médios de ângulo de contacto medidos com as amostras que tiveram uma temperatura de secagem de 150°C.

Tabela 17 - Resultados das medições de ângulo de contacto realizadas aos *liners* secos a 150°C (S4)

Ângulo de contacto médio (°)						
Amostra	Água	Desvio padrão	Diiodometano	Desvio padrão	Hexadecano	Desvio padrão
73	137,6	0,1	107,3	0,2	sem medição	-
74	147,7	0,3	125,4	0,4	sem medição	-
76	140,7	0,4	111,3	0,2	95,3	0,2
77	133,4	0,1	110,7	0,4	107,1	0,2
79	137,0	0,3	90,8	0,2	sem medição	-
82	137,3	0,4	95,3	0,6	sem medição	-
85	120,5	0,7	90,3	0,1	sem medição	-
88	140,2	0,6	109,7	0,2	sem medição	-
91	134,7	0,5	105,2	0,4	sem medição	-
94	141,5	0,4	101,1	0,2	sem medição	-

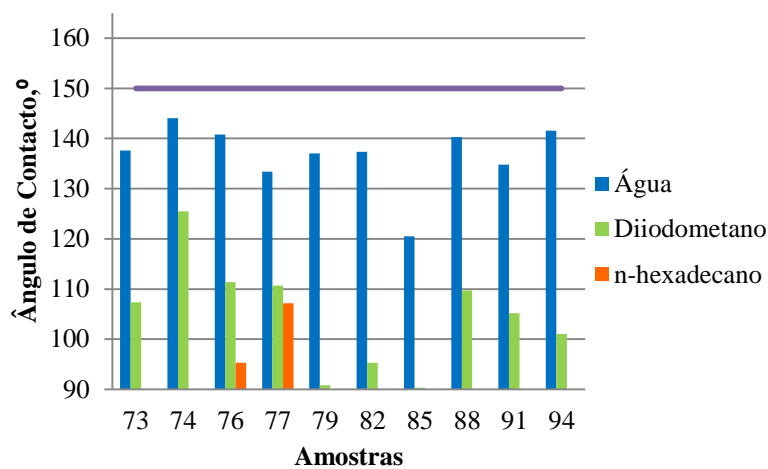


Figura 19 - Ângulos de contacto das amostras com condição S4

Tabela 18 - Especificação das amostras preparadas com a temperatura de secagem S4

Amostra	Solução				Condições secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
73	x							x	x	
74	x							x	x	
76	x							x		x
77	x							x		x
79		x						x	x	
82		x						x		x
85			x					x	x	
88			x					x		x
91				x				x	x	
94				x				x		x

Analisando a tabela 17 e figura 19 (considerando o suporte da tabela 18), observa-se que todas as amostras, independentemente do tipo de solução com que foram tratadas, apresentam hidrofobicidade e oleofobicidade quando a sua temperatura de secagem é de 150°C. Esta temperatura garante a repelência a água e óleos quando a amostra é tratada com Dynasytan[®]. Para esta temperatura, a amostra que apresenta melhores valores de ângulo de contacto é a amostra 74 ($\theta = 148^\circ$ para a água e $\theta = 126^\circ$ para diiodometano).

- Conclusões sobre a influência da temperatura de secagem

A temperatura de secagem está diretamente relacionada com a reticulação do Dynasytan[®]. No entanto, dependendo do tipo de solução, este pode reticular na amostra com menor ou maior temperatura. As temperaturas de secagem de 80, 100 e 120°C só tornam as amostras repelentes a água e óleo, simultaneamente, se a solução for de etanol. Assim, uma vez que a solução que se escolheu foi de base aquosa, sabe-se que com água estas temperaturas de secagem não são suficientes para cumprir o objetivo proposto, o que tem a ver com a extensão de evaporação do solvente, a qual depende diretamente do ponto de ebulição deste. A temperatura escolhida é 150°C, onde todas as amostras, independentemente do tipo de solução, aquosa ou alcoólica, da percentagem de Dynasytan[®] e do tempo de secagem, são hidro- e oleofóbicas.

- Estudo da influência do tempo de secagem

Para estudar a influência do tempo de secagem, 15 ou 30 min, procedeu-se ao estudo das amostras tratadas com solução aquosa (A) com 5% de Dynasytan[®] (1) e temperatura de secagem (150°C, S4), que já estavam definidas pelos estudos anteriores. As amostras a serem usadas nesta análise foram as 73, 74, 76 e 77, cujos ângulos de contacto estão representados na tabela 17 e figura 20 e a respetiva especificação na tabela 18.

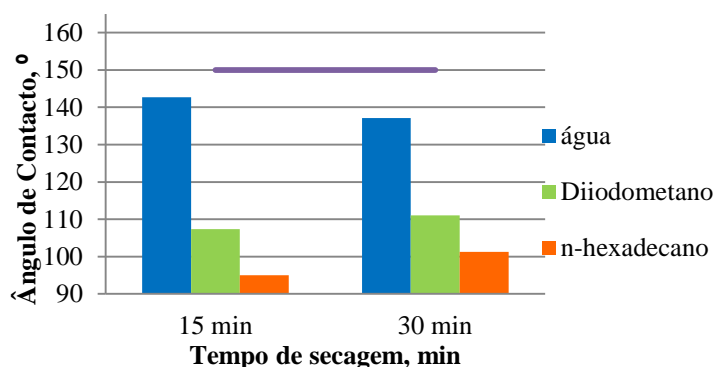


Figura 20 – Comparação do ângulo de contacto das amostras com condições A1+ S4+T1 e A1+S4+T2

Pela análise da figura 20, pode concluir-se que 15 min de secagem são suficientes para garantir propriedades de repelência à água e ao óleo.

3.3 2º Procedimento experimental: Aplicação de Dynasytan[®] no *liner* por *dipping*

3.3.1 Procedimento

Este procedimento teve como objetivo estudar a influência da aplicação do Dynasytan[®] por imersão (*dipping*) e avaliar de novo qual o melhor tempo de secagem dos *liners*. As variáveis fixas foram o tipo de solução A1 (água + 5 wt.% Dynasytan[®]), a temperatura de secagem, 140°C, e o tempo de imersão, 0,5 min. As variáveis são o tempo de secagem dos *liners*, testando 30, 45 e 60 min. Para cada tempo de secagem, foram feitas 3 réplicas, o que dá um total de 9 amostras. Para facilitar quer o processo de *dipping*, quer a medição dos ângulos de contacto, em vez da amostra ser uma luva *seamless*, é um dedo da luva posto numa lâmina de vidro, como representado na figura 21.



Figura 21 - Amostra usada neste procedimento experimental

As amostras são pesadas inicialmente e são “*dipadas*” durante 30 s na solução de Dynasytan[®] (5% em massa) com água. De seguida as amostras são escorridas para um papel absorvente e são novamente pesadas (anexo G). As amostras são colocadas na estufa a 140°C, durante os respetivos tempos de secagem de 30 min (amostras Aa1, Aa2, Aa3), 45 min (amostras Ab1, Ab2, Ab3) ou 60 min (amostras Ac1, Ac2, Ac3). Depois de secas as amostras são novamente pesadas.

Decidiu-se estudar também o tempo de imersão no Dynasytan[®], testando os valores extremos apresentados na ficha TDS deste reagente, que são 0,5 e 10 min. Mantiveram-se as mesmas variáveis processuais, temperatura de secagem de 140°C e tempos de secagem de 30, 45 e 60 min, para se poderem usar as lâminas Aa, Ab e Ac como termo de comparação, já que

o seu tempo de imersão era o tempo mínimo, 0,5 min. Fez-se uma nova amostra designada por lâminas I, com três réplicas, com as mesmas variáveis processuais e tempo de imersão de 10 min (tempo máximo). Pretendeu-se assim não só estudar o tempo de imersão nas propriedades de repelência, mas também ver se o tempo de imersão estaria relacionado com o tempo de secagem.

3.3.2 Resultados e discussão

Foram realizadas medições de ângulo de contacto às amostras com água, para testar a sua repelência à água, com diiodometano e n-hexadecano, para verificar a sua repelência a óleos (vd. resultados no anexo H). Na tabela 19 e figura 22 apresentam-se os valores médios dos ângulos de contacto das amostras.

Tabela 19 - Ângulos de contacto das amostras montadas nas lâminas e revestidas por *dip-coating*

	Ângulo de contacto médio (°)	Desvio padrão	Ângulo de contacto médio (°)	Desvio padrão	Ângulo de contacto médio (°)	Desvio padrão
água	153	0,1	152	0,0	154	0,1
diiodometano	134	0,1	129	0,1	137	0,1
n-hexadecano	124	0,3	109	0,0	110	0,2
tempo secagem (min)	30		45		60	

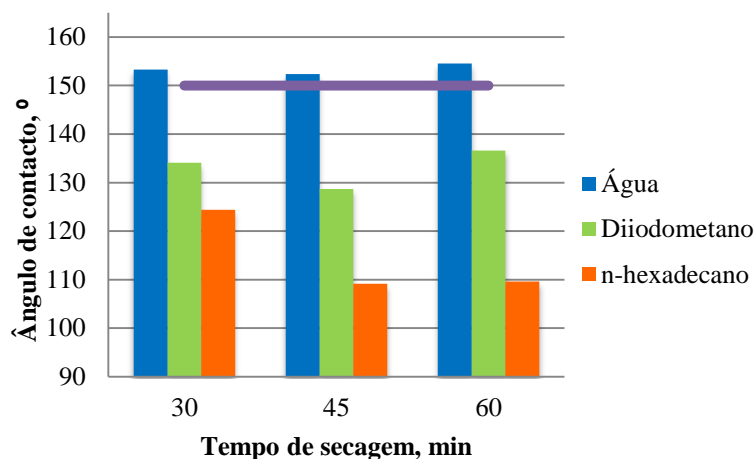


Figura 22 - Ângulos de contacto das amostras Aa (30 min), Ab (45 min), Ac (60 min) com diferentes tempos de secagem do revestimento

As figuras 23, 24 e 25, representam os ângulos de contacto médios medidos nas amostras Aa, Ab e Ac (tempo de *dipping* de 0,5 min) e nas amostras Ia, Ib, Ic (tempo de *dipping* de 10 min).

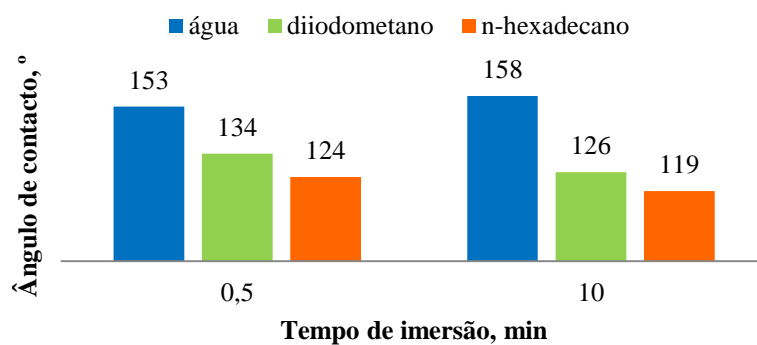


Figura 23 - Ângulos de contacto das amostras Aa e Ia, para um tempo de secagem de 30 min

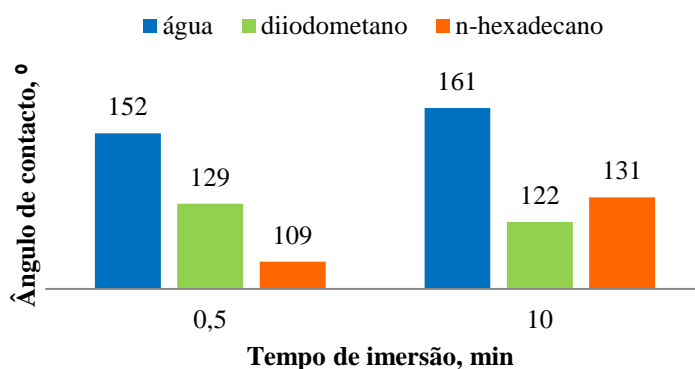


Figura 24 - Ângulos de contacto das amostras Ab e Ib, para um tempo de secagem de 45 min

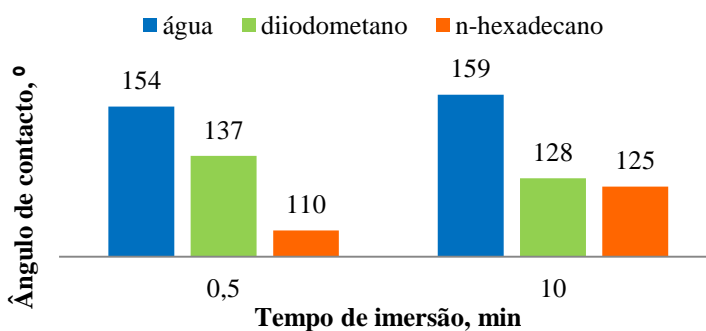


Figura 25 - Ângulos de contacto das amostras Ac e Ic, para um tempo de secagem de 60 min

Pela análise da figura 22, verifica-se que o Dynasytan[®] é mais eficiente quando aplicado por imersão do que por pulverização, já que se produzem amostras super-hidrofóbicas ($\theta > 150^\circ$) independentemente do tempo de secagem, o que não aconteceu em nenhuma das amostras do 1º procedimento experimental. Relativamente à oleofobicidade, tanto os valores de ângulo de contacto com diiodometano como com n-hexadecano produzem, neste procedimento por imersão, melhores resultados. Por exemplo, comparando a amostra 77 (A1, S4, T2) com as amostras Aa e Ia, que têm o mesmo tempo de secagem, 30 min, os valores médios obtidos com diiodometano e n-hexadecano são de aproximadamente 130° , enquanto que a amostra 77 obteve valores médios com estes líquidos apolares de 110° . O modo de aplicação do Dynasytan[®] ficou assim estabelecido como sendo por imersão, uma vez que este modo se traduz em valores significativamente melhores quer de hidrofobicidade quer de oleofobicidade.

Quanto ao tempo de secagem, analisando a tabela 19 e figura 22, não se veem grandes diferenças entre o tempo de secagem ser de 30, 45 ou 60 min. A diferença mais significativa é o valor médio de ângulo de contacto medido com n-hexadecano, que para um tempo de secagem de 30 min tem um valor de 124° e para os tempos de secagem de 45 e 60 min tem um valor aproximadamente de 110° . Optou-se então pela escolha do tempo de secagem de 30 min.

As figuras 23, 24 e 25 representam os valores do ângulo de contacto médio das amostras Aa, Ab e Ac, com um tempo de imersão de 0,5 min, e das amostras Ia, Ib e Ic com um tempo de imersão de 10 min. Pode verificar-se que um tempo de imersão maior conduz a resultados de ângulo de contacto com a água melhores. Segundo Ferrero (2013), longos tempos de imersão melhoram significativamente a estabilidade do tratamento já que se fixam ao substrato maiores quantidades de grupos funcionais, revelando uma melhor eficácia do tratamento de acabamento.

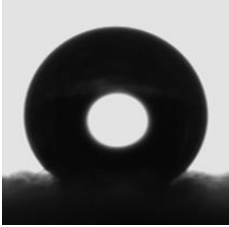
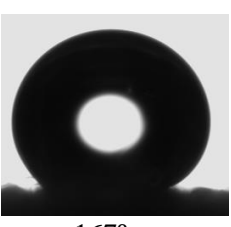
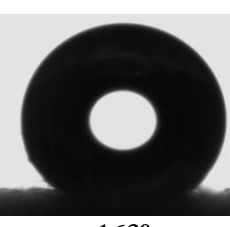
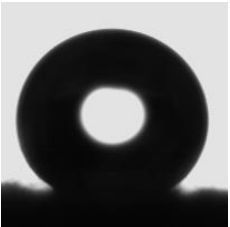
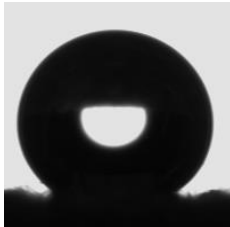
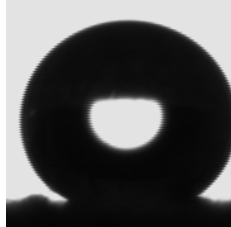
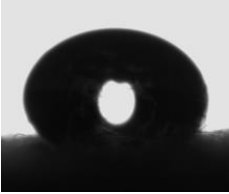


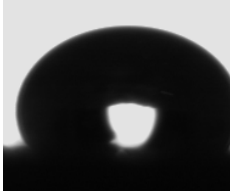
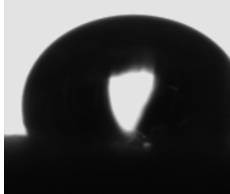
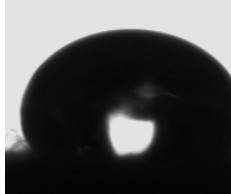
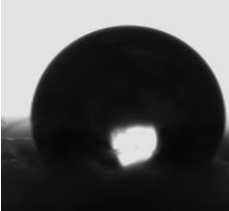



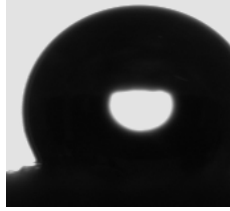
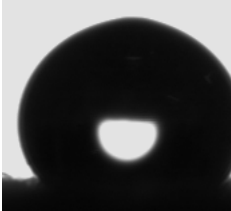
Quer as amostras A, quer as I, são super-hidrofóbicas, no entanto, as amostras com imersão de 10 min têm ângulos de contacto na ordem dos 160° , pois, uma vez que há maior tempo de imersão, há também maior quantidade de Dynasytan[®] absorvido. Assim, há maior número de grupos funcionais na superfície, tornando a sua energia de superfície menor, o que se traduz numa hidrofobicidade maior. Por este motivo, e uma vez que o hexadecano tem menor tensão superficial, tem melhores valores de ângulo de contacto quando o tempo de imersão é maior do que quando o tempo de imersão era menor e havia, por isso, menos grupos funcionais na superfície.

Dos resultados apresentados, parece que o tempo de secagem, dentro da gama testada, não tem influência significativa na hidrofobicidade e oleofobicidade atingidas nas amostras

revestidas por imersão (tipo I), tal como já concluído anteriormente para as amostras do tipo A. Optou-se por seleccionar 30 min de secagem em testes posteriores, devido ao período limitado para completar o trabalho de mestrado. Contudo, a nível industrial, pode optar-se por um tempo diferente (30-60 min), de forma a melhor adaptar esta fase de secagem às etapas já existentes no processo de fabrico das luvas.

A tabela 20 apresenta algumas imagens tiradas durante a medição dos ângulos de contacto das gotas de água, diiodometano e n-hexadecano sobre os *liners* usados neste procedimento.

Tabela 20 – Ângulos de contacto das amostras Aa, Ab e Ac

Líquido usado no ângulo de contacto	Amostras					
	Aa	Ab	Ac	Ia	Ib	Ic
água	 166°	 167°	 163°	 164°	 165°	 166°
diiodometano	 145°	 140°	 147°	 136°	 136°	 130°
n-hexadecano	 121°	 121°	 126°	 126°	 129°	 136°

3.4 3º Procedimento experimental – Tratamento de plasma no têxtil seguido de aplicação de Dynasytan[®] no *liner* por *dip-coating*

3.4.1 Procedimento

O objetivo deste procedimento experimental foi estudar o efeito de um tratamento prévio de plasma nas amostras de *liner* na repelência a água e óleo e posterior durabilidade e resistência do revestimento aplicado quando o *liner* é sujeito a lavagem.

O tipo de plasma usado neste procedimento foi o *low pressure plasma* com gás de oxigênio, por ser o plasma existente no laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia Química. O ideal para conferir hidro- e oleofobicidade ao têxtil seria aplicação de um gás de fluorocarbono na câmara de plasma. Uma vez que não foi possível, o plasma aplicado teve como objetivo aumentar a eficiência e durabilidade do revestimento do Dynasytan[®], aplicado na etapa seguinte.

Segundo Mahltig (2011), um pré-tratamento de plasma do tecido têxtil, antes da aplicação do sol, conduz a uma melhoria da adesão do revestimento. O tratamento com plasma de oxigênio aumenta o número de grupos –OH na superfície do têxtil. Assim, quando se aplica o Dynasytan[®] em solução aquosa e este sofre reação de hidrólise (equação 1), os grupos OH formados vão ligar-se aos grupos OH da superfície do têxtil, formando pontes de hidrogênio entre o sol e o têxtil que favorecem reações de esterificação. Assim, com o plasma de oxigênio aumenta-se a hidrofiliabilidade do têxtil e, conseqüentemente, a adesão do sol a este, sendo depois mais difícil de retirar por processos de desgaste como a lavagem e abrasão (Ceria e Hauser, 2010; Vasiljevic *et al.* 2012).

Como já referido anteriormente, o têxtil (*liner*), tem na sua composição poliamida (*nylon*) – C = O – NH, polietileno de elevado peso molecular – (CH₂CH₂)_n, fibra de vidro – SiO₂ e licra – OC = O – NH. Após o tratamento de plasma, tendo em atenção a composição das fibras, criam-se grupos hidroxilo livres na superfície do substrato, que são capazes de policondensar com grupos hidroxilo do filme durante a reação sol-gel posterior e promover ligações fortes de oxigênio que garantem uma boa adesão do filme/substrato (Morent e Geyter, 2011). Assim, o tratamento de plasma permite criar grupos reativos na superfície do *liner*, que irão promover uma ligação mais efetiva do revestimento ao têxtil, através dos grupos OH.

Nos estudos de Wei (2009) foi aplicado plasma de baixa pressão de oxigênio em nanofibras de nylon 6, e 6,6 (poliamida), concluindo-se que se criaram grupos que contêm

oxigênio, tais como grupos hidroxilo e ácido carboxílico. Os ângulos de contacto obtidos após o tratamento de plasma diminuíram, tornando-se o têxtil mais hidrofílico. Também a superfície de polietileno, após tratamento de plasma, fica com grupos funcionais, tais como hidroxilo, carbonilo, aumentando a sua hidrofiliçidade. Nos estudos de Shishoo (2007) verificou-se que o tratamento de plasma com ar nas fibras de poliamida e polietileno baixou o ângulo de contacto de 63° para 17° e de 87° para 42°, respetivamente, tornando estas fibras ainda mais hidrofílicas. Assim, após o tratamento de plasma com O₂, a energia de superfície aumenta e a molhabilidade e adesão são melhoradas. Uma vez que o *liner* tem na sua composição poliamida e polietileno, espera-se que o grau de hidrofiliçidade aumente e a adesão da solução aquosa de Dynasytan[®] ao *liner* melhore.

As amostras de *liner* usadas neste procedimento, designadas por P (P1, P2 e P3), foram colocadas em lâminas, tal como no 2° procedimento experimental, e foram inseridas na câmara de plasma (*low pressure plasma*), com ativação de O₂, durante 5 min. De seguida, foram imersas numa solução aquosa de 5% de Dynasytan[®], durante 10 min, e foram colocadas na estufa a 140°C, durante 30 min.

As luvas de proteção devem apresentar resistência a 5 lavagens. Ou seja, após 5 lavagens, estas devem ter as mesmas propriedades que as demonstradas inicialmente. Neste caso, o efeito de repelência a água e óleos deve ser garantido após 5 lavagens. Assim, a resistência do Dynasytan[®] a 5 lavagens foi avaliada em amostras só de *liner* (3° procedimento experimental) e em amostras de *liner* já revestidas pelos compostos poliméricos do processo (4° procedimento experimental – capítulo seguinte).

Após a medição do ângulo de contacto medido com água, diiodometano e n-hexadecano, as amostras P (figura 26), foram lavadas 5 vezes na lavandaria, com um programa de 30°C, durante 15 min e usando um detergente doméstico normal. As amostras foram depois secas ao ar. Os ângulos de contacto foram novamente medidos, com o objetivo de ver se o filme de Dynasytan[®] permaneceu ou não na superfície após as lavagens. Outro objetivo consistiu em verificar se houve diferença entre as superfícies com e sem pré-tratamento plasma. Uma vez que as lâminas têm dois lados e só um lado é que sofreu o efeito de plasma, o outro lado serve de referência facultando resultados sem plasma. Foram então medidos os ângulos de contacto aos dois lados das amostras de lâmina, com água, diiodometano e n-hexadecano.

3.4.2 Resultados e discussão

Os resultados das medições de ângulo de contacto às amostras do tipo P podem encontrar-se no anexo I, e os valores médios apresentam-se nas figuras 26-29.

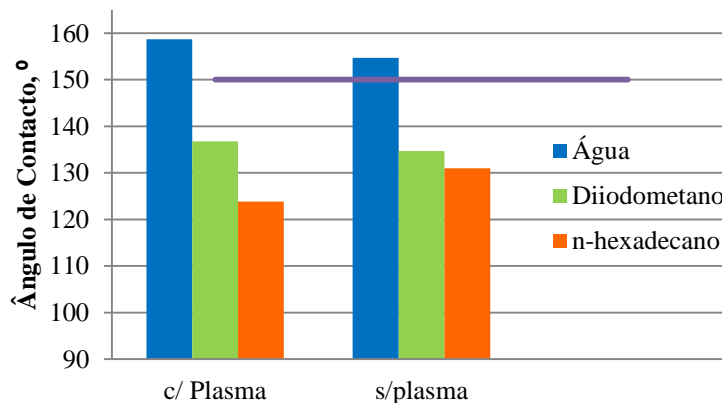


Figura 26 - Ângulos de contacto das amostras com pré-tratamento de plasma e sem pré-tratamento de plasma.

Pela análise da figura 26, pode verificar-se que as amostras com pré-tratamento de plasma (PT plasma) tiveram medidas de ângulo de contacto médias de 159° (com água), 137° (com diiodometano) e 124° (com n-hexadecano). As mesmas amostras, na superfície sem pré-tratamento tiveram valores médios de 155°, 135° e 131° com água, diiodometano e n-hexadecano, respetivamente. Pela proximidade dos valores obtidos, conclui-se que o pré-tratamento de plasma não é tão eficiente como seria esperado.

A figura 27 representa as médias dos ângulos de contacto medidos com água nas amostras do tipo P sem lavagem e com 5 lavagens. As figuras 28 e 29 representam os ângulos de contacto médios medidos com diiodometano e n-hexadecano para as mesmas condições/amostras.

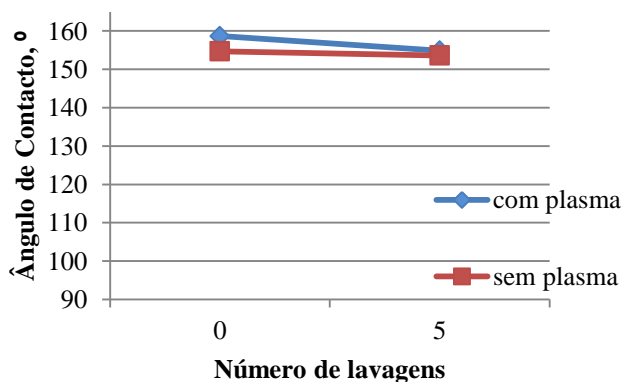


Figura 27 – Ângulo de contacto com água nas amostras P antes e após 5 lavagens

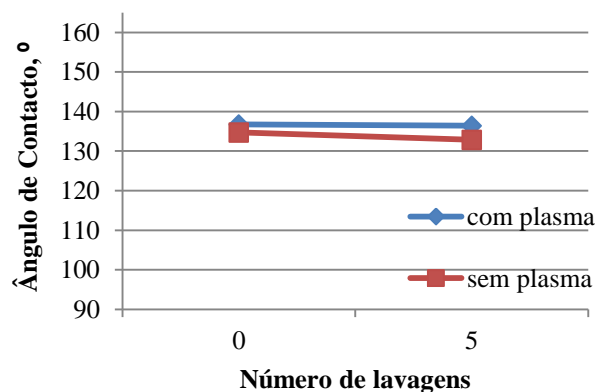


Figura 28 - Ângulo de contacto com diiodometano nas amostras P antes e após 5 lavagens

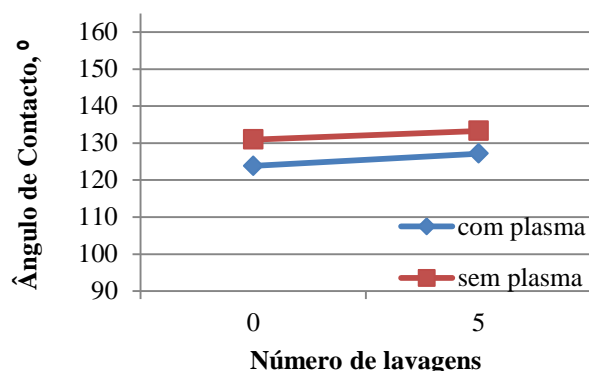


Figura 29 - Ângulo de contacto com n-hexadecano nas amostras P antes e após 5 lavagens

Após as 5 lavagens, figuras 27, 28 e 29, a hidrofobicidade manteve-se nas amostras sem pré-tratamento, tendo diminuído ligeiramente nas amostras com pré-tratamento. No entanto, após as lavagens, mantém-se a super-hidrofobicidade. Quanto à oleofobicidade, o comportamento com diiodometano é semelhante ao comportamento dos ângulos de contacto medidos com a água. No entanto, nas medições feitas com n-hexadecano, após as 5 lavagens, há um ligeiro aumento dos valores de ângulo de contacto, quer as amostras tenham tido ou não pré-tratamento de plasma.

Nos estudos de Vasiljevic *et al.* (2012), em amostras de algodão tratadas com o precursor Dynasylan[®] obtiveram-se ângulos de contacto com água de 154°, com PT plasma, e de 150°, sem pré-tratamento, valores menores do que os obtidos neste procedimento experimental (159° e 155°, respetivamente). Após 5 lavagens, estes valores diminuíram para 142° (com pré-tratamento) e para 138° (sem pré-tratamento), tendo tido diminuições maiores do que os obtidos neste procedimento. Neste estudo foram também medidos os valores de ângulo de contacto com n-hexadecano, tendo-se obtido 140°, com PT plasma, e 134°, sem PT plasma, valores um pouco melhores do que os obtidos neste procedimento (124° e 131°,

respetivamente). No entanto, enquanto que nos estudos de Vasiljevic *et al.* (2012) estes valores diminuíram para 132° e 125°, após as 5 lavagens, neste procedimento houve um ligeiro aumento dos valores de ângulo de contacto obtidos após as 5 lavagens. Esta diferença pode ser explicada pela diferença existente entre o substrato usado nos estudos de Vasiljevic *et al.* (2012) – algodão, e o substrato usado neste procedimento - *liner* (de composição já descrita). A diferença entre estes substratos é a rugosidade e a topografia da superfície, que é maior nos *liners*, apresentando estes, por isso, maiores valores de ângulo de contacto (como visto anteriormente, maior rugosidade implica menor aderência dos líquidos à superfície, logo maior repelência).

A figura 30 mostra algumas gotas de água sobre os *liners* usados neste procedimento. A tabela 21 apresenta algumas imagens adquiridas durante a medição dos ângulos de contacto das gotas de água, diiodometano e n-hexadecano sobre os *liners* usados neste procedimento.

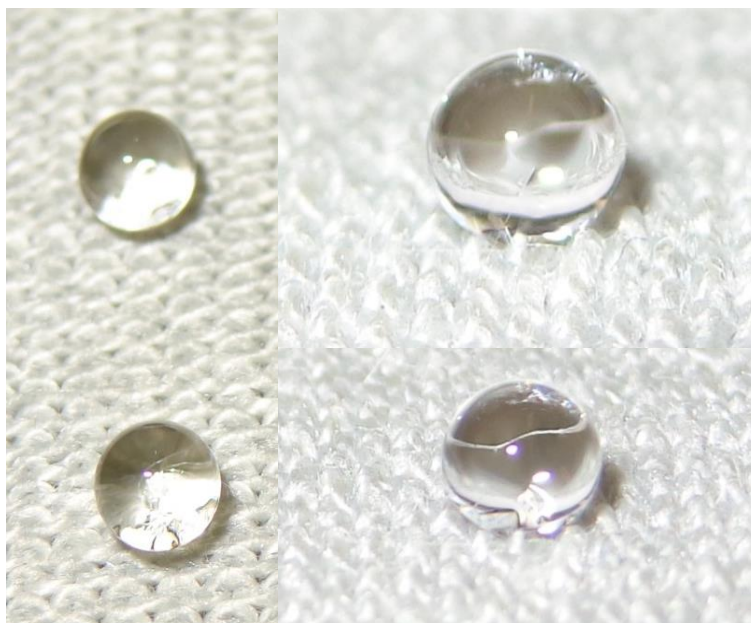



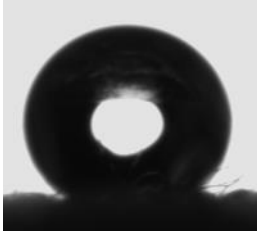
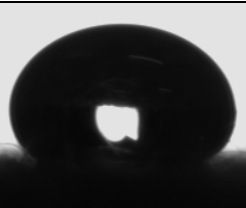
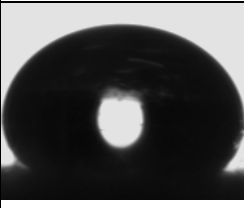
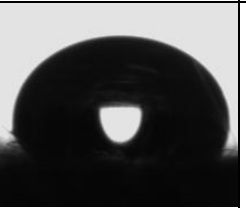
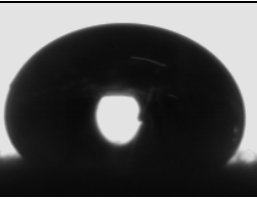
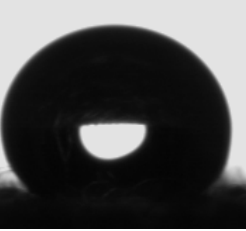
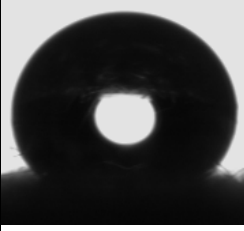
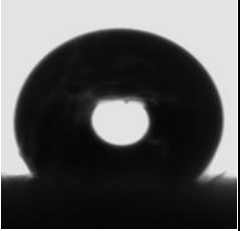
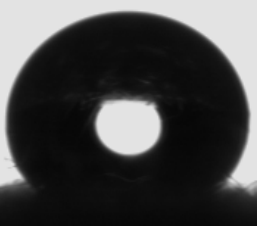


Figura 30 – Gotas de água sobre o *liner* com PT plasma e tratamento de Dynasytan®

Tabela 21 – Ângulos de contacto das amostras P com e sem pré-tratamento de plasma

Líquido usado no ângulo de contacto	Sem lavagens		5 lavagens	
	c/plasma	s/plasma	c/plasma	s/plasma
água	 165°	 157°	 155°	 156°
diiodometano	 138°	 140°	 126°	 125°
n-hexadecano	 130°	 135°	 134°	 134°

4. HIDROFOBICIDADE E OLEOFOBICIDADE DA LUVA FINAL (COM REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS) TRATADA COM DYNASYLAN®

4.1 Processo produtivo das luvas

A Ansell Portugal tem como fluxo produtivo o representado na figura 31.

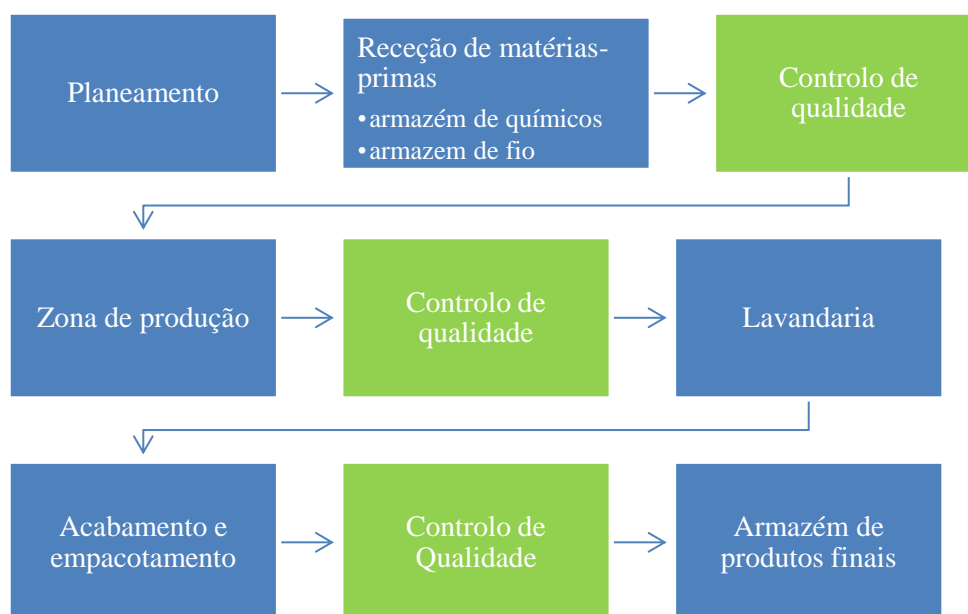


Figura 31 – Fluxo produtivo da Ansell Portugal

A zona de produção (figura 31) tem duas secções (figura 32), a secção têxtil e a secção de revestimento das luvas (designada por vulcanização). É na secção têxtil que se produzem as luvas têxteis tricotadas (*liners*), que depois serão finalizadas. Esta secção tem três áreas produtivas, o *Covering*, onde se faz o recobrimento de fios técnicos que seguem para a zona de *Knitting*, onde se faz a tricotagem do *liner* com esses fios técnicos, e a zona de *Sewing*, onde se dá o acabamento de alguns *liners* através da costura.

Consoante as aplicações a que se destinam, alguns *liners* são encaminhados para a zona de revestimento. Dependendo da tecnologia que se quer incorporar no *liner*, há 3 zonas produtivas de revestimento: a zona *Nitrotough* (que é a mais antiga e usa *liners* de algodão comprados), a zona *Seamless* (que representa aproximadamente 80% do volume de negócios da Ansell Portugal e usa *liners* tricotados sem costura) e a zona PVC (onde se reveste o *liner* com pontos de PVC usando a tecnologia *Dotting*).

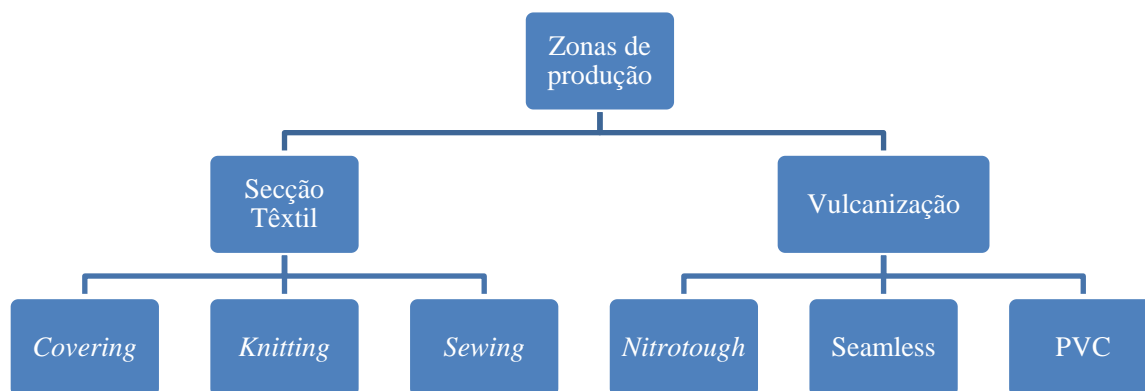


Figura 32 - Esquema de zonas de produção da Ansell Portugal

Devido ao elevado número de produtos diferentes produzidos na Ansell Portugal, o processo produtivo, esquematizado na figura 37 será descrito de forma muito genérica e sucinta. Uma vez que é a área *seamless* que tem maior volume de vendas e maior número de artigos produzidos (mais de 100 referências), irá ser descrito o processo de produção nesta área.

De uma forma geral, o processo de produção de uma luva *seamless* (sem costura) inicia-se na secção têxtil, no *Covering*, onde se constrói o fio técnico que pode ser formado através de um amplo conjunto de fios, com diferentes combinações, consoante o tipo de características finais que se pretende obter. Esses fios podem ser construídos com fios de poliamida (*nylon*), polietileno, fibra de vidro, entre outros. Esse fio segue para a tricotagem para se construir o *liner*, que é depois encaminhado para a zona de revestimento, doravante designada por Linha de Produção (LP).

Na LP existem barras metálicas que têm moldes, onde são colocados os *liners*. As barras seguem um fluxo sequencial por diversos tanques onde os *liners* são imersos (“*dipados*”), pelo processo de *dip-coating*. No início da LP, os *liners* são “*dipados*” numa solução ácida de pré-coagulante, para facilitar a coagulação dos revestimentos. A barra segue o fluxo e os *liners* são “*dipados*” num ou em mais compostos à base de látex (borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) ou borracha natural (NR)) e poliuretano de base aquosa. Estes compostos podem estar líquidos ou em forma de espuma e são produzidos na sala de mistura. Após a imersão no(s) composto(s), a luva pode ser ou não “*dipada*” numa solução de pós-coagulante líquida ou em forma de sal (cloreto de cálcio, por exemplo). A luva é depois imersa num tanque de lavagem de água quente (*leaching*), onde é removido o excesso de químicos, ácido e sal. A luva segue então para o forno, onde irá ser vulcanizada (para haver reticulação do polímero). Após a vulcanização, as luvas saem da LP e são levadas para a

secção da Lavandaria, onde sofrem uma avaliação qualitativa, e são lavadas e secas. Após a lavandaria há o acabamento das luvas. Estas são carimbadas, aureoladas e embaladas, seguindo depois para o armazém.

4.2 4º Procedimento experimental – Estudo do processo produtivo das luvas com revestimento hidrofóbico e oleofóbico

4.2.1 Procedimento

Este procedimento experimental teve como principal objetivo produzir protótipos das luvas (figura 33) revestidas com polímero e com tratamento de Dynasytan[®]. O processo usado é um processo *standard* de produção de luvas (figuras 34, 35 e 37), onde o que se pretende é a introdução de uma nova etapa para introdução do Dynasytan[®].



Figura 33 - Luva *seamless* com 2 “*dips*”

Os protótipos foram feitos cortando um dedo do *liner* e pondo numa lâmina com um clip, figura 35 (1). Para simular o processo de produção, as lâminas foram “*dipadas*” numa solução de pré-coagulante e num primeiro composto de base NBR e poliuretano de base aquosa, de cor cinzenta (designado a partir daqui como composto cinzento), figura 35 (2). De seguida foram secas durante 5 min no forno e foram “*dipadas*” num segundo composto de pigmentação preta (designado a partir daqui por composto preto), com composição semelhante ao primeiro, e foram polvilhadas com sal, figura 35 (3). As lâminas foram depois lavadas em água (*leaching*) figura 35 (4) e vulcanizadas a 140°C, durante 40 min.

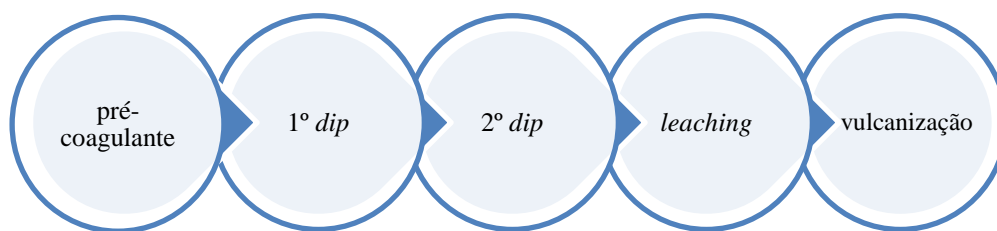


Figura 34- Processo produtivo dos protótipos de luvas

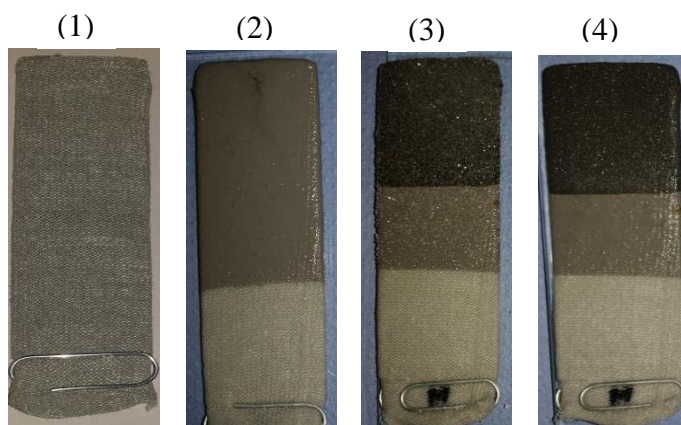


Figura 35 – Protótipos de luvas – fases sequenciais de produção (ver texto).

Numa primeira fase, tentou introduzir-se a solução de Dynasytan[®] nos compostos poliméricos. A vantagem de termos o tratamento hidrofóbico e oleofóbico presente no composto, seria garantir a repelência a água e óleos à medida que a luva se vai desgastando. No entanto, a solução de Dynasytan[®] desestabilizou a solução de ambos os compostos devido à diferença de pH que apresentam: o Dynasytan[®] tem um pH de 4 (ácido), enquanto os compostos poliméricos têm um pH básico, situado entre 7 e 9. Tentou ajustar-se o pH do Dynasytan[®] mas não foi possível, pois com a adição de amoníaco, a solução formava esferas em suspensão, evidenciando condensação sol-gel do silano utilizado no Dynasytan[®].

Não sendo possível colocar o Dynasytan[®] no composto polimérico, teve de estudar-se o melhor local para a sua colocação dentro do processo.

Fizeram-se 4 amostras, cada uma com três réplicas, onde a variável a ser estudada é o local de imersão das mesmas na solução de 5% de Dynasytan[®] e água, com um tempo de imersão de 10 min. A designação das amostras e o respetivo local de imersão da solução é descrito na tabela 22 e na figura 38.

Tabela 22 – Designação das amostras e respetivo local de imersão na solução aquosa de Dynasylan®

Designação da amostra	Local de imersão na solução aquosa de Dynasylan®
M	<i>Leaching</i>
MD	Antes do pré-coagulante
MDA	A seguir ao <i>leaching</i>
MC	Antes do pré-coagulante e depois do <i>leaching</i>

Fez-se também uma amostra sem imersão na solução de Dynasylan®, que é a amostra de referência.

Foram realizadas medições de ângulo de contacto com água e diiodometano para comprovar a repelência a água e óleos, respetivamente. Cada amostra tem três superfícies diferentes, como tal, tem três locais de medição de ângulo de contacto (figura 36).

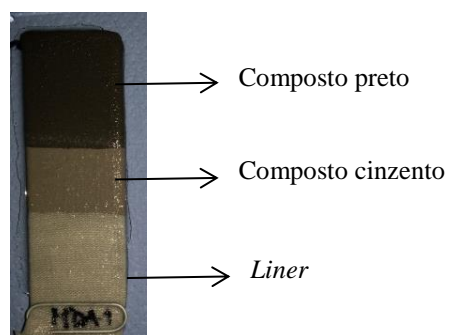


Figura 36 – Designações das superfícies da lâmina com o protótipo de luva para medições de ângulo de contacto.

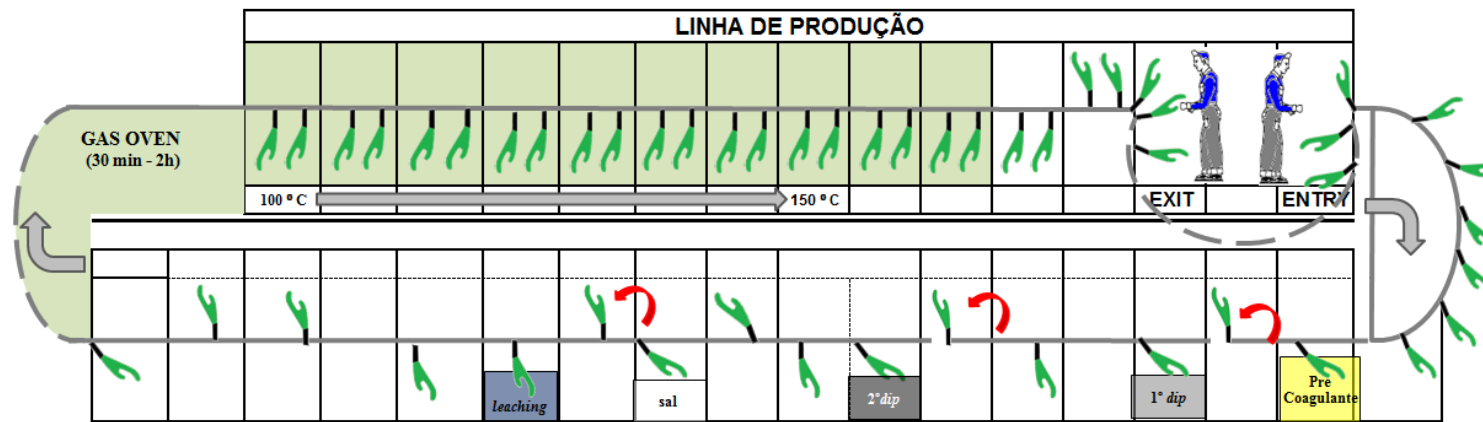


Figura 37 – Linha de produção de luvas com 2 “dips”

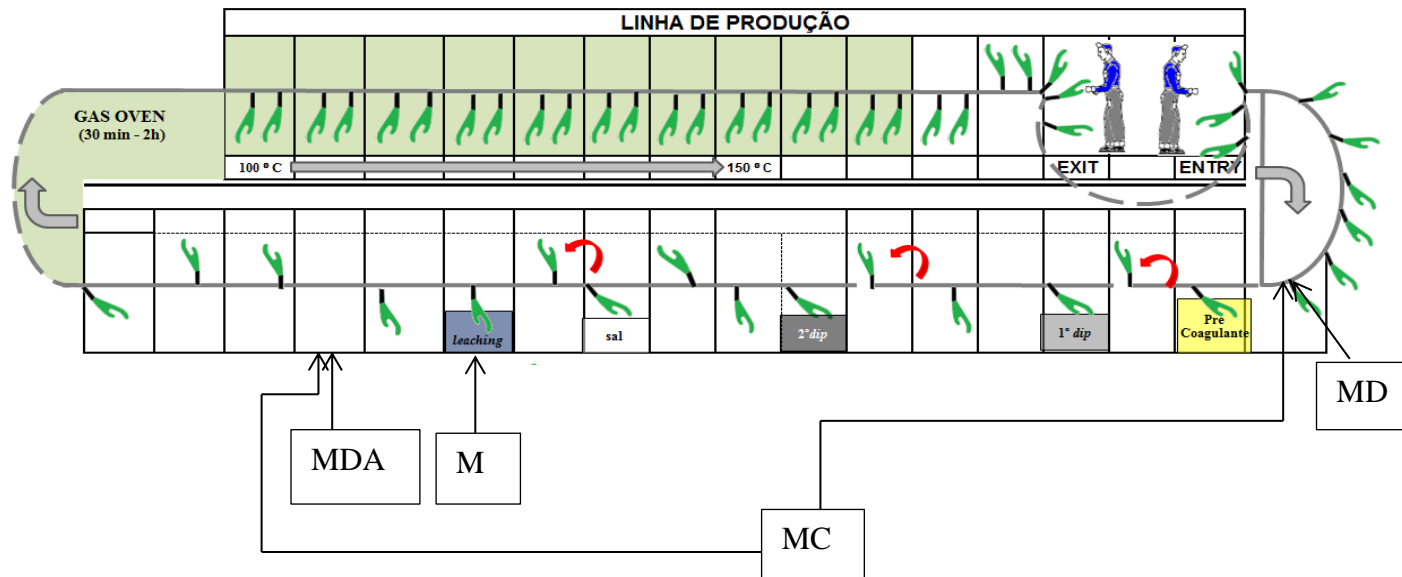


Figura 38 - Linha de produção de luvas com 2 “dips” com local de imersão das amostras M, MDA, MD e MC na solução aquosa de Dynasylan®

4.2.2 Resultados e discussão

Na figura 39 estão representados os ângulos de contacto obtidos com água, de forma a verificar a hidrofobicidade das amostras M, MD, MDA e MC.

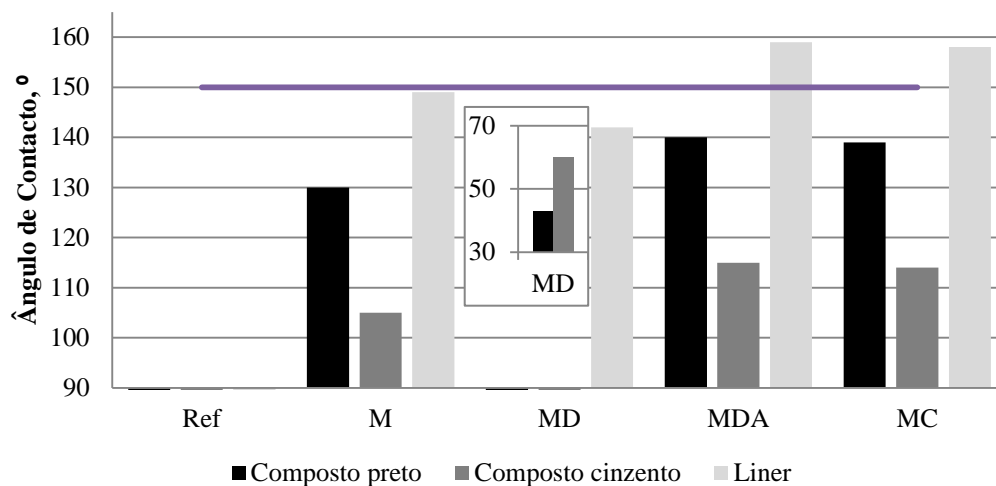


Figura 39 – Ângulo de contacto dos protótipos de luva com água

Na figura 40 apresentam-se os ângulos de contacto com diiodometano de forma a verificar a oleofobicidade dos protótipos de luva.

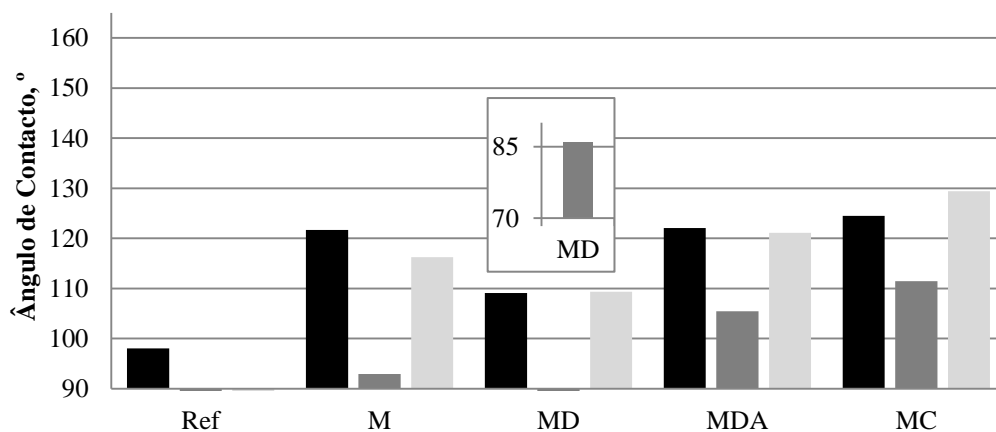


Figura 40 – Ângulos de contacto dos protótipos de luva com diiodometano

A amostra de referência é hidrofílica nas três partes da amostra, uma vez que a gota de água entra na superfície e espalha-se de imediato, não sendo possível medir o ângulo de contacto associado, por apresentar um erro maior que $\pm 3^\circ$ (figura 41, a)). As amostras com tratamento de Dynasytan[®] apresentam um comportamento hidrofóbico, comprovado assim, que o Dynasytan[®] atua na superfície da amostra (figura 41, b)). Os melhores resultados obtidos são os medidos na superfície do *liner*, entre os 140° e os 160° , sendo esta super-

hidrofóbica. Quanto à parte revestida pelo composto cinzento, os ângulos de contacto obtidos têm valores entre os 60° e os 115°. A única amostra que não é hidrofóbica no composto cinzento é a MD, cuja solução de Dynasytan[®] foi colocada antes do pré-coagulante. No composto preto, com exceção da amostra MD (que apresenta um valor médio de ângulo de contacto de 40°), as amostras obtiveram um ângulo de contacto entre os 130° e o 140°. A melhor amostra é a MDA, que obteve ângulos de contacto médios de 140° no composto preto, 115° no composto cinzento e 159° no *liner*.

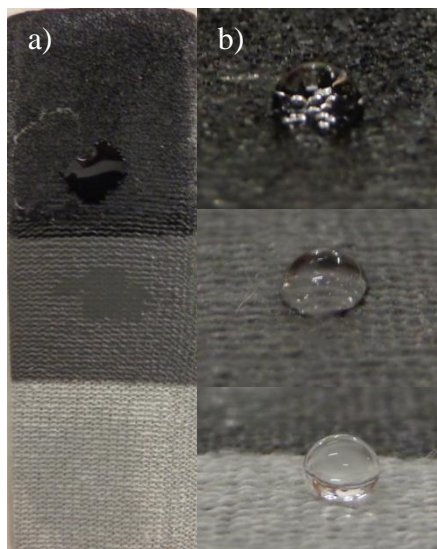


Figura 41 – Gotas de água sobre: a) Protótipo sem tratamento de Dynasytan[®]; b) Protótipo com tratamento de Dynasytan[®]

A medição do ângulo de contacto com diiodometano no *liner*, figura 40, comprovou a eficiência do Dynasytan[®], uma vez que as amostras são todas oleofóbicas, apresentando valores entre os 110° e os 130°, com exceção da amostra de referência. No composto cinzento, os valores médios obtidos estão entre 86° (amostra MD) e 110°, sendo por isso todas as amostras oleofóbicas. No composto preto, a amostra de referência é oleofóbica, $\theta = 98^\circ$, e as amostras tratadas também, apresentando valores médios de ângulo de contacto entre 110° e os 124°. A amostra com melhores resultados para o diiodometano é a amostra MC, que tem valores médios de ângulo de contacto de 124° (composto preto), 111° (composto cinzento) e 129° (no *liner*), sendo contudo estes valores muito próximos dos obtidos com a amostra MDA.

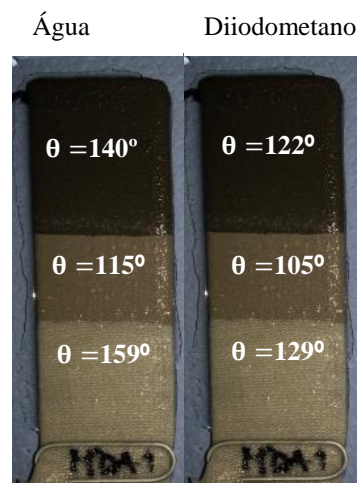


Figura 42 – Valores de ângulo de contacto médios medidos com água e diiodometano nas amostras MDA.

Nos resultados de ângulo de contacto obtidos, verifica-se que as amostras que obtiveram piores resultados são as amostras MD. Estas amostras são hidrofílicas e oleofílicas na parte revestida e mostram problemas de adesão do composto polimérico ao *liner*, uma vez que se está a colocar um repelente de água antes da imersão neste composto que é de base aquosa. Para além disso, o Dynasytan[®] que está a ser introduzido no início pode depois ser removido durante o *leaching*.

As amostras M, onde o Dynasytan[®] é colocado no *leaching*, apresentam bons resultados de hidrofobicidade ($\theta_{\text{composto preto}} = 130^\circ$, $\theta_{\text{composto cinzento}} = 105^\circ$, $\theta_{\text{liner}} = 149^\circ$) e de oleofobicidade ($\theta_{\text{composto preto}} = 122^\circ$, $\theta_{\text{composto cinzento}} = 93^\circ$, $\theta_{\text{liner}} = 116^\circ$). No entanto, este tanque de *leaching* é um tanque de lavagem com água quente para remover o excesso de químicos presentes na luva, contendo por isso água suja com muitas variações na sua composição, temperatura e pH, não sendo o local ideal para adicionar o Dynasytan[®], que deve ser colocado de forma controlada. Para além disso, este tanque de *leaching* irá ter um tratamento de osmose inversa, gastando-se assim maior quantidade de Dynasytan[®] do que a que seria necessária.

As amostras MC e MDA apresentam resultados de ângulo de contacto semelhantes, tanto para a água como para o diiodometano. Se as amostras MC gastam o dobro do Dynasytan[®], já que este é adicionado por duas vezes (antes do pré-coagulante e depois do *leaching*), e têm os mesmos resultados que as amostras MDA (Dynasytan[®] adicionado depois do *leaching*), então significa que o Dynasytan[®] adicionado ante do pré-coagulante é retirado no *leaching*, tal como acontecia nas amostras MD. Assim, conclui-se que a melhor amostra é

Aplicação de revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos obtidos por sol-gel em têxteis

a MDA, cujos valores médios de ângulo de contacto se encontram resumidos na figura 42. O novo processo de fabrico está representado nas figuras 43 e 44.

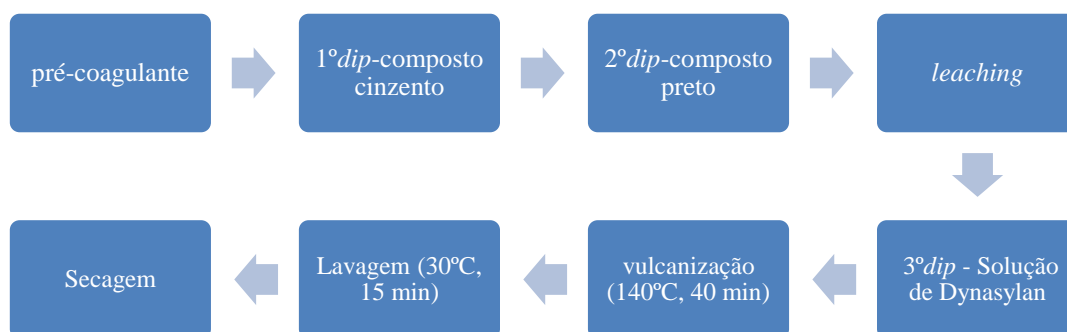


Figura 43 – Processo produtivo com nova etapa de imersão das luvas na solução de Dynasylan®

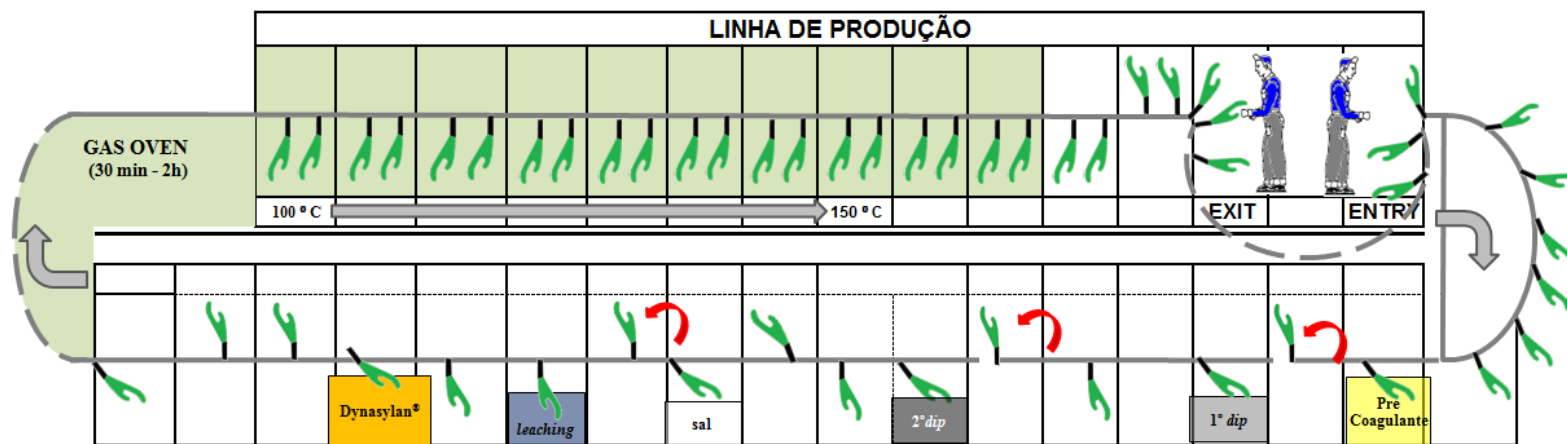


Figura 44 - Linha de produção de luvas com 2 "dips" com introdução de Dynasytan® no processo

4.3 Avaliação da durabilidade do revestimento hidrofóbico e oleofóbico

O Dynasytan[®] cria um filme sobre a superfície que tem propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, tratando-se de um tratamento de superfície. Uma vez que este revestimento será para introduzir em luvas de proteção que estão sujeitas a desgaste, lavagens e abrasão, é crucial avaliar o seu desempenho após a sua utilização, para avaliar a durabilidade deste tratamento de superfície.

4.3.1 Resistência à lavagem

As lâminas MDA, por serem um protótipo das luvas finais, foram lavadas uma vez a 30°C, 15 min, para simular exatamente o que acontece com as luvas à saída da fábrica, que são vendidas já com uma lavagem. Mediram-se os ângulos de contacto com água e diiodometano após uma lavagem e lavaram-se novamente as amostras MDA mais 5 vezes. Mediram-se novamente os ângulos de contacto para estudar o efeito das lavagens no tratamento de repelência (figuras 45 e 46).

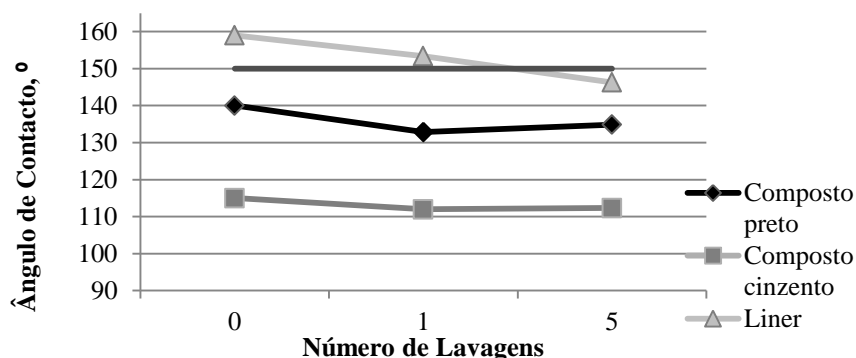


Figura 45 – Ângulos de contacto das amostras MDA com água obtidos após 0, 1 e 5 lavagens destas amostras

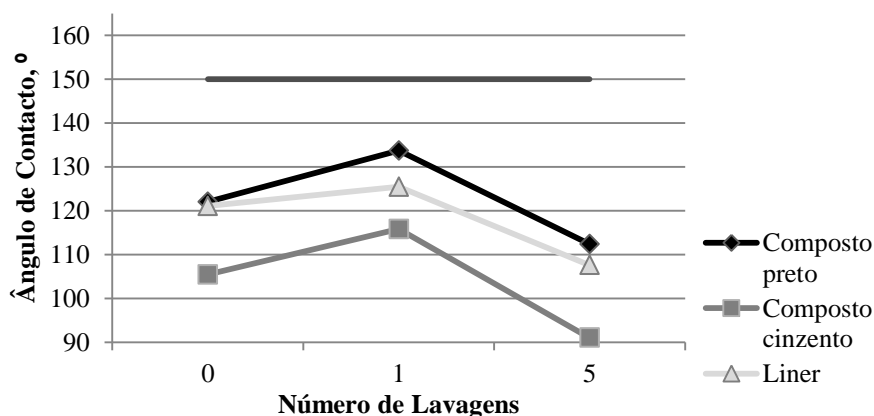


Figura 46 – Ângulos de contacto das amostras MDA com diiodometano obtidos após 0, 1 e 5 lavagens destas amostras

Analisando a figura 45, verifica-se que, após 1 lavagem, ou seja, à saída da fábrica, as luvas têm ângulos de contacto de 133°, 112° e 153° no composto preto, cinzento e *liner*, respetivamente. A luva é por isso super-hidrofóbica na parte do *liner* e apresenta um ângulo de contacto bastante alto na parte revestida (composto preto). A palma da mão está toda revestida pelo composto preto e, por isso, aqui é que se tem de garantir uma boa repelência, figura 33. Após as 5 lavagens, a repelência à água é garantida e não tem grande decréscimo. O ângulo de contacto com a água, entre as 0 e a 5 lavagens, mantém-se entre 140° e 135° no composto preto, entre 115° e 112° no composto cinzento e entre 159° e 146° no *liner*.

Analisando a figura 46 verifica-se que, após 1 lavagem, as luvas têm ângulos de contacto com diiodometano de 134°, 116° e 125° no composto preto, cinzento e *liner*, respetivamente. Uma vez que o número de amostras não é elevado e que a linha de tendência deveria diminuir com o número de lavagens, já que a lavagem provoca o desgaste do revestimento, o ligeiro aumento do ângulo de contacto face às luvas sem lavagem, onde os ângulos de contacto do composto preto, cinzento e *liner* foram de 122°, 105° e 121°, respetivamente, deve ser desvalorizado. Após as 5 lavagens, a repelência ao óleo diminui, embora os valores de ângulo de contacto se mantenham superiores a 90°. O ângulo de contacto com diiodometano, entre as 0 e a 5 lavagens mantém-se entre 143° e 112° no composto preto, entre 116° e 91° no composto cinzento e entre 125° e 108° no *liner*. A zona da luva mais oleofóbica (que têm maior ângulo de contacto) é a parte do composto preto, que é a zona mais importante, como já referido, pois corresponde à palma da mão, que manuseia os objetos oleosos (figura 33).

Pela análise das figuras 45 e 46, pode então concluir-se que as luvas mantêm as suas propriedades de repelência à água e ao óleo após as 5 lavagens.

4.3.2 Teste de abrasão

As luvas são um EPI, logo, estão sujeitas a processos de abrasão durante a sua utilização. Sendo o Dynasylan[®] um precursor sol-gel para tratamento de superfície, é necessário realizar testes de abrasão, de forma a verificar se este filme sai à medida que há desgaste abrasivo na luva.

A avaliação da resistência à abrasão é realizada segundo a Norma Portuguesa EN388:2005-Luvas de Proteção contra Riscos Mecânicos, que é a versão portuguesa da norma BS EN388:2003 (anexo L). Esta norma avalia o desempenho do material quando exposto a abrasão, corte, rasgo e furo. Uma vez que o revestimento obtido é um filme sobre a

superfície da luva, com propriedades de repelência, a *performance* que irá ser estudada refere-se à resistência à abrasão, pois o processo abrasivo decorrente da utilização da luva pode ir eliminando as propriedades de repelência.

O ensaio de abrasão foi realizado numa máquina *Martindale Wear and Abrasion* (figura 47). Para a realização deste ensaio foram necessárias 4 luvas individuais, de onde se retirou uma amostra da palma, a qual se designa por provete. São necessários 4 provetes circulares que são sujeitos a abrasão sobre uma lixa específica para esta norma (abrasivo). O processo de abrasão é feito por movimentos circulares do provete sobre o abrasivo, com uma pressão constante sobre o provete de $9\pm 0,2$ kPa. A resistência à abrasão é medida pelo número de ciclos necessários à rotura (formação de um buraco no provete). Há 4 níveis de *performance* de abrasão: Nível 1: >100 ciclos; Nível 2: >500 ciclos; Nível 3: >2000 ciclos; Nível 4: >8000 ciclos.

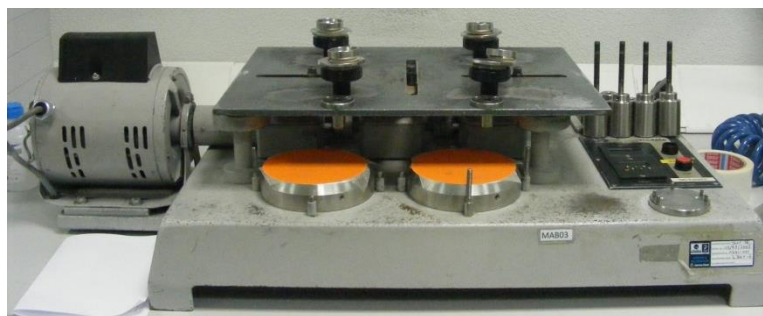


Figura 47 – Máquina *Martindale* - teste de abrasão segundo a EN388.

O procedimento do ensaio de abrasão foi realizado no Laboratório de Controlo da Qualidade da Ansell Portugal. Para a realização deste procedimento coloca-se o abrasivo com uma cola de dupla face (zona laranja da figura 47), montando-se de seguida o suporte dos provetes (figura 48), sob pressão de $9\pm 0,2$ kPa, e liga-se o aparelho.

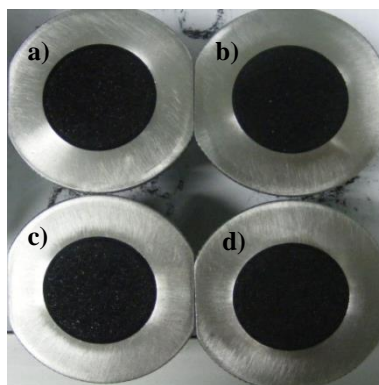


Figura 48 – Provetes usados no teste de abrasão
- 0 ciclos

- a) provete com tratamento de Dynasytan[®], onde foram colocadas duas gotas de óleo;
- b) provete sem tratamento de Dynasytan[®], onde foram colocadas duas gotas de óleo (amostra de referência);
- c) provete com tratamento de Dynasytan[®], onde foram colocadas duas gotas de água;
- d) provete sem tratamento de Dynasytan[®], foram colocadas duas gotas de água (amostra de referência).

No teste realizado, colocaram-se duas gotas de água em dois provetes e duas gotas de óleo hidráulico nos outros dois (figura 49). A gota de água/óleo foi sendo recolocada após 100, 500, 1500, 2000 ciclos e de mil em mil até à rotura dos provetes, para simular a utilização diária de um trabalhador ao longo do dia, em contacto quer com óleo quer com água (figuras 49 e 50).

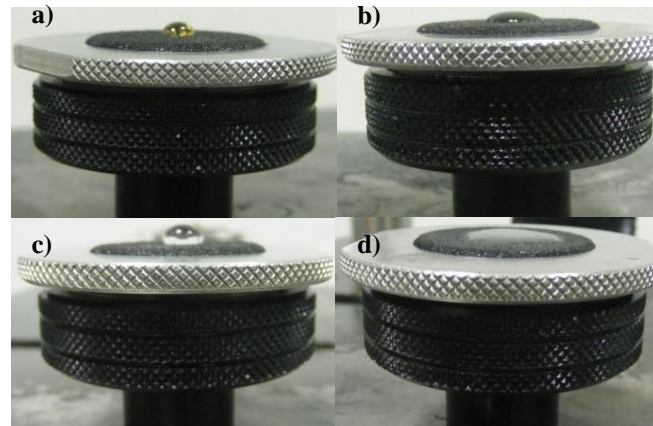


Figura 49 - Provetes após a introdução de duas gotas de água e óleo: - 0 ciclos.
a) provete com tratamento de Dynasytan[®], após colocação de duas gotas de óleo;
b) provete sem tratamento de Dynasytan[®], após colocação de duas gotas de óleo (amostra de referência);
c) provete com tratamento de Dynasytan[®], após colocação de duas gotas de água;
d) provete sem tratamento de Dynasytan[®], após colocação de duas gotas de água (amostra de referência).

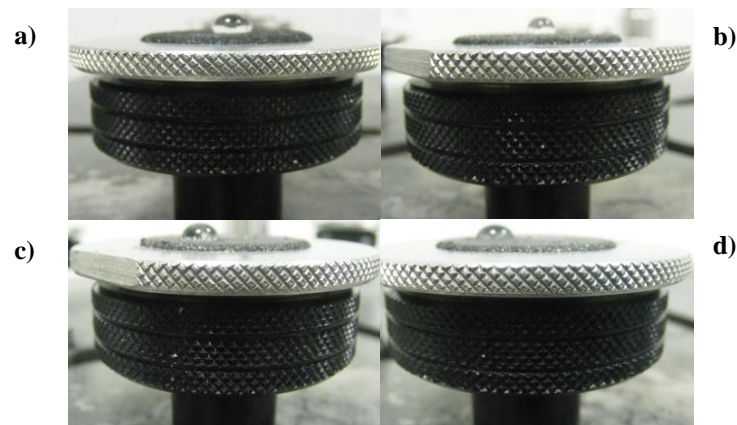


Figura 50 - Adição de 2 gotas de água a cada provete com tratamento de Dynasytan[®]: a) 0 ciclos; b) 100 ciclos; c) 500 ciclos; d) 1500 ciclos

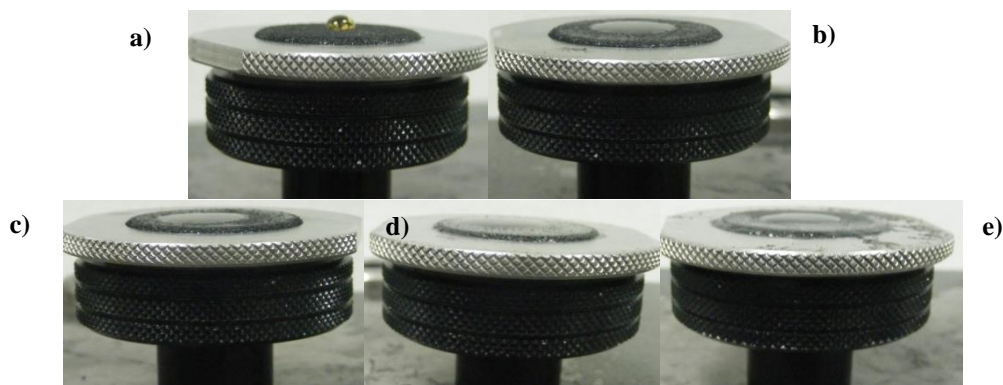


Figura 51 – Adição de duas gotas de óleo a cada provete com tratamento de Dynasytan[®].
a) 0 ciclos; b) 100 ciclos; c) 500 ciclos; d) 2000 ciclos; e) 20000 ciclos

Analisando a figura 49, pode constatar-se que os provetes tratados com Dynasytan[®] têm repelência à água e ao óleo mecânico (as gotas não se espalham na superfície). Nos provetes sem tratamento, embora a gota de óleo não se espalhe na superfície, o ângulo de contacto formado é menor que o obtido pela gota de óleo no provete com tratamento e, por isso, há menor repelência. No provete sem tratamento, quando foram colocadas as gotas de água, estas espalharam-se de imediato na superfície devido à hidrofiliabilidade da mesma.

O objetivo deste teste é ver a durabilidade do tratamento de repelência com a abrasão. Na figura 50 estão representadas as gotas de água sobre os provetes tratados com Dynasytan[®] com 0 ciclos, após 100 ciclos, após 500 ciclos e após 1500 ciclos. Pode verificar-se que a repelência à água se mantém ao longo do processo abrasivo, até haver a rotura do provete, que aconteceu antes dos 2000 ciclos. Uma vez que as luvas foram imersas na solução de Dynasytan[®] e este é um tratamento para têxteis, a parte têxtil da luva (*liner*), que vai aparecendo com o aumento do processo abrasivo, tem também propriedades repelentes, justificando assim a continuidade das características de repelência após os consecutivos ciclos de abrasão. No entanto, a repelência a óleos não tem o mesmo comportamento, como pode ver-se na figura 51. As propriedades de repelência perdem-se após 100 ciclos.

A figura 52 mostra os provetes nos níveis de abrasão 1, 2, 3 e 4 e a figura 53 mostra os provetes no final do teste.



Figura 52 – a) Provetes após 100 ciclos - Nível 1; b) provetes após 500 ciclos – Nível 2; c) provetes após 2000 ciclos - Nível 3; d) provetes após 8000 ciclos - Nível 4

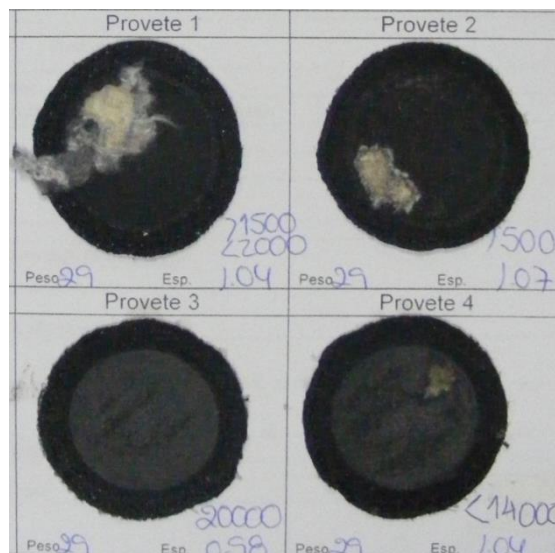


Figura 53 - Provetes no final do teste de abrasão

Nos resultados do teste de abrasão, figuras 52 e 53, pode verificar-se que as amostras onde foram colocadas as gotas de água, obtiveram nível de abrasão 2. A amostra sem tratamento teve um ponto de rotura antes dos 1500 ciclos e a amostra com tratamento Dynasyllan[®] teve rotura entre os 1500 e os 2000 ciclos. Assim, como houve rotura antes dos 2000 ciclos, nível 3, o nível a considerar é o nível abaixo, ou seja, o nível 2. Quanto aos provetes onde foram colocadas as gotas de óleo, o provete sem tratamento de Dynasyllan[®] teve rotura aos 14000 ciclos, e o provete com tratamento Dynasyllan[®], até aos 20000 ciclos (onde se parou o teste) não tinha sofrido qualquer rotura. Estes provetes obtiveram nível de abrasão 4.

5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Para o tratamento de repelência a água e óleos da luva têxtil (*liner*) e das luvas revestidas com polímero, usou-se o precursor sol-gel comercial Dynasytan[®] F 8815.

O 1º procedimento experimental, aplicação de Dynasytan[®] no *liner*, tinha como objetivos avaliar a eficiência do Dynasytan[®] apenas no *liner* e otimizar as variáveis do processo de revestimento do mesmo. Pôde concluir-se, através dos resultados obtidos de ângulo de contacto (θ), que o Dynasytan[®] atua no têxtil e o torna hidrofóbico e oleofóbico, pois as amostras com tratamento possuem ângulos de contacto superiores a 90° com água (são hidrofóbicas) e também superiores a 90° com diiodometano e n-hexadecano (são oleofóbicas) (figura 54 b) e d)). Pelo contrário, nas mesmas amostras sem tratamento de Dynasytan[®], as gotas de água, diiodometano ou n-hexadecano entram na superfície do têxtil, molhando-o, sendo este portanto, hidrofílico e oleofílico (figura 54 a) e c)).

Quanto ao estudo das variáveis do processo de revestimento sugeridas pela ficha TDS no Dynasytan[®] (anexo B), conclui-se que as amostras com resultados mais promissores de hidro- e oleofobicidade são as amostras tratadas com solução A1 (5% Dynasytan[®]+ água) e secas a 150°C. A melhor amostra obtida neste procedimento foi a amostra 74, com um $\theta_{\text{água}}=148^\circ$ e $\theta_{\text{diiodometano}}=126^\circ$.

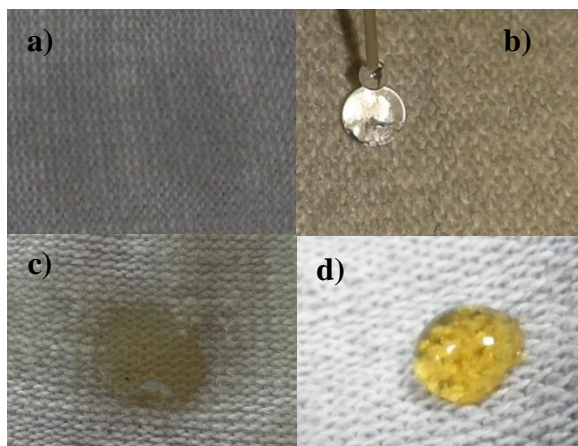


Figura 54 – a) Gota de água sobre o *liner* sem tratamento de Dynasytan[®]; b) Gota de água sobre o *liner* com tratamento de Dynasytan[®]; c) Gota de óleo hidráulico sobre o *liner* sem tratamento de Dynasytan[®]; d) Gota de óleo hidráulico sobre o *liner* com tratamento de Dynasytan[®]

Identificaram-se dois aspetos ainda a melhorar neste procedimento experimental, o modo de aplicação do Dynasytan[®] e a temperatura de secagem, pois entre 120°C e 150°C há um intervalo largo não escrutinado. Assim, seguiu-se o 2º procedimento experimental, com

aplicação de Dynasytan[®] no *liner* por *dip-coating*. Neste estudo, as amostras foram imersas numa solução aquosa com 5% Dynasytan[®], durante 0,5 min. A cura foi realizada a 140°C, durante 30, 45 e 60 min, para avaliar não só o tempo de secagem como o modo de aplicação. Após medição dos ângulos de contacto verificou-se que o tempo de secagem não tem grande influência sobre os resultados obtidos, tendo-se escolhido o tempo de secagem de 30 min para procedimentos posteriores. Verificou-se que o Dynasytan[®] é mais eficiente quando aplicado por imersão do que por pulverização, já que se produzem amostras super-hidrofóbicas ($\theta > 150^\circ$) independentemente do tempo de secagem, e obtêm-se também amostras com valores de ângulo de contacto com diiodometano e n-hexadecano maiores do que os obtidos no 1º procedimento experimental. Para além disso, o processo de revestimento usado na Ansell Portugal é o *dip-coating*. As amostras Aa (30 min de secagem) originaram ângulos de contacto médios com a água de 153°, com diiodometano de 134°, e com n-hexadecano de 124°.

Neste procedimento ainda se avaliou a influência do tempo de imersão mínimo e máximo aconselhado na ficha TDS (anexo B), 0,5 e 10 min (amostras I), nas propriedades de repelência. As amostras I exibiram melhores valores de ângulo de contacto com a água, na ordem dos 160°, sendo por isso, super-hidrofóbicas. O tempo de secagem não tem, na gama estudada de 30-60 min, grande influência sobre os resultados de ângulo de contacto das amostras do tipo I, assim, escolheu-se também com este tempo de imersão de 10 min, um tempo de secagem de 30 min, amostras Ia ($\theta_{\text{água}} = 158^\circ, \theta_{\text{diiodometano}} = 126^\circ, \theta_{\text{n-hexadecano}} = 119^\circ$). No entanto, com o aumento do tempo de secagem há melhores valores de ângulo de contacto com n-hexadecano, o que significa que, quanto maior o tempo de imersão na solução de Dynasytan[®], mais grupos funcionais fluorados ficam na superfície do *liner*, baixando a sua energia de superfície, daí se obterem melhores valores de ângulo de contacto com o n-hexadecano (que tem menor valor de tensão superficial do que os outros líquidos testados).

Dos dois primeiros procedimentos experimentais ficaram estabelecidas as seguintes condições de operação para revestimento do têxtil com Dynasytan[®]:

- Solução aquosa com 5% (v/v) de Dynasytan[®];
- Modo de colocação: *dip-coating*;
- Tempo de imersão: 10 min;
- Temperatura de cura: 140°C;
- Tempo de cura: 30 min.

No 3º procedimento experimental, tratamento de plasma no têxtil seguido de aplicação de Dynasytan[®] por *dip-coating*, usaram-se as condições de operação estabelecidas acima a seguir a um pré-tratamento de plasma (PT plasma) de baixa pressão com gás O₂, durante 5 min, com o objetivo de tornar o *liner* mais hidrofílico para fixar melhor o Dynasytan[®] e, assim, tornar este revestimento mais duradouro. No entanto, após as medições de ângulo de contacto, verificou-se que as amostras com PT plasma e sem PT plasma obtiveram valores médios de ângulo de contacto muito próximos, não sendo por isso relevante o investimento neste tipo de equipamento, uma vez que este pré-tratamento não mostrou ser tão eficiente como se esperava: com PT plasma - $\theta_{\text{água}} = 159^\circ$, $\theta_{\text{diiodometano}} = 137^\circ$, $\theta_{\text{n-hexadecano}} = 124^\circ$; sem PT plasma - $\theta_{\text{água}} = 155^\circ$, $\theta_{\text{diiodometano}} = 135^\circ$, $\theta_{\text{n-hexadecano}} = 131^\circ$.

Para verificar se o tratamento de plasma produzia uma repelência mais duradoura no *liner*, realizaram-se 5 lavagens, e mediram-se novamente os ângulos de contacto. A hidrofobicidade manteve-se nas amostras sem pré-tratamento, tendo diminuído ligeiramente nas amostras com pré-tratamento, mantendo-se contudo a super-hidrofobicidade. Nas medições com n-hexadecano, após as 5 lavagens, há um ligeiro aumento dos valores de ângulo de contacto, quer as amostras tenham tido ou não pré-tratamento de plasma. Após as 5 lavagens obtêm-se os seguintes ângulos de contacto médios: com PT plasma - $\theta_{\text{água}} = 155^\circ$, $\theta_{\text{diiodometano}} = 136^\circ$, $\theta_{\text{n-hexadecano}} = 127^\circ$; sem PT plasma - $\theta_{\text{água}} = 154^\circ$, $\theta_{\text{diiodometano}} = 133^\circ$, $\theta_{\text{n-hexadecano}} = 139^\circ$. Conclui-se assim, que os *liners* mantêm o tratamento de repelência a água e óleos mesmo após as 5 lavagens (número de lavagens que uma luva deve suportar, mantendo as suas propriedades originais, sem alteração).

O 4º procedimento experimental consistiu no estudo do processo produtivo das luvas com revestimento hidrofóbico e oleofóbico. Esta fase teve como objetivo avaliar a hidrofobicidade e oleofobicidade das luvas finais revestidas com composto polimérico e Dynasytan[®] e estudar qual o melhor local para colocar o Dynasytan[®] na linha de produção. Os locais estudados para introdução do tanque com a solução aquosa de Dynasytan[®] foram antes do pré-coagulante (amostras MD), no *leaching* (amostras M), depois do *leaching* (amostras MDA) e antes do pré-coagulante e depois do *leaching* (amostras MC). As amostras que obtiveram melhores resultados foram as MDA (imersão na solução de Dynasytan[®] depois do *leaching* e antes da vulcanização). Estas amostras obtiveram ângulo de contacto com a água de 159° na parte têxtil e 140° na parte revestida com polímero e com diiodometano de 129° na parte têxtil e 122° na parte revestida com polímero.

Por fim, avaliou-se a durabilidade do revestimento hidrofóbico e oleofóbico, medindo a resistência à lavagem e fazendo um teste de abrasão, uma vez que se trata de um tratamento de superfície num EPI, sujeito a desgaste abrasivo e a lavagens consecutivas.

Para avaliar a resistência à lavagem mediram-se os ângulos de contacto das amostras MDA após as 5 lavagens. O ângulo de contacto com a água, entre as 0 e a 5 lavagens, mantém-se entre 140° e 135° no composto preto, entre 115° e 112° no composto cinzento e entre 159° e 146° no *liner*. O ângulo de contacto com diiodometano, entre as 0 e a 5 lavagens, mantém-se entre 143° e 112° no composto preto, entre 116° e 91° no composto cinzento e entre 125° e 108° no *liner*. Conclui-se portanto que as luvas mantêm as suas propriedades de repelência à água e ao óleo após as 5 lavagens.

Para avaliar o desgaste abrasivo realizou-se um teste de abrasão segundo a norma EN388:2005. Comparando as amostras de referência (sem tratamento de Dynasytan[®]) e as amostras tratadas com Dynasytan[®], obtiveram-se os mesmos níveis de abrasão, nível 2 nos provetes em contacto com a água e nível 4 nos provetes em contacto com o óleo. No entanto, o aumento do número de ciclos conseguido em contacto com o óleo na amostra tratada com Dynasytan[®] (> 20000 ciclos) em relação à de referência (13000 < ciclos < 14000) é ainda significativo. Quanto às características de repelência das amostras com Dynasytan[®], nota-se que mantiveram repelência ao longo do processo abrasivo. No entanto, a repelência a óleos não apresenta o mesmo comportamento, uma vez que as propriedades de repelência se perdem após 100 ciclos.

Conclui-se com este trabalho de dissertação, que o Dynasytan[®] torna os têxteis (*liners*) hidro- e oleofóbicos. Este tratamento de repelência resulta também nas luvas revestidas com polímero, o que traz uma grande vantagem para a Ansell, uma vez que a maior parte das luvas comercializadas possuem revestimentos poliméricos. Para além disso, uma vez que se conclui que a introdução da solução aquosa de Dynasytan[®] será preferencialmente após o tanque de *leaching* (antes da vulcanização) a sua implementação nas diversas linhas de produção é simples, por se tratar apenas da introdução de um tanque na linha de produção. Este tratamento de repelência pode, assim, ser usado nas diversas referências (mais de 100) de luvas produzidas na Ansell Portugal. Para além disso, o Dynasytan[®] poderá substituir o fluoropolímero Ruco-guard[®], que é atualmente usado na Ansell, em alguns produtos, na lavandaria. O Ruco-guard[®] tem como principais desvantagens ser usado após a linha de produção e causa entupimento dos tubos de canalização. Também não pode ser usado em artigos com sal (muitos artigos da Ansell passam por sal para melhorar o *grip*, entre os quais as luvas que serviram de referência para a presente dissertação). Adicionalmente, como o Ruco-guard[®] é introduzido só em alguns produtos, pode haver um esquecimento na sua

colocação na máquina de lavar por parte do operador. Mais importante ainda, uma vez que não passa na vulcanização, não reticula e não tem a eficácia de repelência demonstrada pelo Dynasytan[®].

Conclui-se assim que o Dynasytan[®] traz grandes vantagens como tratamento de repelência a água e óleos para a Ansell, uma vez que é de fácil introdução no seu processo de produção e permite uma melhoria dos seus produtos, mas principalmente para o cliente, que consegue assim, ter luvas de proteção com tratamento *self-cleaning* e *easy-to-clean*.

As perspetivas futuras deste projeto seriam atingir o *stage 5*, de lançamento do produto no mercado. Neste momento ainda se está no *stage 2*, validação do conceito. O próximo passo seria entrar no *stage 3*, desenvolvimento do produto em linha piloto, seguindo-se o *stage 4* com testes de validação antes do lançamento do produto (*stage 5*). Dever-se-ia também estudar qual o custo de produção da luva, para saber qual o custo adicional que esta iria ter no mercado, face à luva sem tratamentos de repelência. Seria também necessário fazer novos estudos de mercado para ver qual o valor real deste produto para o cliente, se este é ou não uma mais-valia para o cliente, o que poderia ser conseguido enviando as novas luvas para os clientes, para ver a sua recetividade neste novo produto e saber quanto é que estarão dispostos a pagar por esta mais-valia.

BIBLIOGRAFIA

- Audenaert, F., Lens, H., Rolly D., Vander Elst, P., (1999) “Fluorochemical textile repellents—synthesis and applications: a 3M perspective”, *The Journal of the Textile Institute*, 90:3, 76-94.
- Aulin, C., Yun, S. H., (2009) “Design of highly oleophobic cellulose surfaces from structured silicon templates”, *Applied Materials & Interfaces*, 1:11, 2443–2452.
- Benedix, R., (2005) “Application of titanium dioxide photocatalysis to create *self-cleaning* building materials”, *Lacer*, 5:157-168.
- Brewer, S., Willis, C., (2008) “Structure and oil repellency textiles with liquid repellency to hexane”, *Applied Surface Science*, 254, 6450–6454.
- Brinker, C., Scherer, G., (1990) *Sol-gel science - the physics and chemistry of sol-gel processing*, 1ª edição, Academic Press, pp. 357-405.
- Cavalli, A., Bøggild, P., e Okkels, F., (2012) “Parametric optimization of inverse trapezoid oleophobic surfaces”, *Langmuir*, 28, 17545–17551.
- Ceria, A., Hauser, P.J., (2010) “Atmospheric plasma treatment to improve durability of a water and oil repellent finishing for acrylic fabrics”, *Surface & Coatings Technology*, 204, 1535–1541.
- Choi, W., Tuteja, A., Chhatre, S., Mabry, J. M., Cohen, R. E., (2009) “Fabrics with tunable oleophobicity”, *Advanced Materials*, 21, 190-5.
- Dantas, J. e Moreira, A.C., (2011) *O processo de inovação*, Lidel - edições técnicas.
- Darmanin, T., Guittard, F., (2013) “Superoleophobic polymers with metal ion affinity toward materials with both oleophobic and hydrophilic properties”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 408, 101–106.
- Fabri, P., Messori, M., Pilati F., Taurino, R., Tonelli, C., Toselli, M., (2007) “Hydrophobic and oleophobic coatings based on perfluoropolyether/silica hybrids by the sol-gel method”, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 26:3, 182–190.
- Ferrero, F., Periolatto, M., (2013) “Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol-gel”, *Applied Surface Science*, 275, 201–207.
- Gao, Y., Huang, Y., Feng, S., Gu, G., Qing, F., (2010) “Novel superhydrophobic and highly oleophobic PFPE-modified silica nanocomposite”, *Journal of Materials Science*, 45, 460–466.
- Giessmann, A., (2012) *Coating substrates and textiles - a practical guide to coating and laminating technologies*, Springer.

- Gorjanc, M., Bukoset, V., Gorenek, M., Vesel, Alenka., (2010) “The influence of water vapor plasma treatment on specific properties of bleached and mercerized cotton fabric”, *Textile Research Journal*, 80, 557.
- Guglielmi, M., Kickelbick, G., Martucci, A., (2014) *Sol-gel nanocomposites*, Springer.
- Ha, J., Park, I., Lee, S., (2005) “Hydrophobicity and Sliding Behavior of Liquid Droplets on the Fluorinated Latex Films”, *Macromolecules*, 38, 736-744.
- Hayn, R.A., Owens, J. R., Boyer, S. A., McDonald, R. S., Lee, H. J., (2011) “Preparation of highly hydrophobic and oleophobic textile surfaces using microwave-promoted silane coupling”, *Journal of Materials Science*, 46, 2503–2509.
- Hoefnagels, H. F., Wu, D., With, G., Ming, W., (2007) “Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles”, *Langmuir*, 23:13158-13163.
- Hozumi, A., Takai, O., (1996) “Effect of hydrolysis groups in fluoro-alkyl silanes on water repellency of transparent two-layer hard-coatings”, *Applied Surface Science*, 103:431-441.
- Huang, C., Pan, C., Tsai, C., Tseng I., (2013) “Fabrication of oleophobic fluorocarbon film by 13.56 MHz CH₂F₂/Ar plasma chemical vapor deposition”, *Surface & Coatings Technology*, 231, 47–52.
- Kaplan, S.L., Rose, P.W., (2006) *Coatings technology handbook*, third Edition, by Taylor & Francis Group, LLC.
- Karthick B., Maheshwari R., (2008) “Lotus-inspired nanotechnology applications”, *Resonance*, 13, 1141-1145.
- Kessman, A.J., Cairns, D.R., (2011) “Template-assisted encapsulation of fluorinated silanes in silica films for sustained hydrophobic–oleophobic functionality”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, 785–792.
- Klein, L.C., (2006) *Coatings technology handbook*, Third Edition, by Taylor & Francis Group, LLC.
- Kumar, D., Wu, X., Fu, Q., Ho, J.W.C., Kanhere, P.D.L., Chen, Li, Z., (2015) “Development of durable *self-cleaning* coatings using organic-inorganic hybrid sol-gel method”, *Applied Surface Science*.
- Lakshmi, R.V., Bharathidasan, T., Bera, P., Basu, B. J., (2012) “Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol–gel nanocomposite coating”, *Surface & Coatings Technology*, 206, 3888–3894.
- Lakshmi, R.V., Bera, C., Anandam, C., (2014) “Effect of the size of silica nanoparticles on wettability and surface chemistry of sol-gel superhydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings”, *Applied Surface Science*.


- Lee, H. J., Owens, JR., (2010) “Design of superhydrophobic ultraoleophobic NyCo”, *Journal of Materials Science*, 45, 3247-53.
- Lee, H. J., (2011) *Functional textiles for improved performance, protection and health*, Edited by N. Pan and G. Sun, Published by Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, Woodhead Publishing Limited.
- Lee, H., Willis, C., Stone, C., (2011) “Modeling and preparation of a super-oleophobic non-woven fabric”, *Journal of Materials Science*, 46, 3907–3913.
- Lee, H. J, Owens, JR., (2011) “Motion of liquid droplets on a superhydrophobic oleophobic surface”, *Journal of Materials Science*, 46:69-76.
- Leng, B.X., Shao, Z., With, G., Ming, W., (2009) “Superoleophobic cotton textiles”, *Langmuir*, 25, 2456-60.
- Li, XM. (2007) “What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces”, *Chemical Society Reviews*, 36, 350-68.
- Liu, K., Tian, Y., Jiang, L., (2012) “Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application”, *Progress in Materials Science*.
- Mabry, J.M., Viji, A., Lacono, S. T., Viers, B. D., (2008) “Fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxanes (F-POSS)”, *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 4137–4140.
- Mahltig, B., Böttcher, H., (2003) “Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27, 43–52.
- Mahltig, B., Haufe, H., Bottcher, H., (2005) “Functionalisation of textiles by inorganic sol-gel coatings”, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 4385–4398.
- Mahltig, B., (2011) “Hydrophobic sol-gel-based coating agent for textiles: improvement by solvothermal treatment”, *The Journal of the Textile Institute*, 102:5, 455–459.
- Mahltig, B., (2015) “Hydrophobic and oleophobic finishes for textiles, improving comfort, performance and protection”, *Functional Finishes for Textiles*, 387–428.
- Morent, R. and Geyter, N., (2011) *Functional textiles for improved performance, protection and health*, Edited by N. Pan and G. Sun, Published by Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute.
- Mülazim, Y., Çakmakçı, E., Kahraman, M. V., (2012) “Properties of thiol-ene photocurable highly hydrophobic and oleophobic nanocomposite coatings on ABS and HIPS substrates”, *Advances in Polymer Technology*, 1–11.
- Nishizawa, S., Shiratori, S., (2012) “Water-based preparation of highly oleophobic thin films through aggregation of nanoparticles using layer-by-layer treatment”, *Applied Surface Science*, 263, 8–13.

- Parkin, I.P., Palgrave, R. G., (2005) “*Self-cleaning coatings*”, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 1689–1695.
- Periolatto, M., Ferrero, F., (2015) “Cotton and polyester surface modification by methacrylic silane and fluorinated alkoxy silane via sol–gel and UV-curing coupled process”, *Surface & Coatings Technology*, 271, 165-173.
- Payam, A., Abidi N., (2013) “Imparting super hydro/oleophobic properties to cotton fabric by means of molecular and nanoparticles vapor deposition methods”, *Applied Surface Science*, 287,223– 231.
- Persin, Z., Vesel, A., Kleinscheck, K. S., Mozetic, M., (2012) “Characterisation of surface properties of chemical and plasma treated regenerated cellulose fabric”, *Textile Research Journal*, 82, 2078–2089.
- Schottner, G., (2001) “Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials”, *Chemistry of Materials*, 13, 3422-3435.
- Shishoo, R., (2007) *Plasma Technologies for Textiles*, Cambridge Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute.
- Simoncic, B., Tomsic, B., Orel, B., Jerman, I., (2010) “Sol-gel technology for chemical modification of textiles”, *Surface modification systems for creating stimuli responsiveness of textiles*, capítulo 3, 17-34.
- Simoncic, B., (2012) “Multifunctional water and oil repellent and antimicrobial properties of finished cotton: influence of sol–gel finishing procedure”, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 61,340–354.
- Stangar, U. L.. (2005) “Silicotungstic acid/organically modified silane proton-conducting membranes”, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9,106–113.
- Sung, G. (2013) “Polynorbornene/fluorosilica hybrids for hydrophobic and oleophobic coatings”, *Polymer Bulletin*, 70, 619–630.
- Tang, W., Huang, Y., Meng, W., Qing F.L., (2010) “Synthesis of fluorinated hyperbranched polymers capable as highly hydrophobic and oleophobic coating materials”, *European Polymer Journal*, 46,506–518.
- Tomsic, B., (2008) “Sol–gel coating of cellulose fibres with antimicrobial and repellent properties”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 47, 44–57.
- Tuteja A, Chol, W., Mabry, J. M., McKinley, G. H., Cohen, R. E., (2008) “Robust omniphobic surfaces”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105:18200-5.

- Vasiljevic, J., Gorjanc, M., Tomsic, B., Orel, B., Jerman, I., Mozetic, M., Vesel, A., Simoncic, B., (2012) “The surface modification of cellulose fibres to create superhydrophobic, oleophobic and *self-cleaning* properties”, *Cellulose*, Springer.
- Vedeneeva, I., Galbraikh, I. S., Redina, L. V., Sletkina, L. S., Movehan, T. G., (2005) “Effect of the composite of polyfluoroalkyl acrylate latex composites on the wettability of modified fibre materials”, *Fibre Chemistry*, 37:4.
- Vilcnik, C., Jerman, I., Vuk, A. S., Kozelj, M., Orel, B., Tomsic, B., Simoneie, B., (2009) “Structural Properties and Antibacterial Effects of Hydrophobic and Oleophobic Sol-Gel Coatings for Cotton Fabrics”, *Langmuir*, 25:10, 5869–5880.
- Vince, J., Orel, B., Vilenik, A., Fir, M., Vuk, A. S., Jovanovski, V., Simoneie, B., (2006) “Structural and water-repellent properties of a urea/poly(dimethylsiloxane) sol-gel hybrid and its bonding to cotton fabric”, *Langmuir*, 22, 6489-6497.
- Yasuda, H. K., (1984) “Plasma polymerization and plasma treatment”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 29.
- Yeh, J.T., (2007) “Preparation and application of fluorocarbon polymer/SiO₂ hybrid materials, Part 2: water and oil repellent processing for cotton fabrics by sol-gel method”, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3019–3024.
- Yu, M., Gu, G., Meng, W.D., Qing, F.L., (2007) “Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent”, *Applied Surface Science*, 253, 3669–367.
- Wei, Q., (2009) *Surface modification of textiles*, Woodhead Publishing in Textiles, Number 97.
- Xue, C.H., (2011) *Functional textiles for improved performance, protection and health*, Edited by N. Pan and G. Sun, Published by woodhead publishing limited in association with The Textile Institute, Woodhead Publishing Limited.

ANEXOS

ANEXO A - FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA DO DYNASYLAN® F 8815 (MSDS)

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)			
Dynasytan® F 8815			
Núm. de material		Versão	5,6 / PT
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015
		Página	1 / 10

1. Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa

1.1. Identificador do produto

Marca Dynasytan® F 8815

1.2. Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Usos identificados relevantes para utilização industrial
 Função Agente de hidrofobização e lipofobização
 Modificador de superfície (tensoactivo)

1.3. Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Companhia Evonik Industries AG
 Inorganic Materials
 Produktsicherheit IM-PT-PS
 Postfach 1345
 D-63403 Hanau

Telefone +49 (0)6181 59-4787
 Telefax +49 (0)6181 59-4205
 Email endereço sds-im@evonik.com

1.4. Número de telefone de emergência

Informação de caso de emergência +49 (0)7623-919191 (internacional)

2. Identificação dos perigos

2.1. Classificação da substância ou mistura

Classificação de acordo com o regulamento (CE) no. 1272/2008 [CLP].

De acordo com o Regulamento (CE) no. 1272/2008 nenhuma mistura perigosa.

Classificação de acordo com a Directiva 67/548/CE ou a Directiva 1999/45/CE

Substância ou preparação não perigosa de acordo com as directivas da CE - 67/548/CEE ou 1999/45/CE.

2.2. Elementos do rótulo

Identificação conforme a (CE) 1272/2008

Base legal De acordo com o regulamento EU-CLP (1272/2008) identificação não obrigatória.

2.3. Outros perigos

Uma avaliação PBT/vPvB não está disponível, pois uma avaliação de segurança química não é necessária / não foi efectuada.

3. Composição/informação sobre os componentes


Natureza química
 preparação aquosa
 Sistema de silano organofuncional

3.1. Substâncias

-

3.2. Misturas

Figura 55 – Ficha de dados de segurança do Dynasytan® F 8815 (MSDS)

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)				
Dynasylan® F 8815				
Núm. de material		Versão	5.6 / PT	
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014	
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015	
		Página	2 / 10	

Informação sobre os componentes / Componentes perigosos de acordo com o regulamento EU-CLP (CE) no. 1272/2008

• Metanol < 0,5%			
Nº CAS	67-56-1	Nº CE	200-659-6
Líquidos inflamáveis		No. REACH	01-211943307-44
Toxicidade aguda (oral)		Categoria 2	H225
Toxicidade aguda (cutânea)		Categoria 3	H301
Toxicidade aguda (inalatória)		Categoria 3	H311
Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única		Categoria 3	H331
		Categoria 1	H370

Informação sobre os componentes / Componentes perigosos de acordo com a Directiva 67/548/CE ou a Directiva 1999/45/CE

• Metanol < 0,5%			
Nº CAS	67-56-1	Nº CE	200-659-6
		No. REACH	01-211943307-44
	F; R11		
	T; R23/24/25, R39/23/24/25		

Outras informações

Os polímeros são exceptuados do registo no REACH.
Os monómeros desse polímero são registados de acordo com o regulamento da CE de nr. 1907/2006 (REACH).

Textos das frases H, ver no Capítulo 16
Textos dos conjuntos de risco, vide o capítulo 16

4. Primeiros socorros

4.1. Descrição das medidas de primeiros socorros

Inalação

Na formação de aerossóis ou névoas:
Eventualmente zelar por uma ventilação de ar fresco.

Contacto com a pele

Lavar abundantemente em água e sabão.

Contacto com os olhos

Em caso de fissura aberta da pálpebra, lavar bem profundamente com muita água.
No caso de queixas permanentes: Apresentar o oftalmologista.

Ingestão

Lavar bem a boca com água.
Após ingestão de grandes quantidades de substância / No caso de queixas apelar para a ajuda médica.

4.2. Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados

Sintomas

nenhum dado conhecido

Perigos

nenhum dado conhecido

4.3. Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos e especiais necessários

Após ingestão de grandes quantidades de substância:
administração de carvão activo.
Aceleração da passagem estômago-intestinal

5. Medidas de combate a incêndios

5.1. Meios de extinção

Meios adequados de extinção: Jacto de água borrifada, espuma, CO2, pó seco.

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)			
Dynasylan® F 8815			
Núm. de material		Versão	5.6 / PT
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015
		Página	3 / 10



- 5.2. Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura**
 Procedimento standard para incêndios com produtos químicos.
- 5.3. Recomendações para o pessoal de combate a incêndios**
 A água destinada à extinção não deve penetrar na canalização, no sub-solo ou nas águas subterrâneas. Prestar atenção para que haja dispositivos suficientes de retenção da água de extinção de fogo. Resíduos de combustão e água de combate a fogo contaminada devem ser dispostos de acordo com as normas da autoridade responsável local.
 Em caso de incêndio: utilizar um aparelho respiratório autónomo

6. Medidas a tomar em caso de fugas acidentais

- 6.1. Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência**
 Usar equipamento de protecção individual.
- 6.2. Precauções a nível ambiental**
 Não deixar que atinga águas de esgoto nível da terra águas subterrâneas água subterrânea canalização.
- 6.3. Métodos e materiais de confinamento e limpeza**
 Impregnar com material absorvente inerte (por exemplo: areia, diatomite, aglutinante ácido, aglutinante universal, serradura).
 Recolher em recipientes hermeticamente fechados, devidamente identificados.
 Eliminar segundo as prescrições.
 Material de ligação adequado: areia (para retenção), absorvente universal
- 6.4. Remissão para outras secções**
 Usar equipamento de protecção pessoal; ver o capítulo 8.
 Considerações relativas à eliminação; ver o capítulo 13.

7. Manuseamento e armazenagem

- 7.1. Precauções para um manuseamento seguro**
 Não aspirar a névoa de pulverização / os aerossóis.
 Evitar o contacto com a pele e os olhos.
- 7.2. Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades**
Orientação para prevenção de Fogo e Explosão
 Tomar as medidas de precaução adequadas a fim de evitar a acumulação de cargas estáticas, manter afastado(a) de fontes de inflamação.
Armazenagem
 Guardar o recipiente hermeticamente fechado em lugar seco e bem ventilado.
Outras informações
 Conservar o recipiente original bem fechado.
 Proteger do gelo.
- 7.3. Utilizações finais e específicas**
 Nenhuma outra informação disponível.
 Usos; ver a secção 1.


8. Controlo da exposição/protecção individual

8.1. Parâmetros de controlo

• Metanol			
Nº CAS	67-56-1	Nº CE	200-659-6
Parâmetros de controlo	200 ppm 260 mg/m3 Indicativos		Média ponderada de tempo (MPT):(EU ELV)
Parâmetros de controlo			Designação da pele:(EU ELV)
	Pode ser absorvido pela pele.		

EU-QH9(R11011) / 120220150844

Figura 55 - Continuação

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)			
Dynasylan® F 8815			
Núm. de material		Versão	5,6 / PT
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015
		Página	4 / 10
			
Parâmetros de controlo	200 ppm 260 mg/m ³	Média ponderada de tempo (MPT):(PT OEL)	
Parâmetros de controlo	200 ppm	Média ponderada de tempo (MPT):(PT VLE)	
Parâmetros de controlo	250 ppm	Valor limite de curta exposição (STEL):(PT VLE)	
Parâmetros de controlo	Pode ser absorvido pela pele.	Designação da pele:(PT VLE)	
Parâmetros de controlo	Pode ser absorvido pela pele.	Designação da pele:(PT OEL)	
• Etanol			
Nº CAS	64-17-5	Nº CE	200-578-6
Parâmetros de controlo	1000 ppm	Média ponderada de tempo (MPT):(PT VLE)	

8.2. Controlo da exposição

Medidas de planeamento

Quando se formem vapores/aerossóis, deve-se providenciar um bom arejamento.

Protecção individual

Protecção respiratória

No caso da ocorrência de poeiras/vapores/aerossóis (p. ex., durante aplicações de pulverização) ou no caso de ultrapassagem dos valores-limite (p. ex. AGW): utilizar dispositivo de protecção respiratória com filtro adequado (utilizar filtro combinado, tipo de filtro ABEK-P2 ou ABEK-P3) ou dispositivo de protecção respiratória independente do ar ambiental.

Utilizar unicamente o equipamento respiratório de protecção com símbolo CE incluindo quatro números digitais de prova.

A classe de filtro para o respirador deve ser conveniente para o máximo esperado de concentração contaminante (gás/vapor/aerossol/partículas) isso pode surgir durante a manipulação do produto. Se esta concentração é excedida, um aparelho autónomo de respiração deve ser usado.

Observar o tempo de limite do tempo de utilização da protecção das vias respiratórias.

Protecção das mãos

Material de luvas por exemplo, borracha butílica

Espessura do material 0,5 mm

Pausa através do tempo >= 480 min

Material de luvas por exemplo, Borracha fluorada (Viton)

Espessura do material 0,4 mm

Pausa através do tempo >= 480 min

As luvas de protecção devem ser seleccionadas de maneira específica ao trabalho.

A adequação específica ao trabalho deverá ser esclarecida com os fabricantes de luvas de protecção.

As informações baseiam-se em testes próprios, informações bibliográficas e informações de fabricantes de luvas ou foram derivadas por analogia com materiais similares.

Observar que a duração de uso diária de uma luva de protecção contra produtos químicos, na prática, devido a muitos factores de influência (p. ex. temperatura, sobrecarga mecânica do material da luva) é nitidamente mais curta do que o tempo de permeação determinados de acordo com a EN 374 pode ser.

Protecção dos olhos


óculos de segurança

Medidas de higiene

Não comer, beber ou fumar durante a utilização. Lavar as mãos e/ou o rosto antes das pausas e antes do fim do trabalho.

Retirar as roupas sujas ou embebidas.

Lavar vestimentas sujas antes de reutilizar.

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)			
Dynasylan® F 8815			
Núm. de material		Versão	5.6 / PT
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015
		Página	5 / 10

Medidas de protecção

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança.
 Se se ultrapassarem os valores-limite relativos aos locais de trabalho e/ou no caso de libertação de maiores quantidades (fugas, derrames, pó), dever-se-á utilizar os equipamentos de protecção respiratória indicados.
 Se houver uma possibilidade de contacto com a pele / olhos, dever-se-á utilizar as luvas / óculos / fatos de protecção indicados.
 Evitar o contacto com a pele e os olhos.

9. Propriedades físicas e químicas

9.1. Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

Aparência

Estado físico	líquido
Cor	amarelado laranja ligeiramente turvo
Estado de agregação	líquido
Odor	quase inodoro
Limite olfático	não determinado
pH	ca. 4 (1000 g/l) (20 °C)
Temperatura de fusão/intervalo	-1 °C Método: ISO 3841

Temperatura de ebulição/intervalo	97 °C (1013 hPa) Método: ASTM D-1120
-----------------------------------	---

Ponto de inflamação	> 95 °C Método: DIN EN ISO 2719 (Pensky-Martens, Closed Cup)
---------------------	---

Velocidade de evaporação não determinado

Limites de explosão, inferior não determinado

Limite de explosão, superior não determinado

Pressão de vapor	23,4 hPa (20 °C) água
------------------	--------------------------

Densidade	ca. 1,058 g/cm ³ (20 °C) Método: DIN 51757
-----------	--

Hidrossolubilidade miscível

Coefficiente de eparição (n-octanol/água) não determinado

Decomposição térmica não determinado

Viscosidade, dinâmico	ca. 1,6 mPa.s (20 °C)
-----------------------	-----------------------

9.2. Outras informações

Tensão superficial	30,4 mN/m (20 °C) Método: OECD 115
--------------------	---------------------------------------

Temperatura de ignição não determinado

EU-GHS(R11/011) / 1202.2015.0844

Figura 55 - Continuação

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)			
Dynasylan® F 8815			
Núm. de material		Versão	5,6 / PT
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015
		Página	6 / 10



10. Estabilidade e reactividade

10.1. Reactividade

Nenhuma reacção perigosa nas condições normais de utilização.

10.2. Estabilidade química

Estável sob as condições recomendadas de armazenamento.

10.3. Possibilidade de reacções perigosas

Possibilidade de reacções perigosas Desconhecem-se reacções perigosas.

10.4. Condições a evitar

Os vapores podem, em contacto com o ar, formar misturas explosivas.

10.5. Materiais incompatíveis

nenhum dado conhecido

10.6. Produtos de decomposição perigosos

nenhum dado conhecido


11. Informação toxicológica

11.1. Informações sobre os efeitos toxicológicos

Toxicidade aguda por via oral	DL50 ratazana: > 2000 mg/kg Método: OECD 423
Toxicidade inalativa aguda	CL50 ratazana: > 5,5 mg/l / 4 h / Aerosol Método: OECD TG 403
Toxicidade aguda por via dérmica	Não há dados disponíveis
Efeitos irritantes sobre a pele	coelho não irritante Método: OECD TG 404
Irritação ocular	coelho ligeiramente irritante Método: OECD TG 405
Sensibilização	(Ensaio Magnusson-Kligman) porquinho da índia: não sensibilizante Método: OECD TG 406
Toxicidade em dosagem repetitiva	inalável ratazana Duração do ensai: 90 d Nenhuma classificação importante de efeitos toxicológicos
Avaliação STOT-exposição única	Avaliação: A substância ou mistura não é classificada como um veneno de órgão alvo específico, sobrecarga única.
Avaliação STOT-exposição repetida	Avaliação: A substância ou mistura não é classificada como um veneno de órgão alvo específico, sobrecarga repetida.
Risco de toxicidade de aspiração	nenhuma indicação sobre toxicidade de aspiração
Toxicidade genética in vitro	Teste de Ames Salmonella typhimurium nenhuma indicação de acção mutagénica Método: OECD TG 471
Cancerogenicidade	Nenhuma indicação de acção cancerígena.

EU-GHS(R11/011)/ 120220150844

Figura 55 - Continuação

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)			
Dynasylan® F 8815			
Núm. de material		Versão	5.6 / PT
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015
		Página	7 / 10

Toxicidade na reprodução Não há dados disponíveis

12. Informação ecológica

12.1. Toxicidade

Toxicidade em peixes CL50 Brachydanio rerio: > 1000 mg/l / 96 h
 Método: OECD TG 203

CL0 Brachydanio rerio: >= 1000 mg/l / 96 h
 Método: OECD TG 203

12.2. Persistência e degradabilidade

Biodegradabilidade Duração da exposição: 28 d
 Resultado: 62 % Rápidamente biodegradável.
 Método: (CO₂; ensaio Sturm modif. / OCDE 301 B)

12.3. Potencial de bioacumulação

Bioacumulação reduzido

12.4. Mobilidade no solo

Mobilidade Absorção no solo: reduzido.

12.5. Resultados da avaliação PBT e mPmB

Uma avaliação PBT/vPvB não está disponível, pois uma avaliação de segurança química não é necessária / não foi efectuada.

12.6. Outros efeitos adversos

Outras informações Os dados existentes não levam a uma marcação ambiental.

13. Considerações relativas à eliminação

13.1. Métodos de tratamento de resíduos

Produto

Em conformidade com as normas locais, por exemplo encaminhar para uma estação adequada de incineração de resíduos, para eliminação.

Embalagens não limpas.

Embalagens usadas que não podem ser utilizadas outra vez depois de terem sido limpas correspondentemente deverão ser recicladas ou eliminadas, observando as disposições de eliminação de resíduos.

Uma eliminação não correta ou uma reutilização desses recipientes constitui um ato ilegal e poderá ser perigosa.

Outros países: observar as normas nacionais.

Número de eliminação de resíduos

Para este produto não poderá ser fixada nenhuma senha numérica de dejectos segundo o índice europeu de dejectos pois, primeiramente, a finalidade permite uma classificação através do consumidor.

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)			
Dynasylan® F 8815			
Núm. de material		Versão	5.6 / PT
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015
		Página	8 / 10



A senha numérica de dejectos deve ser determinada segundo o índice europeu de dejectos (decisão da UE sobre o índice de dejectos 2000/532/CE) em consulta com as empresas de descarte / os fabricantes / os serviços públicos.

14. Informações relativas ao transporte

Produto não perigoso segundo o regulamento de transporte.

14.1. Número ONU:	--
14.2. Designação oficial de transporte da ONU:	--
14.3. Classes de perigo para efeitos de transporte:	--
14.4. Grupo de embalagem:	--
14.5. Perigos para o ambiente:	--
14.6. Precauções especiais para o utilizador:	Não

15. Informação sobre regulamentação

15.1. Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente

Legislação nacional

15.2. Avaliação da segurança química

Avaliação da segurança química	Para este produto não é necessária nenhuma avaliação de segurança do material.
--------------------------------	--

16. Outras informações

Textos das cláusulas R

• Metanol

R11	Facilmente inflamável.
R23/24/25	Tóxico por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.
R39/23/24/25	Tóxico: perigo de efeitos irreversíveis muito graves por inalação, em contacto com a pele e por ingestão.


Textos das frases H

• Metanol

H225	Líquido e vapor facilmente inflamáveis.
H301	Tóxico por ingestão.
H311	Tóxico em contacto com a pele.
H331	Tóxico por inalação.
H370	Afecta os órgãos.

Informação complementar

As modificações feitas desde a última versão serão sublinhadas na margem. Esta versão substitui todas as versões anteriores.

FOLHA DE DADOS DE SEGURANÇA (EC 1907/2006)			
Dynasylan® F 8815			
Núm. de material		Versão	5.6 / PT
Especificação	116785	Data de revisão	29.08.2014
VA-Nr		Data de impressão	2/12/2015
		Página	9 / 10

Esta informação e todos os dados técnicos adicionais estão baseados em nosso conhecimento e experiência atuais. Entretanto, isto não gera obrigações ou quaisquer outras responsabilidades legais de nossa parte, incluindo qualquer referência à existência de direitos de propriedade intelectual de terceiros, especialmente, direitos de patente. Em particular, nenhuma garantia, explícita ou implícita, ou garantia de propriedade de produto, no sentido jurídico, é expressa ou implícita. Nos reservamos o direito de fazer quaisquer alterações conforme o progresso tecnológico ou futuros desenvolvimentos. O Cliente não está dispensado de suas obrigações de conduzir inspeção cuidadosa e testes quando da chegada dos bens. O desempenho do produto descrito aqui deve ser verificado por testes, que devem ser somente realizados por técnicos qualificados sob total responsabilidade do Cliente. Referência a nomes comerciais usados por outras empresas não é uma recomendação, e não significa que produtos similares não podem ser usados.

Legenda

ADR	Acordo europeu sobre o transporte internacional de mercadorias perigosas por estrada
ADN	Acordo Europeu sobre o transporte de mercadorias perigosas sobre vias fluviais
ASTM	Sociedade Americana para Teste de Materiais
ATP	Adaptação ao progresso técnico
BCF	Factor de bioconcentração
BetrSichV	Decreto sobre a segurança industrial
c.c.	recipiente fechado
CAS	Sociedade para a concessão dos números CAS
CESIO	Comité Europeu para tensioactivos orgânicos e os seus produtos intermediários
ChemG	Lei sobre produtos químicos (Alemanha)
CMR	cancerígeno-mutagénico-tóxico reprodutivo
DIN	Instituto Alemão para Normalização, associação registrada
DMEL	Nível de efeito mínimo derivado
DNEL	Nível derivado de exposição sem efeitos
EINECS	Inventário Europeu de Produtos Químicos
EC50	Concentração média efectiva
GefStoffV	Portaria sobre substâncias perigosas
GGVSEB	Portaria sobre substâncias perigosas rodovias, vas férreas e navegação fluvial
GGVSee	Portaria sobre substâncias perigosas mar
GLP	Boa prática de laboratório
GMO	Organismo Modificado Geneticamente
IATA	Associação internacional de transporte aéreo
ICAO	Organização internacional de aviação aérea civil
IMDG	Código Marítimo Internacional para o transporte de mercadorias perigosas
ISO	Organização Internacional para Normalização
LOAEL	Menor dose de um material químico administrado na qual foram ainda observados danos em experiências com animais.
LOEL	Menor dose de um material químico administrado na qual foram ainda observados efeitos em experiências com animais.
NOAEL	Maior dose de um material que também no caso de absorção contínua não deixa nenhum dano identificável e mensurável.
NOEC	Concentração sem efeito observável
NOEL	Dose sem efeito observável
o. c.	recipiente aberto
OECD	Organização para a Cooperação e o Desenvolvimento Económico
OEL	Valores-limite no ar no local de trabalho
PBT	Persistente, bioacumulativo, tóxico
PEC	Concentração ambiental prevista
PNEC	Concentração prevista no respectivo meio ambiental, na qual não ocorre mais nenhum efeito ambiental danoso.
REACH	Registo REACH
RID	Regulamento relativo ao transporte internacional de mercadorias perigosas por via férrea
STOT	Órgão alvo específico - Toxicidade
SVHC	Material de especial preocupação
TA	Manual técnico
TPR	Terceiros como representantes (art. 4)
TRGS	Normas técnicas para materiais perigosos
VCI	Associação da indústria química (e. V.= associação registrada)
vPvB	Muito persistente, muito bioacumulável
VOC	Substâncias orgânicas voláteis
VvVwS	Instrução administrativa para a classificação de materiais poluentes das águas
WGK	Classe de contaminação da água
WHO	Organização Mundial da Saúde

ANEXO B - FICHA DE DADOS TÉCNICOS DO DYNASYLAN® F 8815 (TDS)



Product information

Dynasytan® F 8815

Modified fluoroalkyl siloxane, water borne

Technical data

Properties and test methods	Value	Unit	Method
Density (20 °C)	1.058	g/cm3	DIN 51757
Viscosity (20 °C)	1.6 / 1.5	mPa.s / cSt	-
Flash point	> 90	°C	EN 22719
Boiling point (1.013 hPa)	97	°C	ASTM D - 1120

Registrations

Dynasytan® F 8815

EINECS/ELINCS (EU):	Yes
AICS (Australia):	No
DSL/NDL (Canada):	No
PICCS (Philippines):	No
TSCA (USA):	Yes (Spraying is prohibited)
IECS (P.R. China):	Yes
ENCS (Japan):	No
ECL (South Korea):	Yes

Dynasytan® F 8815 is a fluoroalkylfunctional water-borne oligosiloxane which acts as a surface modification agent on oxidic, carboxy- and hydroxyfunctional substrates for example ceramic, natural fibers like cotton or leather.

Dynasytan® F 8815 is a yellowish, slightly turbid liquid. The product can be mixed with water to any desired concentration.

Safety and handling

Before considering the use of **Dynasytan®** products please read its Material Safety Data sheet (MSDS) thoroughly for safety and toxicological data as well as for information on proper transportation, storage and use. The Material Safety Data Sheet is available after registration on our website www.dynasytan.com or upon request from your local representative, customer service or from Evonik Industries AG, Product Safety Department, E-MAIL sds-im@evonik.com.

Packaging and storage

Dynasytan® F 8815 is supplied in 25 or 200 kg drums. In the original closed container, the guaranteed shelf life of **Dynasytan® F 8815** is 1 year. **Dynasytan® F 8815** should be protected from freezing and temperatures above 40 °C.

Figura 56 - Ficha de dados técnicos do Dynasytan® F 8815 (TDS)

Properties and application	Reactivity
<p>Dynasylan® F 8815 can be used in a great variety of applications.</p> <p><u>Examples:</u></p> <ul style="list-style-type: none">• Additive for sol-gel/ hybrid systems• Modification of paints and varnishes• Hydrophobation of leather• Water- and oil-repellent, easy-to-clean treatment of textiles	<p>Dynasylan® F 8815 is a trifunctional organic compound: The reactive silanol groups can bind chemically to an inorganic substrate. Aminoalkyl-functional substituents provide solubility in water. The fluoroalkyl-functional groups impart an extremely low specific surface energy once the siloxane is homogeneously distributed on the substrate.</p> <p>Similar coatings with good hydro- and oleophobicity can be obtained with commercially available fluorocarbon compounds. A general advantages of Dynasylan® F 8815 is the ability to create a chemical bond to the substrate system. Subsequent horizontal crosslinking then takes place forming 2- and 3-dimensional networks.</p> <p>Thus starting from very low concentrations Dynasylan® F 8815 forms chemically, thermally and mechanically stable coatings.</p>
	<p>Processing</p> <p>Substrate surfaces need to be absolutely clean and degreased before treatment!</p> <p>Dynasylan® F 8815 can be mixed with water in any proportion. Before using the product must be mixed thoroughly to homogenize it. The exact concentration required may slightly vary upon the desired application. A ready-for-use solution can be stored for several days.</p> <p>Textiles such as cotton can be dipped in or sprayed with a 5-15 wt.-% aqueous solution of Dynasylan® F 8815. The dipping time which corresponds to the reaction time should be 0.5-10 minutes.</p> <p>A good hydrophobic effect on leather can be obtained by polishing the Dynasylan® F 8815 on to the material.</p> <p>A thin polysiloxane coating is formed and its specific properties emerge within a few hours at room temperature. The crosslinking process can be accelerated by heating (80-150 °C). Hydro- and oleophobic properties can be determined by measuring the static contact angle.</p>

Figura 56 - Continuação

This information and all technical and other advice are based on Evonik's present knowledge and experience. However, Evonik assumes no liability for such information or advice, including the extent to which such information or advice may relate to third party intellectual property rights. Evonik reserves the right to make any changes to information or advice at any time, without prior or subsequent notice. EVONIK DISCLAIMS ALL REPRESENTATIONS AND WARRANTIES, WHETHER EXPRESS OR IMPLIED, AND SHALL HAVE NO LIABILITY FOR, MERCHANTABILITY OF THE PRODUCT OR ITS FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE (EVEN IF EVONIK IS AWARE OF SUCH PURPOSE), OR OTHERWISE. EVONIK SHALL NOT BE RESPONSIBLE FOR CONSEQUENTIAL, INDIRECT OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING LOSS OF PROFITS) OF ANY KIND. It is the customer's sole responsibility to arrange for inspection and testing of all products by qualified experts. Reference to trade names used by other companies is neither a recommendation nor an endorsement of the corresponding product, and does not imply that similar products could not be used.

Europe/Middle-East/Africa/RoW

Evonik Industries AG

Inorganic Materials
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau-Wolfgang
Germany
PHONE +49 6181 59 13636
FAX +49 6181 59 13737
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik Degussa (SEA) Pte. Ltd.

Inorganic Materials
3 Internatioanl Business Park
#07-18, Nordic European Centre
Singapore 609927
PHONE +65 6809 6830
FAX +65 6809 6630
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik Degussa (SEA) Pte. Ltd.

Inorganic Materials
3 Internatioanl Business Park
#07-18, Nordic European Centre
Singapore 609927
PHONE +65 6809 6830
FAX +65 6809 6630
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik Taiwan Ltd.

Inorganic Materials
Artist Construction Bldg.
9F, No. 133
Min Sheng East Road, Sec 3
Taipei, 105 Taiwan, R.O.C.
Taiwan
PHONE +886 227 17 1242
FAX +886 227 17 2106
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

North America

Evonik Corporation

Inorganic Materials
P.O. Box 677
299 Jefferson Road
Parsippany, NJ 07054-0677
USA
PHONE (TOLL FREE) +1 800 237 67 45
PHONE +1 973 929 8513
FAX +1 973 929 8503
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik Degussa (Shanghai) Co. Ltd.

Inorganic Materials
55, Chungdong Road
Shanghai 201108
P.R. China
PHONE +86 21 6119 1053
FAX +86 21 6119 1075
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik Degussa (Shanghai) Co. Ltd.

Inorganic Materials
55, Chungdong Road
Shanghai 201108
P.R. China
PHONE +86 21 6119 1053
FAX +86 21 6119 1075
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik Japan Co. Ltd

Inorganic Materials
12th Floor Monolith Building
2-3-1, Nishi-Shinjuku-ku
Tokyo 163-0912
Japan
PHONE +81 353 23 7300
FAX +81 353 23 7399
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Latin America

Evonik Brasil Ltda.

Inorganic Materials
Alameda Campinas, 579
01404-000 São Paulo-SP
Brazil
PHONE +55 11 3146 4123
FAX +55 11 3146 4109
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik Korea Ltd.

Inorganic Materials
94, Galsan 1-dong
Bupyeong-gu
Incheon, 403-081
Korea
PHONE +82 32 510 2433
FAX +82 32 505 2510
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik Korea Ltd.

Inorganic Materials
94, Galsan 1-dong
Bupyeong-gu
Incheon, 403-081
Korea
PHONE +82 32 510 2433
FAX +82 32 505 2510
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Asia / Pacific

Evonik India Pvt. Ltd.

Inorganic Materials
Krislon House
Saki Vihar Road, Anderi (E)
Mumbai - 400 072
India
PHONE +91 226 7238 800
FAX +91 226 7238 811
dynasytan@evonik.com
www.dynasytan.com

Evonik. Power to create.



Figura 56 – Continuação

ANEXO C - CÁLCULO DA GRAMAGEM DO *LINER* USADO NOS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Tabela 23 – Cálculo da gramagem do *liner*

Amostra de <i>liner</i>	Massa (g)	Comprimento (m)	Largura (m)*	Área (m ²)	Gramagem (g/m ²)
P1	1,04	0,085	0,054	0,00459	226,6
P2	1,03	0,085	0,054	0,00459	224,4
P3	0,99	0,085	0,054	0,00459	215,7
Gramagem média, g/m²					222,2

*A largura da lâmina é de 0,027 m. No entanto, como o *liner* está dos dois lados da lâmina esta largura é multiplicada por 2, dando 0,054m.



Figura 57 - Amostra P1 usada para o cálculo da gramagem

A área e a gramagem das amostras foram obtidas como se segue:

$$\text{Área (m}^2\text{)} = \text{comprimento} \times \text{largura} \qquad \text{Equação 4}$$

$$\text{Gramagem} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right) = \frac{\text{massa (g)}}{\text{Área (m}^2\text{)}} \qquad \text{Equação 5}$$

**ANEXO D - ESPECIFICAÇÕES DAS AMOSTRAS DO 1º PROCEDIMENTO
EXPERIMENTAL**

Tabela 24 – Especificação das amostras do 1º procedimento experimental

Amostra	Formulação				Condições de secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
1	x				x				x	
2	x				x				x	
3	x				x				x	
4	x				x					x
5	x				x					x
6	x				x					x
7		x			x				x	
8		x			x				x	
9		x			x				x	
10		x			x					x
11		x			x					x
12		x			x					x
13			x		x				x	
14			x		x				x	
15			x		x				x	
16			x		x					x
17			x		x					x
18			x		x					x
19				x	x				x	
20				x	x				x	
21				x	x				x	
22				x	x					x
23				x	x					x
24				x	x					x
25	x					x			x	
26	x					x			x	
27	x					x			x	
28	x					x				x
29	x					x				x
30	x					x				x
31		x				x			x	
32		x				x			x	
33		x				x			x	
34		x				x				x
35		x				x				x
36		x				x				x
37			x			x			x	
38			x			x			x	
39			x			x			x	
40			x			x				x
41			x			x				x
42			x			x				x
43				x		x			x	
44				x		x			x	
45				x		x			x	
46				x		x				x
47				x		x				x
48				x		x				x

Tabela 24 - Continuação

Amostra	Formulação				Condições de secagem				Tempo de secagem	
	A1	A2	B1	B2	S1	S2	S3	S4	T1	T2
49	x						x		x	
50	x						x		x	
51	x						x		x	
52	x						x			x
53	x						x			x
54	x						x			x
55		x					x		x	
56		x					x		x	
57		x					x		x	
58		x					x			x
59		x					x			x
60		x					x			x
61			x				x		x	
62			x				x		x	
63			x				x		x	
64			x				x			x
65			x				x			x
66			x				x			x
67				x			x		x	
68				x			x		x	
69				x			x		x	
70				x			x			x
71				x			x			x
72				x			x			x
73	x							x	x	
74	x							x	x	
75	x							x	x	
76	x							x		x
77	x							x		x
78	x							x		x
79		x						x	x	
80		x						x	x	
81		x						x	x	
82		x						x		x
83		x						x		x
84		x						x		x
85			x					x	x	
86			x					x	x	
87			x					x	x	
88			x					x		x
89			x					x		x
90			x					x		x
91				x				x	x	
92				x				x	x	
93				x				x	x	
94				x				x		x
95				x				x		x
96				x				x		x

ANEXO E - PESOS DAS AMOSTRAS DO 1º PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**Tabela 25** – Peso das amostras do 1º procedimento experimental

Amostra	Peso (g)	Peso após imersão no Dynasylan (g)	Peso de Dynasylan (g)	Peso após secagem (g)
1	11,04	11,72	0,68	11
2	11,07	11,73	0,66	10,96
3	11,10	11,88	0,78	10,99
4	11,23	11,91	0,68	10,97
5	11,36	12,37	1,01	10,87
6	11,43	12,47	1,04	10,99
10	10,77	11,83	1,06	11,23
13	12,14	12,55	0,41	11,95
14	11,89	12,41	0,52	11,67
16	11,92	12,29	0,37	11,75
19	12,84	13,30	0,46	12,73
20	12,68	13,09	0,41	12,06
22	12,90	13,43	0,53	12,78
25	10,36	11,59	1,23	10,91
28	11,22	12,04	0,82	10,03
31	11,01	11,55	0,54	10,74
34	10,88	11,73	0,85	10,86
37	12,36	12,50	0,14	12,26
38	12,33	12,70	0,37	12,25
40	12,38	12,88	0,50	12,26
43	12,24	13,20	0,96	12,31
46	12,25	12,58	0,33	12,31
49	11,40	12,05	0,65	11,96
52	12,21	13,03	0,82	10,88
55	11,12	13,24	2,12	11,89
58	12,05	12,55	0,50	11,54
61	12,41	12,94	0,53	12,24
64	12,51	13,06	0,55	12,36
67	12,63	13,10	0,47	12,77
70	12,81	13,59	0,78	12,66
73	12,84	14,30	1,46	12,62
74	12,82	14,80	1,98	12,63
76	12,84	13,95	1,11	12,61
77	12,94	14,74	1,80	12,46
79	12,91	14,21	1,30	12,66
82	12,72	13,70	0,98	12,69
85	12,86	13,34	0,48	12,62
88	12,83	13,34	0,51	12,55
91	12,84	13,38	0,54	12,59
94	12,84	13,34	0,50	12,56
média	12,07	12,86	0,79	11,90

ANEXO F - 1º PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MEDIÇÕES DE ÂNGULO DE CONTACTO

Tabela 26 – Ângulo de contacto com a água

Amostra	1		2		3		4		5		6	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	139,8	1,5
2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	151,9	0,6
3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	138,1	1,5
4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	136,0	1,6
5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	126,1	1,0
6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	117,0	1,6
7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	118,3	0,4
8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	139,0	0,7
Média	0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		133,2	
Desvio padrão	0,0		0,0		0,0		0,0		0,0		0,5	
Amostra	10		13		14		16		19		20	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	105,5	1,7	84,5	0,7	127,4	2,1	127,3	0,8	132,0	0,4	139,4	2,0
2	108,9	0,1	53,8	1,9	128,5	1,6	140,8	0,8	147,5	1,1	135,6	2,5
3	109,8	0,6	115,9	1,4	134,2	1,9	128,8	0,8	138,4	1,3	152,2	1,5
4	106,1	0,2	98,4	0,9	134,1	2,1	115,0	0,2	144,8	0,9	156,5	1,8
5	123,1	0,3	100,8	1,1	130,9	1,7	110,8	0,4	140,9	0,8	148,7	1,2
6	116,8	0,1	118,0	1,1	137,0	2,5	123,1	1,1	146,7	1,0	136,5	1,6
7	101,9	1,2	107,8	0,6	128,5	1,9	94,2	0,3	131,9	1,9	155,0	1,8
8	144,9	0,9	89,3	1,3	149,5	1,7	118,8	1,0	140,3	1,4	149,1	1,0
Média	114,6		96,1		133,7		119,9		140,3		146,6	
Desvio padrão	0,6		0,4		0,3		0,3		0,4		0,4	
Amostra	22		25		28		31		32		34	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	93,7	0,5	0,0	0,0	133,2	1,0	129,3	0,6	136,9	1,7	138,6	2,2
2	105,6	0,8	0,0	0,0	122,5	0,8	120,2	0,8	123,8	2,0	139,3	2,7
3	117,3	2,6	0,0	0,0	128,9	0,8	132,7	1,9	123,8	1,6	135,7	1,7
4	123,1	2,5	0,0	0,0	119,3	1,4	117,2	0,4	109,8	0,3	125,0	1,2
5	120,5	2,7	0,0	0,0	122,6	0,8	136,4	1,6	-	-	133,5	1,8
6	114,3	1,9	0,0	0,0	134,2	1,9	138,8	1,3	-	-	130,9	1,1
7	116,5	1,6	0,0	0,0	129,9	1,7	-	-	-	-	138,0	1,2
8	122,5	2,9	0,0	0,0	118,9	1,1	-	-	-	-	136,0	1,0
Média	114,2		0,0		126,2		129,1		123,6		134,6	
Desvio padrão	0,8		0,0		0,4		0,6		0,7		0,6	

CA – Ângulo de contacto; Err – erro

Tabela 26 - Continuação

Amostra	37		38		40		43		46		49	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	141,8	1,2	132,3	0,7	102,2	0,2	100,5	0,5	126,0	0,6	134,9	1,5
2	121,4	1,6	130,3	1,1	137,4	0,3	119,8	1,1	122,3	1,5	131,2	1,2
3	125,7	1,1	152,7	1,4	124,4	0,4	106,4	1,0	124,8	0,4	127,3	1,7
4	120,3	1,5	155,9	1,0	130,8	1,1	108,2	0,9	120,6	1,2	129,5	1,4
5	132,3	1,4	152,1	0,7	128,0	1,2	104,8	0,8	105,5	1,0	136,9	1,9
6	147,6	0,4	137,2	1,3	120,1	0,4	110,2	0,4	112,2	0,5	141,8	1,8
7	125,5	1,6	140,2	1,2	124,1	0,6	104,4	0,9	100,0	0,6	140,1	0,9
8	147,3	0,4	153,6	1,4	124,7	0,7	116,6	0,7	99,5	0,4	137,7	1,9
Média	132,7		144,3		124,0		108,9		113,9		134,9	
Desvio padrão	0,5		0,3		0,3		0,2		0,4		0,3	
Amostra	52		55		58		61		64		67	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	111,8	1,0	137,9	2,0	115,7	1,2	113,6	0,5	104,5	0,3	114,3	1,6
2	134,3	1,8	121,2	0,9	140,3	1,9	126,1	0,6	109,0	0,4	112,9	1,6
3	111,0	1,3	132,4	1,5	120,3	1,1	126,2	0,3	111,8	1,9	113,6	0,8
4	132,8	2,2	134,9	1,3	122,3	2,2	125,7	0,7	120,0	1,6	107,2	0,3
5	115,1	1,8	127,0	1,2	125,4	1,8	125,9	0,5	119,0	0,6	110,9	0,5
6	118,2	0,8	154,6	1,8	125,8	1,6	123,6	0,6	119,3	1,4	119,1	0,8
7	113,5	1,1	147,3	1,9	124,2	1,3	118,3	1,7	108,4	1,4	120,0	1,0
8	113,7	0,9	133,8	0,5	117,9	1,0	132,1	0,9	114,3	1,5	115,2	1,3
Média	118,8		136,1		124,0		124,0		113,3		114,2	
Desvio padrão	0,5		0,5		0,4		0,1		0,6		0,4	
Amostra	70		73		74		76		77		79	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	100,4	0,5	128,3	1,7	141,9	0,6	156,2	1,7	127,6	1,6	137,0	0,9
2	101,6	0,9	141,7	1,4	155,0	1,7	120,1	1,3	129,4	1,2	121,0	1,0
3	123,6	1,1	134,6	0,5	140,4	0,9	132,5	1,6	153,0	1,6	129,1	0,9
4	103,9	0,3	131,1	0,8	154,1	1,6	125,9	1,4	137,4	1,6	130,8	1,6
5	116,9	0,8	136,2	1,7	155,4	0,9	151,9	2,2	128,1	1,4	141,7	1,8
6	116,1	1,3	137,2	0,5	145,2	0,8	152,4	1,6	131,1	1,8	153,7	1,4
7	115,7	2,1	146,8	1,2	145,0	0,9	144,3	2,3	127,5	1,8	151,2	1,4
8	122,2	2,1	148,7	0,9	144,9	1,0	143,0	1,1	133,2	1,8	131,7	0,8
Média	112,5		138,1		147,7		140,8		133,4		137,0	
Desvio padrão	0,6		0,5		0,3		0,4		0,2		0,4	

Tabela 26 - Continuação

Amostra	82		85		88		91		94	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	138,8	1,1	120,8	0,6	143,7	0,8	133,3	2,9	153,6	2,5
2	145,2	1,4	127,5	2,8	137,1	1,0	137,3	1,2	144,6	1,0
3	137,4	1,0	128,8	0,7	139,6	1,7	149,1	1,0	140,0	1,4
4	134,8	0,6	107,7	0,7	129,0	0,8	120,1	1,0	130,3	1,4
5	127,9	1,2	131,4	0,9	144,4	2,0	133,1	1,6	134,1	1,8
6	143,9	1,4	125,5	1,0	140,1	2,3	137,7	1,9	137,4	1,5
7	140,3	2,3	112,4	0,6	147,8	2,1	138,1	1,5	160,8	2,3
8	130,4	1,0	110,1	0,3	140,4	2,5	129,7	2,0	131,9	1,2
Média	137,3		120,5		140,3		134,8		141,6	
Desvio padrão	0,5		0,7		0,7		0,6		0,5	

Tabela 27 – Ângulo de contacto com diiodometano

Amostra	10		13		14		16		19	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	70,5	1,0	87,2	0,6	90,1	0,2	86,2	1,8	137,2	1,1
2	82,2	0,3	69,5	0,3	85,2	0,4	94,2	0,4	131,6	0,5
3	67,3	0,2	67,9	0,4	101,7	0,2	72,2	1,2	120,4	1,1
4	79,6	0,4	65,9	0,5	109,5	0,3	73,9	0,5	123,0	1,1
5	84,6	0,5	78,4	0,6	88,0	0,5	87,0	0,4	128,0	0,1
6	86,1	0,4	70,7	0,2	84,3	0,2	87,4	0,3	126,0	0,2
7	79,6	0,4	80,6	0,4	83,5	0,3	72,4	0,4	120,2	0,8
8	70,4	0,2	71,2	0,2	91,0	0,6	67,8	0,7	141,4	0,9
Média	77,5		73,9		91,6		80,2		128,5	
Desvio padrão	0,3		0,2		0,1		0,5		0,4	
Amostra	20		22		28		34		37	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	107,3	0,3	79,4	0,2	69,5	0,1	81,8	0,6	106,7	0,2
2	130,3	0,2	72,8	0,4	77,2	0,4	47,4	0,1	105,9	0,1
3	118,1	0,3	76,6	0,2	96,8	0,6	71,0	0,3	111,6	0,3
4	124,2	0,3	77,5	0,2	78,2	0,2	49,2	0,1	107,4	0,2
5	110,2	0,3	80,6	0,7	82,0	0,4	59,0	0,3	107,1	0,3
6	104,9	0,4	80,5	0,4	78,0	0,3	48,1	0,1	115,1	0,3
7	104,6	0,4	83,0	0,7	-	-	73,1	0,4	119,0	0,2
8	109,2	0,9	77,9	0,5	-	-	58,7	0,2	112,8	0,2
Média	113,6		78,5		80,3		61,0		110,7	
Desvio padrão	0,2		0,2		0,2		0,2		0,1	

Tabela 27 – Continuação

Amostra	38		40		43		46		49	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	126,2	0,8	81,5	0,3	76,5	0,4	101,1	0,4	80,1	0,2
2	118,1	0,3	84,4	0,4	72,7	0,3	81,8	0,6	90,1	0,2
3	123,5	0,9	80,5	0,8	72,6	0,5	79,2	0,9	85,3	0,2
4	132,7	1,4	80,6	0,7	81,0	0,4	84,2	0,9	89,7	1,0
5	107,0	1,4	84,1	0,6	83,7	0,2	92,5	1,0	68,2	0,2
6	118,3	1,1	80,2	0,7	88,8	0,2	74,1	0,2	57,1	0,1
7	126,4	0,4	82,4	0,4	77,8	0,2	80,6	1,1	68,3	0,2
8	135,6	1,1	82,7	0,8	84,0	0,4	107,9	1,1	115,3	0,2
Média	123,5		82,0		79,6		87,7		81,7	
Desvio padrão	0,4		0,2		0,1		0,3		0,3	
Amostra	52		55		58		61		64	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	104,9	0,2	86,0	0,3	82,0	0,2	89,2	0,4	118,4	0,9
2	112,1	0,7	62,8	0,2	95,7	0,3	89,9	0,7	102,4	0,9
3	95,0	0,2	81,5	0,5	60,6	0,3	89,5	0,6	103,7	1,5
4	93,3	0,27	73,8	0,9	52,4	0,2	101,1	1,3	92,4	1,0
5	80,0	0,0	75,5	0,2	63,8	0,9	111,4	0,9	109,3	1,5
6	80,4	0,3	62,3	0,8	65,8	0,2	93,4	0,5	101,2	1,2
7	95,4	0,2	69,2	1,0	-	-	90,8	0,4	109,6	0,7
8	103,7	0,3	67,9	0,2	-	-	102,8	0,9	92,1	1,1
Média	95,6		72,4		70,0		96,0		103,6	
Desvio padrão	0,2		0,3		0,3		0,3		0,3	
Amostra	67		70		73		74		76	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	114,2	1,3	118,5	0,8	103,6	0,4	114,4	1,2	116,2	0,3
2	125,4	0,8	147,0	0,5	119,7	0,9	139,2	1,2	90,3	1,0
3	100,7	0,7	113,8	1,0	111,2	0,4	127,0	0,3	111,6	0,3
4	95,2	0,3	109,9	0,7	107,1	0,1	139,3	0,4	109,4	0,5
5	99,9	0,4	115,4	0,6	120,3	0,8	129,4	1,2	121,7	1,1
6	113,8	0,5	129,2	0,2	98,7	0,5	106,2	0,3	95,5	0,6
7	98,4	2,2	125,5	0,5	103,5	0,4	111,6	0,4	123,5	0,6
8	104,7	0,4	118,1	0,5	94,9	0,2	137,3	0,3	122,7	0,2
Média	106,5		122,2		107,4		125,5		111,4	
Desvio padrão	0,6		0,2		0,3		0,4		0,3	

Tabela 27 – Continuação

Amostra	77		79		82		85		88	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	110,5	0,5	83,2	0,2	84,9	1,4	72,6	0,1	114,3	0,6
2	105,2	0,2	94,5	0,8	101,4	0,2	78,2	0,2	98,0	0,8
3	113,6	0,3	93,3	0,3	80,0	1,7	115,7	0,1	94,9	0,4
4	109,2	0,4	89,1	0,3	96,9	1,6	110,5	0,3	108,4	0,2
5	114,3	1,2	93,6	0,4	101,5	0,2	85,6	0,2	97,7	0,5
6	118,1	1,2	94,9	0,2	101,6	0,2	89,0	0,7	118,8	0,6
7	112,1	1,2	93,9	0,2	93,8	0,3	78,4	0,2	132,5	0,6
8	102,6	0,2	84,1	0,1	102,6	0,6	92,6	0,2	113,4	1,2
Média	110,7		90,8		95,3		90,3		109,7	
Desvio padrão	0,5		0,2		0,6		0,2		0,3	

Amostra	91		94	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	91,7	0,5	92,6	0,4
2	109,0	0,5	120,5	0,4
3	114,8	0,4	89,4	0,4
4	101,7	0,6	102,2	0,8
5	98,9	0,5	100,6	0,2
6	118,6	1,0	91,4	0,4
7	110,6	1,8	111,7	0,9
8	96,5	0,5	100,1	0,4
Média	105,2		101,1	
Desvio padrão	0,4		0,2	

Tabela 28 – Ângulo de contacto com n-hexadecano

Amostra	19		20		37		38		76		77	
Run-No	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err	CA(°)	Err
1	123,1	0,5	121,8	0,4	135,6	1,2	117,6	0,3	94,2	0,9	104,6	0,4
2	121,7	0,4	101,7	0,2	124,1	0,7	114,1	0,5	96,6	0,2	109,8	0,3
3	130,1	0,1	119,4	0,2	137,4	0,7	109,6	0,4	91,3	0,4	118,0	0,7
4	120,4	0,7	128,4	0,5	128,1	0,7	117,4	0,4	90,3	0,3	109,9	0,6
5	134,1	0,7	114,6	0,4	146,8	0,8	114,1	0,4	92,8	0,8	105,5	0,4
6	122,8	0,7	119,2	0,5	127,7	0,8	129,8	0,4	100,9	0,3	101,2	0,3
7	125,8	0,7	105,5	0,2	134,5	0,8	112,7	0,5	92,41	0,6	103,2	1,1
8	127,8	0,5	105,1	0,3	127,8	1,6	111,2	0,3	103,5	0,5	105,3	0,6
Média	126,1		114,4		132,8		115,8		95,3		107,2	
Desvio padrão	0,2		0,1		0,3		0,1		0,2		0,2	

ANEXO G - MEDIÇÕES DAS AMOSTRAS DO 2º PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**Tabela 29** – Medições nas amostras do 2º procedimento experimental

Amostras	Peso (g)	Peso após imersão no Dynasylan (g)	Peso de Dynasylan em cada amostra (g)	Peso após secagem (g)	Peso final -Peso inicial (g)	Tempo de secagem (min)	Tempo de imersão Dyn (min)
Aa1	6,3	9,1	2,8	6,3	0,0	30	0,5
Aa2	6,3	9,2	2,9	6,3	0,0	30	0,5
Aa3	6,3	9,1	2,8	6,3	0,0	30	0,5
Ab1	6,3	9,3	3,0	6,3	0,0	45	0,5
Ab2	6,3	9,1	2,8	6,3	0,0	45	0,5
Ab3	6,3	9,0	2,7	6,3	0,0	45	0,5
Ac1	6,3	9,3	3,0	6,4	0,1	60	0,5
Ac2	6,2	9,0	2,8	6,2	0,0	60	0,5
Ac3	6,3	9,1	2,8	6,3	0,0	60	0,5
I1	6,2			6,2	0,0	30	10
I2	6,3			6,3	0,0	45	10
I3	6,2			6,2	0,0	60	10
M1	6,3	10,4	4,1	7,2	0,9	30	10
M2	6,3	10,8	4,5	7,5	1,2	30	10
M3	6,3	10,4	4,1	7,4	1,1	30	10
M	6,2			7,0	0,8	30	
MD1	6,4			7,4	1,0	30	0,5
MD2	6,3			7,5	1,2	30	0,5
MD3	6,3			7,3	1,0	30	0,5
MDA1	6,3			7,2	0,9	30	10
MDA2	6,2			7,1	0,9	30	10
MDA3	6,2			7,1	0,9	30	10
MC1	6,2			7,0	0,8	30	0,5;10
MC2	6,2			7,0	0,8	30	0,5;10
MC3	6,1			6,9	0,8	30	0,5;10
P1	6,4					30	10
P2	6,4					30	10
P3	6,4					30	10

ANEXO H - 2º PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MEDIÇÕES DE ÂNGULO DE CONTACTO

Tabela 30 – Ângulo de contacto com água

Amostra	Aa1		Aa2		Aa3		Ab1		Ab2		Ab3	
Run-No	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	161,2	0,6	136,6	0,7	153,4	0,6	155,9	1,1	167,5	0,9	156,3	0,6
2	154,0	1,9	166,9	1,0	147,6	0,7	163,7	1,5	161,2	1,7	149,9	1,1
3	162,6	0,6	147,4	1,0	168,0	0,6	160,5	2,4	154,0	1,0	148,8	1,0
4	157,0	1,2	158,9	1,0	151,8	1,2	156,6	0,7	152,5	0,5	151,0	0,6
5	151,2	1,6	159,0	1,9	152,4	1,7	163,4	2,6	149,2	0,8	142,9	0,8
6	148,4	1,0	160,9	0,7	148,0	0,7	162,0	2,6	166,8	0,7	143,9	0,8
7	153,7	0,8	142,6	0,8	165,8	1,2	154,4	1,0	158,6	1,0	139,8	0,8
8	146,6	0,9	147,3	1,4	148,6	0,7	153,2	0,7	151,6	1,1	156,0	0,5
9	154,6	1,4	146,2	0,8	148,0	0,4	148,7	0,9	151,7	1,1	146,5	2,1
10	156,3	1,0	155,7	2,3	165,5	2,3	143,5	1,2	147,3	0,9	140,5	1,7
11	151,3	1,1	147,3	1,3	157,9	2,7	145,2	1,3	161,2	1,3	143,0	1,2
12	165,0	1,4	145,8	1,9	140,1	0,7	154,4	2,3	149,5	1,8	147,4	2,8
13	142,6	2,5	149,8	0,9	148,6	1,1	161,7	1,7	159,7	2,9	139,6	1,1
14	157,0	1,5	150,7	1,8	156,1	1,9	146,0	0,6	152,9	2,7	150,2	2,7
15	155,0	1,0	148,7	1,4	161,8	1,4	153,2	1,3	147,0	1,0	143,1	0,9
Média (°)	154,4		150,9		154,2		154,9		155,4		146,7	
Desvio padrão	0,5		0,4		0,6		0,6		0,6		0,7	
Média(°): 153,2; Desvio padrão: 0,1							Média(°): 152,3; Desvio padrão: 0,0					
Amostra	Ac1		Ac2		Ac3		Ia		Ib		Ic	
Run-No	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	153,6	1,3	153,0	1,4	148,9	2,9	153,2	1,1	166,7	0,3	155,0	0,2
2	157,4	1,3	151,1	1,4	154,0	0,9	161,2	1,8	164,5	0,2	155,0	1,1
3	148,6	2,1	151,7	1,8	150,5	2,6	151,0	0,3	157,9	1,1	165,9	1,0
4	158,1	0,7	152,7	2,4	143,7	1,7	158,1	0,5	164,3	2,0	155,7	0,5
5	160,3	2,4	155,7	2,0	154,4	2,3	156,7	1,3	154,5	0,4	154,8	0,8
6	163,2	2,0	149,1	1,8	161,5	1,2	151,5	0,3	163,8	0,6	156,1	0,4
7	150,4	0,9	149,2	2,1	142,6	0,7	157,1	0,4	165,8	0,4	160,2	1,0
8	166,8	2,5	158,8	1,4	148,5	1,8	157,0	1,4	161,6	0,5	159,2	0,9
9	165,6	1,1	155,6	1,1	142,2	1,6	154,6	0,3	161,6	0,6	156,5	1,4
10	157,3	0,7	154,1	2,0	161,6	2,3	163,5	1,5	157,0	0,4	165,8	0,5
11	150,1	1,4	150,5	0,8	144,6	2,1	154,2	1,0	164,6	0,5	163,5	1,1
12	153,7	1,6	162,5	2,7	153,3	2,8	166,8	1,0	156,4	0,6	159,2	1,3
13	167,1	2,1	158,9	2,1	143,8	0,5	157,6	1,5	154,5	0,3	158,2	0,7
14	157,4	1,5	168,5	1,2	145,8	0,8	155,7	1,4	155,2	0,3	154,4	0,4
15	161,4	2,0	160,5	2,5	151,8	1,4	163,7	0,9	162,6	1,1	160,6	0,2
Média (°)	158,1		155,5		149,9		157,5		160,8		158,7	
Desvio padrão	0,5		0,5		0,7		0,5		0,4		0,3	
Média (°):154,5; Desvio padrão:0,1							Média (°):159,0; Desvio padrão:0,1					

Tabela 31 - Ângulo de contacto com diiodometano

Amostra	Aa1		Aa2		Aa3		Ab1		Ab2		Ab3	
Run-No	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	135,1	1,1	137,5	1,0	138,5	0,8	124,0	0,5	129,0	0,2	126,3	0,8
2	148,5	1,4	126,6	0,5	122,4	0,6	118,7	0,4	123,5	0,9	129,2	1,4
3	147,2	1,1	128,3	1,8	122,4	0,4	120,7	0,4	124,0	0,6	119,4	0,5
4	131,5	1,0	101,6	1,3	147,6	0,5	122,3	0,5	127,6	0,5	123,0	0,3
5	144,5	1,3	119,9	1,5	133,3	0,5	131,1	0,3	126,3	1,1	128,2	0,3
6	142,7	0,5	115,0	0,3	122,7	0,5	114,	0,2	129,0	0,2	127,5	0,5
7	153,1	1,3	134,8	1,3	117,5	1,6	116,2	0,8	121,5	0,9	129,7	0,6
8	158,6	0,9	122,4	1,5	122,8	1,0	139,6	0,9	131,7	0,7	122,2	0,4
9	130,8	0,0	138,3	0,6	120,3	0,3	131,8	0,6	115,0	0,3	130,4	0,6
10	149,0	0,8	116,2	0,1	129,7	0,6	119,6	0,7	133,1	0,3	133,8	0,7
11	157,1	0,4	127,0	0,5	133,2	0,4	125,8	0,6	128,9	0,6	158,1	0,8
12	160,1	1,1	144,9	0,9	114,3	0,4	123,8	0,7	132,5	1,6	125,9	2,1
13	138,5	0,3	139,9	0,6	130,9	0,2	133,3	0,5	148,9	1,0	146,0	0,6
14	148,4	0,7	134,7	0,8	135,0	1,0	129,8	0,3	147,6	1,1	131,0	1,3
15	140,6	0,6	130,4	0,8	135,4	0,7	120,3	0,3	126,7	0,9	140,1	0,9
Média (°)	145,8		127,9		128,5		124,8		129,7		131,4	
Desvio padrão	0,4		0,4		0,3		0,2		0,3		0,4	
Média (°):134,0; Desvio padrão:0,1							Média (°):128,6; Desvio padrão: 0,1					
Amostra	Ac1		Ac2		Ac3		Ia		Ib		Ic	
Run-No	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	150,9	1,1	116,6	0,4	127,0	1,1	119,8	0,3	120,3	0,2	125,0	0,1
2	133,5	0,3	134,6	0,5	130,7	0,7	122,9	0,1	130,4	0,1	130,0	0,4
3	150,9	0,3	142,9	0,5	125,1	0,6	123,2	1,1	135,8	0,1	120,2	0,3
4	132,2	0,6	140,7	0,9	124,9	0,3	121,7	0,2	133,2	0,3	143,2	0,1
5	132,9	0,8	149,2	0,6	134,3	1,4	115,2	0,3	133,9	0,2	119,3	0,3
6	140,1	0,3	124,7	0,9	139,4	1,4	117,0	0,3	108,8	0,4	133,2	0,2
7	139,1	0,9	134,6	0,6	133,0	0,9	126,2	2,9	126,6	0,4	131,5	0,2
8	132,6	2,0	121,8	0,7	136,4	0,7	116,1	0,2	113,8	0,3	122,5	0,2
9	147,2	1,4	128,8	0,5	137,7	0,2	134,9	0,3	114,2	0,1	114,1	0,2
10	134,8	1,0	145,1	0,9	134,8	0,6	138,6	0,5	109,9	0,4	109,0	0,2
11	134,8	0,3	121,6	0,8	139,7	0,7	136,5	0,3	110,3	0,2	142,6	0,6
12	160,8	1,0	134,9	0,8	136,6	2,1	138,5	0,1	128,6	0,3	125,8	0,4
13	153,3	1,7	131,0	1,1	131,3	1,4	135,9	0,2	121,4	0,2	140,5	0,2
14	143,9	0,3	135,5	0,8	145,1	1,4	121,6	0,2	125,8	2,7	131,8	0,9
15	132,0	0,7	138,1	0,8	138,9	0,5	127,3	0,5	122,8	0,1	138,2	0,2
Média (°)	141,3		134,0		134,4		126,4		122,4		128,5	
Desvio padrão	0,5		0,2		0,5		0,6		0,6		0,2	
Média (°):136,6; Desvio padrão: 0,1							Média (°):125,8; Desvio padrão: 0,2					

Tabela 32 - Ângulo de contacto com n-hexadecano

Amostra	Aa1		Aa2		Aa3		Ab1		Ab2		Ab3	
Run-No	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	135,3	0,6	114,9	1,4	127,4	0,3	103,3	0,3	103,4	0,4	106,2	0,0
2	127,6	1,7	124,8	0,9	138,9	2,1	134,6	0,3	111,6	0,1	100,2	0,1
3	131,4	0,3	125,8	0,5	117,1	0,9	103,7	0,1	106,9	0,1	103,2	0,1
4	113,9	1,3	120,2	0,9	120,6	2,1	102,1	0,3	116,3	0,4	111,8	0,0
5	125,2	0,4	113,4	1,0	128,4	2,9	101,0	0,2	120,6	0,3	102,6	0,2
6	149,7	0,2	130,8	0,6	126,8	0,7	107,1	0,5	117,3	0,1	104,4	0,9
7	128,9	0,4	112,4	0,2	117,7	2,1	115,7	0,4	115,8	0,2	106,4	0,1
8	149,6	1,1	131,0	1,4	114,4	0,7	101,3	0,3	103,8	0,2	109,0	0,5
9	137,0	0,4	113,6	1,0	117,1	2,1	97,9	0,5	111,9	0,7	112,8	0,2
10	124,8	0,4	114,4	0,6	123,6	1,2	101,8	0,2	107,3	0,1	116,8	0,5
11	132,3	0,5	122,9	0,6	115,8	0,7	105,7	0,1	119,3	0,6	105,7	0,2
12	129,2	0,5	129,9	0,2	125,2	4,5	110,7	0,1	114,2	0,1	108,2	0,2
13	121,1	0,5	121,9	0,6	114,0	0,3	101,3	0,2	99,4	0,5	114,8	0,1
14	117,9	0,4	114,3	1,6	132,9	2,0	101,0	0,2	100,3	0,2	106,5	0,2
15	124,4	0,1	121,3	0,2	115,3	0,7	119,4	0,3	118,1	0,2	126,8	0,3
Média (°)	129,9		120,8		122,4		107,2		111,1		109,0	
Desvio padrão	0,4		0,4		1,1		0,1		0,1		0,2	
Média (°):124,4; Desvio padrão:0,3							Média (°):109,1; Desvio padrão:0,0					
Amostra	Ac1		Ac2		Ac3		Ia		Ib		Ic	
Run-No	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	113,9	0,5	100,3	2,5	108,1	0,2	140,2	0,3	126,9	0,4	120,4	0,2
2	104,7	0,4	102,6	0,1	126,4	0,2	113,2	0,3	136,0	0,3	130,0	0,3
3	102,8	1,4	101,3	0,1	124,3	0,4	121,4	0,8	129,0	0,3	121,1	0,2
4	114,4	0,3	101,2	0,3	110,6	0,2	135,8	0,5	139,3	1,0	125,7	0,4
5	100,3	0,2	101,5	0,4	113,8	0,2	123,8	0,9	124,9	0,5	128,7	0,7
6	124,6	0,1	108,3	0,2	115,3	0,1	110,7	0,2	140,6	0,3	131,7	0,4
7	103,2	0,2	108,3	0,1	109,9	0,3	107,4	0,2	137,8	0,5	135,0	0,4
8	103,6	0,7	113,5	0,2	116,0	0,4	118,5	0,6	128,0	0,7	128,2	0,3
9	109,1	1,0	103,3	0,4	126,0	0,2	125,6	0,4	127,1	0,5	136,4	0,3
10	105,3	0,2	101,7	0,1	105,2	0,4	109,7	0,4	125,7	0,2	126,0	0,4
11	107,6	0,2	118,2	0,2	124,0	0,3	115,8	0,2	117,9	0,1	121,9	0,1
12	109,8	0,1	103,6	0,1	112,9	0,2	114,0	0,1	138,0	0,3	130,3	0,1
13	109,6	0,1	102,6	0,6	109,3	0,1	115,8	0,1	143,9	0,3	113,3	0,0
14	108,2	1,1	115,5	0,7	107,5	0,4	117,2	0,2	124,4	0,2	118,9	0,3
15	108,8	0,5	107,0	0,2	104,7	0,1	110,5	0,0	121,7	0,4	113,4	0,2
Média (°)	108,4		105,9		114,3		118,6		130,7		125,4	
Desvio padrão	0,3		0,5		0,1		0,2		0,2		0,1	
Média (°):109,5; Desvio padrão:0,2							Média (°):124,9; Desvio padrão:0,0					

ANEXO I - 3º PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MEDIÇÕES DE ÂNGULO DE CONTACTO

Tabela 33 – Ângulo de contacto com água

Amostra	P1 - LADO PLASMA		P2 - LADO PLASMA		P3 - LADO PLASMA		P1-SEM PLASMA		P2 - SEM PLASMA		P3 - SEM PLASMA	
	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	164,8	1,2	159,0	1,2	152,1	1,0	155,8	1,4	154,4	0,7	153,0	0,9
2	155,2	0,8	168,4	1,2	160,2	0,9	150,0	0,8	156,1	0,4	157,6	0,9
3	151,2	0,7	154,5	0,2	162,5	0,8	158,4	1,1	157,4	0,9	155,2	0,2
4	158,1	2,2	158,3	1,3	163,5	1,2	155,6	1,5	157,8	0,8	150,8	2,6
5	160,2	0,8	162,8	0,3	167,1	1,5	151,1	0,9	154,8	0,3	150,1	0,6
6	153,4	0,7	158,0	0,4	155,2	0,7	145,7	0,3	152,6	0,7	161,2	0,3
7	150,0	0,2	151,6	2,8	154,2	0,3	153,7	0,6	164,3	1,8	160,7	2,4
8	156,7	0,6	158,0	0,7	156,4	0,8	156,6	1,7	157,8	1,7	155,2	0,7
9	162,5	1,7	165,3	1,3	156,8	0,5	149,3	0,7	153,6	0,7	163,6	1,3
10	160,8	2,6	156,4	1,3	150,7	1,0	159,0	1,6	159,4	1,5	158,3	0,5
11	161,8	2,4	158,1	0,7	159,1	0,9	146,2	0,9	137,5	1,1	146,1	0,1
12	155,5	0,7	158,5	1,3	155,0	0,5	149,8	0,8	159,5	1,0	150,3	0,3
13	158,0	1,2	164,6	1,3	154,9	0,9	143,2	0,3	164,4	2,9	147,7	1,1
14	166,4	0,6	156,6	0,8	161,2	2,4	163,1	1,0	157,3	0,5	160,9	3,3
15	160,2	0,7	168,5	0,8	156,9	0,8	152,0	0,3	153,8	1,5	159,5	1,1
Média (°)	158,3		159,9		157,7		152,6		156,0		155,4	
Desvio padrão	0,7		0,6		0,4		0,4		0,6		0,9	
Média (°):158,7; Desvio padrão:0,1							Média (°):154,7; Desvio padrão: 0,2					

Tabela 34 - Ângulo de contacto com diiodometano

Amostra	P1 - LADO PLASMA		P2 - LADO PLASMA		P3 - LADO PLASMA		P1-SEM PLASMA		P2 - SEM PLASMA		P3 - SEM PLASMA	
	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err ^o (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	129,9	0,3	134,5	0,4	135,7	0,6	142,7	0,2	137,7	0,1	131,1	0,2
2	124,3	0,3	138,1	0,2	129,2	0,1	140,3	0,8	132,0	0,2	144,1	0,1
3	141,9	0,4	145,0	0,2	140,5	0,7	123,8	0,1	136,1	0,4	120,4	0,2
4	141,6	0,3	151,2	0,3	151,2	0,3	139,2	0,3	126,4	1,1	129,7	0,2
5	124,1	0,4	133,0	0,4	143,4	0,1	155,1	0,3	137,0	0,2	125,9	0,4
6	147,1	0,2	145,9	0,7	143,7	0,1	127,4	0,1	124,2	0,6	121,3	0,1
7	146,4	0,2	130,4	0,2	125,9	0,6	129,9	0,4	129,9	0,2	127,5	0,2
8	126,2	0,3	123,5	0,4	146,6	0,3	140,2	1,1	129,7	0,1	124,8	0,1
9	131,7	0,2	138,1	0,2	125,0	0,1	146,8	0,1	141,0	0,4	131,8	3,4
10	138,8	0,2	150,1	0,1	132,9	0,5	147,5	0,7	138,3	0,5	115,5	0,2
11	137,6	0,1	136,1	0,2	146,0	0,1	155,8	0,4	138,5	0,2	128,6	0,4
12	135,2	0,4	135,8	0,3	138,3	0,4	124,7	0,3	143,0	0,3	141,6	0,7
13	142,7	0,4	141,0	0,2	124,5	0,4	139,3	0,3	140,5	1,5	127,8	0,6
14	130,7	0,3	123,4	0,2	141,7	0,3	139,3	0,3	146,9	0,5	127,8	0,6
15	130,6	0,2	136,3	0,3	135,5	0,2	135,8	0,3	128,1	0,6	144,5	0,2
Média (°)	135,3		137,5		137,3		139,2		135,3		129,5	
Desvio padrão	0,1		0,1		0,2		0,2		0,3		0,8	
Média (°):136,7; Desvio padrão:0,0							Média (°):134,7; Desvio padrão: 0,2					

Tabela 35 – Ângulo de contacto com n-hexadecano

Amostra	P1 - LADO PLASMA		P2 - LADO PLASMA		P3 - LADO PLASMA		P1-SEM PLASMA		P2 - SEM PLASMA		P3 - SEM PLASMA	
	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	130,4	0,5	131,6	0,4	147,0	0,7	124,4	0,1	135,2	0,5	159,9	0,4
2	116,2	0,2	131,6	0,4	126,5	0,6	124,4	0,1	156,2	0,3	115,6	0,4
3	131,1	0,2	131,6	0,4	112,6	0,3	124,4	0,1	119,3	0,5	108,1	0,1
4	135,7	0,2	119,4	0,4	119,4	0,4	144,2	0,3	138,1	1,1	108,2	0,2
5	136,1	0,2	119,4	0,4	131,5	0,5	144,2	0,3	128,8	0,2	107,4	1,0
6	136,1	0,2	107,3	0,4	102,5	0,4	124,6	0,3	161,3	0,7	112,8	0,1
7	107,5	0,3	122,7	0,5	117,6	0,7	124,6	0,3	126,1	0,3	105,7	0,5
8	132,1	0,4	122,7	0,5	122,3	0,2	124,6	0,3	130,8	0,3	127,7	0,2
9	126,1	0,9	114,6	1,0	119,4	0,3	142,1	0,3	128,3	0,2	116,0	0,5
10	136,9	0,4	122,2	0,7	120,1	0,3	142,1	0,3	146,3	0,7	149,3	0,4
11	136,9	0,4	109,3	0,3	124,6	0,1	142,1	0,3	145,1	0,3	118,0	0,3
12	150,6	0,5	113,4	0,5	109,7	0,3	114,9	0,6	138,2	0,4	142,9	0,3
13	105,8	0,5	120,0	0,4	117,5	0,4	136,6	0,5	131,9	0,3	131,4	0,4
14	114,7	0,3	151,4	0,8	109,1	0,3	135,7	0,5	122,7	0,3	132,6	0,8
15	124,4	0,1	130,6	0,2	122,0	0,3	151,2	0,7	132,7	0,6	115,1	0,4
Média (°)	128,0		123,2		120,1		133,3		136,1		123,4	
Desvio padrão	0,2		0,2		0,1		0,1		0,2		0,2	
Média (°): 123,8; Desvio padrão: 0,0							Média (°): 130,9; Desvio padrão: 0,0					

Tabela 36 – Ângulo de contacto com água após 5 lavagens

Amostra	P1 - LADO PLASMA		P2 - LADO PLASMA		P3 - LADO PLASMA		P1-SEM PLASMA		P2 - SEM PLASMA		P3 - SEM PLASMA	
	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	147,2	0,7	160,0	0,4	151,5	0,5	138,5	0,8	152,7	0,6	156,0	0,1
2	145,6	0,4	156,5	0,3	150,4	0,6	162,0	0,8	159,1	1,2	170,9	0,1
3	155,1	0,8	155,8	0,6	149,0	0,6	153,4	0,8	158,5	0,8	162,7	0,6
4	146,5	0,4	163,4	0,5	155,3	0,2	145,5	0,9	166,6	0,5	146,7	1,3
5	147,8	0,6	158,0	0,8	165,7	0,4	144,9	1,1	160,4	0,4	158,7	0,6
6	159,4	0,5	155,7	0,3	151,1	0,3	143,5	1,1	155,1	0,4	139,7	0,7
7	166,3	0,3	146,6	0,2	157,9	1,1	150,6	0,9	150,1	1,0	141,4	0,3
8	155,0	0,3	153,7	0,2	147,7	0,5	164,4	0,9	158,3	0,3	155,4	0,4
9	166,0	0,3	150,7	0,1	148,3	1,2	151,7	0,8	165,1	0,6	153,7	1,1
10	168,5	0,7	160,0	0,1	155,8	0,9	165,3	0,6	147,3	0,3	148,1	0,6
11	148,4	0,5	152,0	1,3	149,9	1,0	142,2	1,1	163,5	0,3	147,6	0,5
12	150,3	0,6	162,9	0,6	148,9	1,4	153,8	0,8	156,0	0,7	146,7	0,4
13	157,8	0,7	158,4	0,5	147,4	0,6	145,4	1,0	145,5	1,0	172,4	0,9
14	165,2	0,7	147,3	0,4	162,3	1,4	155,0	0,7	148,4	0,3	159,0	0,9
15	151,5	0,2	164,6	0,3	148,4	0,8	142,1	0,9	159,9	0,4	149,1	0,7
Média (°)	155,4		156,4		152,7		150,6		156,5		153,9	
Desvio padrão	0,2		0,3		0,4		0,2		0,3		0,3	

Tabela 37 – Ângulo de contacto com diiodometano após 5 lavagens

Amostra	P1 - LADO PLASMA		P2 - LADO PLASMA		P3 - LADO PLASMA		P1-SEM PLASMA		P2 - SEM PLASMA		P3 - SEM PLASMA	
	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	139,9	0,8	130,0	0,1	126,4	0,6	126,4	0,3	143,0	0,2	122,6	0,6
2	128,9	0,3	133,8	0,3	130,7	0,3	132,5	0,3	141,5	0,2	152,5	0,5
3	149,2	0,3	140,1	0,4	130,8	0,9	124,5	0,1	121,6	0,3	139,8	0,3
4	128,4	0,2	133,1	0,5	137,4	0,6	135,8	0,3	122,7	0,3	140,0	0,3
5	126,6	0,6	132,1	0,3	122,7	0,1	119,9	0,2	151,3	0,2	133,3	0,3
6	127,7	0,3	154,0	0,2	140,0	0,2	126,1	0,6	116,5	0,2	121,5	0,6
7	139,0	0,7	134,6	0,2	146,8	0,6	129,4	0,2	158,3	1,8	135,2	0,6
8	114,6	3,9	128,8	0,2	139,5	0,8	131,0	0,3	119,3	0,2	149,6	0,5
9	146,2	0,2	126,3	0,4	135,0	0,8	123,0	0,3	142,8	0,3	140,5	0,5
10	127,5	0,5	137,4	0,3	143,0	0,7	130,5	0,1	145,8	0,1	136,3	0,3
11	138,0	0,5	125,9	0,7	128,7	0,7	105,7	0,4	152,6	0,4	135,0	0,1
12	161,4	0,1	121,8	0,1	133,1	0,4	143,4	0,2	122,3	0,0	123,7	0,3
13	151,2	0,4	140,4	0,4	127,9	0,6	146,9	0,3	145,2	0,1	115,9	0,6
14	147,2	0,4	149,0	0,5	120,8	0,7	125,7	0,3	168,8	0,2	123,0	0,3
15	155,9	0,3	166,8	0,2	117,5	0,5	138,9	0,2	122,2	0,2	113,7	0,1
Média (°)	138,8		136,9		132,0		129,3		138,3		132,2	
Desvio padrão	0,9		0,1		0,2		0,1		0,4		0,2	

Tabela 38 – Ângulo de contacto com n-hexadecano após 5 lavagens

Amostra	P1 - LADO PLASMA		P2 - LADO PLASMA		P3 - LADO PLASMA		P1-SEM PLASMA	
	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)	CA (°)	Err (±)
1	139,5	0,3	135,2	0,2	151,7	0,1	156,1	0,5
2	141,0	0,2	114,8	0,2	150,3	0,1	123,0	0,1
3	135,4	0,1	123,6	0,5	125,5	0,1	153,3	0,4
4	121,4	0,1	146,4	0,6	124,3	0,4	155,8	0,5
5	132,1	0,2	148,0	0,4	116,0	0,2	134,1	0,6
6	134,4	0,3	125,3	0,2	100,3	0,2	130,2	0,3
7	124,4	0,2	119,3	0,0	100,7	0,3	118,6	0,4
8	133,6	0,2	108,5	0,1	103,5	0,1	139,8	0,2
Média (°)	132,7		127,6		121,5		138,9	
Desvio padrão	0,1		0,2		0,1		0,1	

ANEXO J - 4º PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: MEDIÇÕES DE ÂNGULO DE CONTACTO

Tabela 39 – Ângulo de contacto com água						
Composto preto						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	131,9	2,7	133,4	0,5	117,2	2,0
2	131,2	0,4	130,9	0,3	128,9	0,1
3	148,0	2,0	129,2	1,5	135,5	0,2
4	121,7	0,1	129,1	0,2	130,0	0,3
5	124,5	0,4	141,2	2,6	125,0	0,4
6	124,3	0,1	135,0	2,2	137,0	1,5
7	123,9	0,9	130,9	1,3	120,8	0,6
8	126,6	2,9	131,2	0,4	125,5	0,2
Média (°)	129,0		132,6		127,5	
Desvio padrão	1,1		0,9		0,7	
Média (°)	129,7		Desvio padrão		0,2	
Composto Cinzento						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	100,6	0,1	124,1	2,0	104,2	0,0
2	103,6	0,4	114,5	0,6	96,9	0,2
3	111,0	0,7	103,9	0,1	106,8	0,4
4	103,6	0,5	120,7	1,1	114,8	0,2
5	98,4	0,4	118,4	0,7	96,0	0,3
6	92,6	0,3	106,1	0,1	101,1	0,1
7	99,7	1,3	98,8	0,4	99,3	0,1
8	94,3	0,3	107,2	0,3	94,8	0,4
Média (°)	100,5		111,7		101,7	
Desvio padrão	0,3		0,6		0,1	
Média (°)	104,6		Desvio padrão		0,2	
<i>Liner</i>						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	149,4	0,3	147,5	0,4	138,9	0,4
2	152,1	1,0	152,0	0,1	140,1	0,6
3	155,1	0,2	153,7	0,3	144,2	0,6
4	154,3	1,0	143,2	0,5	158,3	0,4
5	150,9	1,1	152,4	1,5	166,0	1,1
6	142,7	0,6	150,0	0,7	142,0	0,8
7	149,0	0,5	147,1	0,8	147,1	0,8
8	142,7	0,5	143,3	0,4	149,4	1,0
Média (°)	149,5		148,6		148,2	
Desvio padrão	0,3		0,4		0,2	
Média (°)	148,8		Desvio padrão		0,1	

Tabela 39 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	sem ângulo de contacto- a gota espalha-se		36,0	1,1	30,2	0,3
2			34,3	0,5	57,1	0,6
3			72,4	0,4	36,8	0,5
4			41,3	1,9	45,0	1,5
5			31,5	0,6	48,6	1,2
6			52,7	0,1	26,9	1,1
7			-	-	-	-
8			-	-	-	-
Média (°)			44,7		40,8	
Desvio padrão			0,6		0,4	
Média (°)	42,7		Desvio padrão		0,1	
Composto Cinzento						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	sem ângulo de contacto- a gota espalha-se		66,8	0,5	61,3	0,1
2			53,1	0,2	58,5	0,9
3			59,4	0,1	58,6	0,2
4			63,3	0,1	82,4	0,5
5			59,6	0,3	58,8	0,1
6			55,3	0,3	50,0	0,2
7			73,1	0,4	58,4	0,1
8			29,8	0,3	70,2	0,1
Média (°)			57,6		62,3	
Desvio padrão			0,1		0,3	
Média (°)	59,9		Desvio padrão		0,1	
Liner						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	156,3	0,6	141,3	0,4	130,8	0,2
2	139,2	0,7	137,1	0,5	138,0	0,5
3	131,6	0,9	152,3	0,3	143,3	0,6
4	128,3	0,1	153,1	1,4	153,6	0,2
5	153,7	0,6	149,2	0,8	144,7	0,3
6	159,0	0,4	148,0	0,5	135,1	0,6
7	127,2	0,4	166,1	0,6	129,9	0,8
8	123,1	0,5	134,4	0,9	130,0	0,5
Média (°)	139,8		147,7		138,2	
Desvio padrão	0,2		0,3		0,2	
Média (°)	141,8		Desvio padrão		0,1	

Tabela 39 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MDA 1		MDA2		MDA3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	126,7	0,1	147,9	0,8	162,7	1,4
2	143,7	0,3	143,6	1,6	134,1	0,5
3	150,0	1,6	148,8	2,0	113,9	0,3
4	142,0	2,2	145,3	1,4	133,8	2,0
5	143,3	1,5	139,6	0,3	113,2	0,8
6	126,6	1,3	146,1	1,8	121,8	1,1
7	139,5	1,8	142,1	1,1	138,9	1,8
8	145,5	1,8	153,3	0,7	147,4	2,5
Média (°)	139,6		145,8		133,2	
Desvio padrão	0,7		0,5		0,7	
Média (°)	139,6		Desvio padrão		0,1	
Composto Cinzento						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	120,8	0,3	126,0	1,3	126,0	1,3
2	122,4	0,9	120,0	0,1	120,0	0,1
3	115,0	0,4	105,2	0,5	105,2	0,5
4	115,0	0,2	122,1	2,7	122,1	2,7
5	114,1	0,5	123,3	2,1	123,3	2,1
6	115,3	0,1	104,8	1,0	104,8	1,0
7	110,7	0,5	106,1	0,5	106,1	0,5
8	109,6	0,1	112,8	0,5	112,8	0,5
Média (°)	115,4		115,0		115,0	
Desvio padrão	0,3		0,8		0,8	
Média (°)	115,2		Desvio padrão		0,2	
<i>Liner</i>						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	152,0	0,6	161,6	0,8	160,2	1,0
2	159,3	0,7	152,0	0,5	169,0	0,4
3	166,8	0,3	162,8	1,0	154,1	0,5
4	167,2	1,0	164,5	1,2	154,1	0,5
5	161,5	0,4	161,7	1,3	150,5	1,7
6	167,1	0,3	162,0	2,2	151,7	0,4
7	160,2	0,5	151,4	0,3	159,4	0,3
8	156,6	0,5	153,3	1,2	155,7	0,4
Média (°)	161,3		158,7		156,9	
Desvio padrão	0,2		0,5		0,5	
Média (°)	158,9		Desvio padrão		0,1	

Tabela 39 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	134,6	0,4	132,8	2,3	142,3	0,4
2	132,0	0,9	141,5	1,8	149,8	0,4
3	139,9	0,4	150,6	2,3	154,7	0,3
4	121,9	1,7	141,4	0,1	132,5	0,1
5	131,9	1,1	157,3	0,1	127,6	0,3
6	124,4	1,1	140,9	0,6	162,6	2,0
7	135,8	1,7	150,3	0,6	145,9	0,4
8	135,9	0,6	130,9	0,6	125,7	1,1
Média (°)	132,0		143,2		142,6	
Desvio padrão	0,5		0,9		0,6	
Média (°)	139,30		Desvio padrão		0,2	
Composto Cinzento						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	115,1	1,4	104,7	0,4	115,0	0,1
2	102,3	0,7	110,2	0,4	117,8	1,3
3	112,3	1,8	119,9	0,1	119,6	0,5
4	125,6	0,6	111,2	0,3	124,9	0,5
5	114,6	0,5	108,8	0,2	122,3	0,2
6	101,6	0,4	103,9	1,7	111,2	0,5
7	125,6	2,0	103,2	0,2	119,0	0,6
8	105,9	0,1	105,5	0,6	124,2	0,6
Média (°)	112,9		108,4		119,3	
Desvio padrão	0,6		0,5		0,3	
Média (°)	113,5		Desvio padrão		0,1	
<i>Liner</i>						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	150,1	0,3	154,6	1,8	154,0	0,9
2	164,2	0,8	154,6	0,7	156,3	0,6
3	162,7	0,6	159,2	0,7	163,1	0,8
4	158,0	0,1	153,9	0,5	160,3	1,0
5	166,6	0,9	164,2	1,8	154,3	1,6
6	151,4	0,4	156,3	0,5	164,2	1,0
7	157,2	0,2	166,9	0,5	150,3	0,7
8	161,2	0,3	150,8	0,7	161,6	0,7
Média (°)	158,9		157,6		158,0	
Desvio padrão	0,3		0,5		0,3	
Média (°)	158,2		Desvio padrão		0,1	

Tabela 40 – Ângulo de contacto com diiodometano

Composto preto						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	122,8	0,5	113,1	0,2	122,3	1,5
2	99,6	0,6	116,5	0,1	122,3	1,5
3	105,1	0,5	114,5	0,2	136,8	0,1
4	104,2	0,4	124,5	0,3	124,8	0,2
5	104,4	0,4	139,0	0,2	132,8	0,2
6	125,9	0,2	118,7	0,5	140,6	0,1
7	102,6	0,1	131,0	0,1	135,7	0,1
8	108,4	0,2	131,5	0,3	143,9	0,1
Média (°)	109,1		123,6		132,4	
Desvio padrão	0,2		0,1		0,6	
Média (°)	121,7		Desvio padrão		0,2	
Composto Cinzento						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	79,4	0,1	107,8	0,2	67,4	0,0
2	99,8	0,4	86,5	0,2	70,4	0,1
3	103,4	0,4	124,9	0,2	65,3	0,2
4	72,2	0,2	85,5	0,1	94,6	0,1
5	85,7	0,3	-	-	95,9	0,7
6	105,9	0,1	-	-	127,8	0,3
7	94,3	0,2	-	-	108,7	0,1
8	88,8	0,2	-	-	62,2	0,1
Média (°)	91,2		101,1		86,5	
Desvio padrão	0,1		0,0		0,2	
Média (°)	92,9		Desvio padrão		0,0	
<i>Liner</i>						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	108,1	1,4	134,7	0,4	123,05	0,52
2	111,9	0,2	122,3	0,3	105,1	0,27
3	112,9	0,4	133,3	0,1	111,57	0,33
4	114,1	0,3	117,3	0,2	117,01	0,35
5	103,5	0,4	105,4	0,5	106,08	0,09
6	119,8	0,3	122,4	0,3	106,78	0,14
7	107,4	0,4	128,9	0,2	124,79	0,26
8	109,5	0,3	117,3	0,2	127,44	0,56
Média (°)	110,9		122,7		115,2	
Desvio padrão	0,3		0,1		0,2	
Média (°)	116,28		Desvio padrão		0,10	

Tabela 40 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	117,5	0,8	127,1	1,2	104,2	1,2
2	110,1	0,2	107,7	0,5	120,7	0,5
3	117,3	0,4	99,7	1,4	103,6	0,2
4	122,8	1,0	95,5	0,6	94,0	1,0
5	104,4	0,4	98,0	0,8	92,4	0,5
6	127,2	0,4	102,8	0,2	89,5	0,8
7	107,5	0,2	110,5	0,4	115,6	1,3
8	103,7	0,4	122,1	0,2	125,1	1,5
Média (°)	113,8		107,9		105,6	
Desvio padrão	0,3		0,4		0,4	
Média (°)	109,1		Desvio padrão		0,1	
Composto Cinzento						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	83,5	0,3	121,7	0,5	68,5	0,4
2	68,5	0,5	90,5	0,1	74,9	0,8
3	88,1	0,2	98,0	0,8	87,7	1,5
4	74,5	0,4	95,0	0,4	110,1	0,2
5	75,6	0,8	105,3	0,3	95,1	0,3
6	76,8	0,2	105,3	0,3	83,4	0,2
7	93,5	0,4	101,5	1,4	75,7	0,2
8	59,8	0,2	94,9	0,4	74,3	0,4
Média (°)	77,5		101,5		83,7	
Desvio padrão	0,2		0,4		0,4	
Média (°)	87,6		Desvio padrão		0,1	
<i>Liner</i>						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	120,6	0,3	101,5	1,2	116,8	0,7
2	106,4	0,7	116,4	0,3	107,0	3,6
3	109,7	0,4	116,2	0,3	105,6	0,5
4	96,9	0,4	136,1	0,7	-	-
5	82,1	1,0	-	-	-	-
6	97,4	1,2	-	-	-	-
7	100,7	0,7	-	-	-	-
8	82,3	0,7	-	-	-	-
Média (°)	99,5		117,5		109,8	
Desvio padrão	0,3		0,4		1,4	
Média (°)	108,9		Desvio padrão		0,5	

Tabela 40 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MDA 1		MDA2		MDA3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	96,9	2,4	123,7	1,3	140,9	0,2
2	100,9	0,3	130,3	1,3	130,4	0,5
3	117,8	0,6	122,0	1,1	123,8	0,4
4	117,5	0,5	111,1	1,0	133,1	0,9
5	119,6	0,7	112,1	0,2	142,3	0,9
6	131,1	0,5	130,0	0,8	112,1	0,5
7	103,9	0,8	128,8	0,3	117,0	0,3
8	119,2	0,4	129,5	0,5	108,8	0,3
Média (°)	113,4		123,4		126,0	
Desvio padrão	0,6		0,4		0,2	
Média (°)	120,9		Desvio padrão		0,1	
Composto Cinzento						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	92,7	0,6	113,2	1,2	111,7	1,1
2	93,2	0,8	103,3	0,7	121,3	0,3
3	86,3	0,6	107,0	1,5	110,1	0,2
4	84,6	0,1	112,3	1,5	105,3	0,2
5	114,0	0,4	117,8	1,3	106,9	0,3
6	99,2	0,3	104,2	0,6	106,1	0,2
7	103,6	0,3	106,3	0,5	106,3	0,3
8	105,3	0,3	114,9	0,5	105,7	0,3
Média (°)	97,3		109,9		109,2	
Desvio padrão	0,2		0,4		0,3	
Média (°)	105,4		Desvio padrão		0,1	
<i>Liner</i>						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	108,4	0,8	124,6	1,4	133,6	0,8
2	117,8	1,4	111,0	0,8	139,9	0,8
3	126,7	1,4	132,2	0,7	136,5	0,8
4	114,3	0,5	113,8	0,6	126,6	0,7
5	109,4	0,8	129,0	0,5	130,3	1,2
6	110,4	0,3	115,4	0,8	118,4	1,0
7	117,8	0,4	120,0	0,7	136,7	0,6
8	124,9	0,2	97,8	0,5	111,0	0,6
Média (°)	116,2		118,0		129,1	
Desvio padrão	0,4		0,3		0,2	
Média (°)	121,1		Desvio padrão		0,1	

Tabela 40 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	118,0	0,8	113,5	0,5	122,2	1,0
2	120,0	0,2	136,5	0,6	116,3	0,4
3	136,6	1,1	128,9	0,3	128,9	0,2
4	143,7	1,1	140,5	0,5	135,2	0,2
5	120,6	0,4	129,6	0,5	119,7	0,5
6	111,1	0,6	122,5	1,1	123,9	0,5
7	109,6	1,2	107,4	2,3	128,8	0,2
8	119,0	0,3	122,0	0,8	133,6	0,4
Média (°)	122,3		125,1		126,1	
Desvio padrão	0,4		0,6		0,3	
Média (°)	124,5		Desvio padrão		0,2	
Composto Cinzento						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	101,1	0,5	111,5	0,3	110,1	0,6
2	116,6	0,5	113,1	0,2	121,1	0,4
3	89,3	0,2	107,8	0,3	108,2	0,2
4	97,4	0,3	127,6	0,5	127,4	0,3
5	101,8	0,8	117,8	0,2	123,7	0,3
6	95,4	0,4	121,6	1,9	113,2	0,4
7	92,0	0,2	116,2	0,5	123,0	0,4
8	90,9	0,7	117,3	0,8	132,0	0,4
Média (°)	98,0		116,6		119,8	
Desvio padrão	0,2		0,5		0,1	
Média (°)	111,5		Desvio padrão		0,1	
<i>Liner</i>						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	162,2	0,4	138,2	0,6	142,1	0,9
2	130,7	0,5	114,4	1,1	152,7	0,4
3	143,1	0,8	110,3	0,4	144,4	0,7
4	128,2	0,9	126,1	0,6	129,4	0,4
5	114,3	0,5	119,8	0,9	125,7	0,7
6	118,9	0,5	140,1	0,3	139,8	1,1
7	122,2	0,5	124,4	0,5	126,7	0,6
8	116,3	0,4	105,5	0,6	130,8	1,2
Média (°)	129,5		122,4		136,5	
Desvio padrão	0,2		0,3		0,3	
Média (°)	129,4		Desvio padrão		0,1	

Tabela 41 – Ângulo de contacto com n-hexadecano

Composto preto						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	99,2	0,2	101,2	0,0	132,2	0,5
2	92,7	0,2	105,4	0,6	104,2	0,3
3	94,7	0,3	100,5	0,2	109,4	0,4
4	90,8	0,3	107,9	0,3	106,8	0,7
5	97,6	0,5	113,7	0,1	125,9	0,5
6	95,0	0,5	107,0	1,1	113,1	0,2
7	108,9	0,1	101,2	0,5	94,0	0,3
8	93,9	0,2	104,0	0,1	120,6	0,2
Média (°)	96,6		105,1		113,3	
Desvio padrão	0,1		0,3		0,2	
Média (°)	105,0		Desvio padrão		0,1	
Composto Cinzento						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	72,7	0,4	99,0	0,1	78,2	0,3
2	78,6	0,3	90,1	0,1	73,4	0,1
3	85,5	0,1	79,1	0,8	78,1	0,2
4	71,7	0,1	91,9	0,3	-	-
5	72,6	0,1	-	-	-	-
6	59,8	0,1	-	-	-	-
7	69,6	0,4	-	-	-	-
8	75,0	0,1	-	-	-	-
Média (°)	73,2		90,0		76,6	
Desvio padrão	0,1		0,3		0,1	
Média (°)	79,9		Desvio padrão		0,1	
<i>Liner</i>						
Amostra	M1		M2		M3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	141,2	0,6	119,8	0,3	104,5	0,1
2	111,5	0,3	126,5	2,2	103,8	0,5
3	117,1	0,7	112,8	0,2	139,2	0,2
4	114,8	0,3	86,2	0,1	120,6	0,1
5	110,7	0,7	107,3	0,4	132,0	0,2
6	121,5	0,5	108,7	0,4	126,8	0,5
7	114,1	0,3	127,8	0,1	132,2	0,1
8	114,1	0,2	101,3	0,3	127,7	0,2
Média (°)	118,1		111,3		123,4	
Desvio padrão	0,2		0,7		0,2	
Média (°)	117,6		Desvio padrão		0,2	

Tabela 41 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	117,5	0,8	127,1	1,2	104,2	1,2
2	110,1	0,2	107,7	0,5	120,7	0,5
3	117,3	0,4	99,7	1,4	103,6	0,2
4	122,8	1,0	95,5	0,6	94,0	1,0
5	104,4	0,4	98,0	0,8	92,4	0,5
6	127,2	0,4	102,8	0,2	89,5	0,8
7	107,5	0,2	110,5	0,4	115,6	1,3
8	103,7	0,4	122,1	0,2	125,1	1,5
Média (°)	113,8		107,9		105,6	
Desvio padrão	0,3		0,4		0,4	
Média (°)	109,1		Desvio padrão		0,1	
Composto Cinzento						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	sem ângulo de contacto- a gota espalha-se					
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
Média (°)	-		-		-	
Desvio padrão	-		-		-	
Média (°)	-		Desvio padrão		-	
<i>Liner</i>						
Amostra	MD 1		MD 2		MD 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	sem ângulo de contacto- a gota espalha-se					
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
Média (°)	-		-		-	
Desvio padrão	-		-		-	
Média (°)	-		Desvio padrão		-	

Tabela 41 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MDA 1		MDA2		MDA3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	106,6	0,1	105,0	0,6	120,1	0,6
2	102,0	0,5	97,4	0,4	101,4	0,2
3	123,4	0,6	115,8	0,2	118,4	0,2
4	109,0	0,4	99,6	0,3	95,2	0,8
5	113,7	0,5	99,1	0,5	118,3	0,7
6	118,1	0,2	103,3	0,1	100,5	0,3
7	105,8	0,1	101,7	0,3	94,2	0,2
8	118,3	0,3	107,8	0,9	91,3	0,3
Média (°)	112,1		103,7		104,9	
Desvio padrão	0,2		0,2		0,2	
Média (°)	106,9		Desvio padrão		0,0	
Composto Cinzento						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	84,4	0,9	86,6	0,1	87,7	0,6
2	73,4	0,1	65,8	0,3	73,3	0,6
3	73,5	0,3	78,6	0,2	68,1	0,5
4	62,9	0,1	-	-	83,8	0,5
5	75,7	0,1	-	-	-	-
6	89,3	0,2	-	-	-	-
7	61,0	0,2	-	-	-	-
8	68,1	0,3	-	-	-	-
Média (°)	73,5		77,0		78,2	
Desvio padrão	0,2		0,1		0,1	
Média (°)	76,3		Desvio padrão		0,1	
<i>Liner</i>						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	115,9	0,2	98,7	0,2	106,1	0,3
2	104,3	0,1	102,6	0,3	119,8	0,4
3	119,6	0,7	130,1	1,3	116,1	0,4
4	115,7	0,4	117,5	0,1	111,5	0,2
5	112,4	0,3	123,4	0,5	115,4	0,3
6	110,9	0,2	105,1	0,3	107,8	0,4
7	118,4	0,1	135,3	0,7	112,2	0,5
8	124,4	0,1	118,0	0,6	115,2	0,5
Média (°)	115,2		116,3		113,0	
Desvio padrão	0,2		0,3		0,1	
Média (°)	114,8		Desvio padrão		0,1	

Tabela 41 - Continuação

Composto preto						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	122,1	0,8	102,7	1,1	106,1	1,1
2	108,2	0,7	129,3	0,9	110,1	0,5
3	94,7	0,6	104,8	0,7	114,5	0,5
4	104,6	1,1	109,3	0,7	102,7	0,4
5	92,4	1,1	112,9	0,5	104,1	0,8
6	90,6	0,6	92,5	0,5	107,9	0,6
7	100,5	0,7	120,1	0,7	106,5	0,3
8	105,1	0,4	95,2	1,0	103,6	0,1
Média (°)	102,3		108,3		106,9	
Desvio padrão	0,2		0,2		0,3	
Média (°)	105,8		Desvio padrão		0,0	
Composto Cinzento						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	78,0	0,3	84,7	0,0	74,0	0,3
2	65,9	0,6	88,3	0,0	82,5	0,2
3	89,4	0,7	76,9	0,7	66,1	1,5
4	65,5	0,8	66,3	0,2	63,2	0,5
5	76,4	0,8	57,1	0,3	77,8	1,3
6	74,1	0,7	51,7	0,4	70,5	0,5
7	81,5	0,4	60,7	0,7	75,2	0,4
8	56,3	0,3	70,2	0,3	83,3	0,1
Média (°)	73,4		69,5		74,1	
Desvio padrão	0,2		0,2		0,5	
Média (°)	72,3		Desvio padrão		0,1	
<i>Liner</i>						
Amostra	MC 1		MC 2		MC 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	107,3	1,1	133,6	1,0	126,0	0,7
2	118,5	0,7	124,4	1,7	133,4	0,7
3	111,6	1,3	115,8	0,2	114,9	0,6
4	110,9	0,9	123,0	0,6	125,8	0,7
5	101,9	0,6	129,2	0,6	100,5	0,3
6	105,0	0,4	117,8	0,4	112,7	0,3
7	122,8	0,8	124,6	0,6	107,7	0,8
8	104,8	0,3	112,7	0,9	106,5	1,4
Média (°)	110,3		122,6		115,9	
Desvio padrão	0,3		0,4		0,3	
Média (°)	116,3		Desvio padrão		0,1	

ANEXO K – MEDIÇÕES DE ÂNGULO DE CONTACTO APÓS 1 LAVAGEM**Tabela 42 – Ângulo de contacto com água**

Composto preto						
Amostra	MDA 1		MDA2		MDA3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	128,0	0,6	128,3	0,4	106,6	0,1
2	137,0	0,6	139,8	1,8	134,9	1,9
3	130,6	0,7	126,7	0,7	131,7	1,1
4	130,2	0,4	143,3	0,6	134,0	1,3
5	147,9	1,5	136,4	0,5	130,8	0,5
6	140,7	0,7	142,7	0,5	110,6	0,2
7	136,7	2,7	135,4	1,9	125,2	1,0
8	139,6	0,5	127,4	1,3	144,5	1,6
Média (°)	136,3		135,0		127,3	
Desvio padrão	0,7		0,6		0,6	
Média (°)	132,8		Desvio padrão		0,1	
Composto Cinzento						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	112,3	0,1	110,8	0,6	102,3	0,7
2	112,5	0,1	119,1	1,0	103,5	0,5
3	107,2	0,7	109,7	1,4	103,7	0,8
4	112,5	0,1	120,8	1,3	108,0	0,7
5	125,1	0,7	112,5	0,4	112,2	1,0
6	134,5	0,7	109,5	0,8	105,4	0,1
7	117,5	0,2	103,9	0,5	115,7	0,3
8	109,1	0,6	111,7	1,2	108,0	0,2
Média (°)	116,3		112,2		107,4	
Desvio padrão	0,3		0,4		0,3	
Média (°)	111,9		Desvio padrão		0,0	
<i>Liner</i>						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	154,9	1,1	143,0	0,8	146,3	0,1
2	164,6	0,5	153,0	0,8	148,7	0,3
3	157,0	0,8	140,0	0,9	151,0	1,4
4	156,7	1,2	148,5	0,7	143,6	0,1
5	161,9	0,4	144,6	0,6	148,1	0,2
6	167,4	0,8	156,2	0,5	146,4	0,6
7	150,6	0,6	165,2	0,6	155,4	0,8
8	158,9	0,5	165,0	0,4	154,0	1,1
Média (°)	159,0		151,9		149,2	
Desvio padrão	0,3		0,2		0,4	
Média (°)	153,4		Desvio padrão		0,1	

Tabela 43 – Ângulo de contacto com diiodometano

Composto preto						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	137,8	0,2	117,4	0,4	137,4	0,4
2	149,2	0,2	127,7	0,2	137,6	0,1
3	140,3	0,2	116,5	0,4	140,4	0,4
4	135,0	0,6	126,6	0,3	121,7	0,2
5	152,9	0,2	133,3	0,3	143,9	0,4
6	134,6	0,2	125,1	0,2	143,0	0,4
7	135,9	0,3	127,5	0,1	127,6	0,2
8	144,2	0,7	127,0	0,1	127,3	0,4
Média (°)	141,2		125,1		134,8	
Desvio padrão	0,2		0,1		0,1	
Média (°)	133,7		Desvio padrão		0,0	
Composto Cinzento						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	122,1	0,3	111,1	0,3	117,2	0,3
2	121,8	0,1	136,8	0,2	99,1	0,3
3	105,9	0,1	125,2	0,1	98,3	0,4
4	109,7	0,2	137,4	0,3	109,0	0,1
5	111,5	0,2	106,2	0,1	109,2	0,1
6	122,2	0,3	117,3	0,1	110,6	0,1
7	113,1	0,3	122,5	0,3	123,1	1,6
8	121,9	0,1	106,9	0,3	122,4	0,4
Média (°)	116,0		120,4		111,1	
Desvio padrão	0,1		0,1		0,5	
Média (°)	115,9		Desvio padrão		0,2	
<i>Liner</i>						
Amostra	MDA 1		MDA 2		MDA 3	
Run-No	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)	CA(°)	Erro (±)
1	130,7	0,3	125,4	0,4	128,5	0,1
2	139,7	0,5	126,9	0,3	153,3	0,9
3	146,5	0,4	122,9	0,4	108,4	0,1
4	121,0	0,3	116,4	0,2	119,9	0,3
5	121,8	0,5	112,3	0,6	137,4	0,3
6	114,9	0,2	115,5	0,4	108,9	0,2
7	140,9	0,5	115,5	0,4	121,8	0,2
8	139,5	0,2	140,0	0,2	103,6	0,3
Média (°)	131,9		121,9		122,7	
Desvio padrão	0,1		0,1		0,2	
Média (°)	125,5		Desvio padrão		0,1	

ANEXO L – NORMAS EUROPEIAS APLICÁVEIS ÀS LUVAS DE PROTEÇÃO

Para poderem ser comercializadas, as luvas de proteção industrial necessitam obrigatoriamente de ser certificadas segundo as normas Europeias EN420:2005 - Luvas de proteção - Requisitos gerais e métodos de ensaio e EN388:2005 - Luvas de proteção contra riscos mecânicos.

EN388:2005 – Luvas de proteção contra riscos mecânicos

Esta norma especifica requisitos e métodos de ensaio por forma a avaliar a performance física e mecânica das luvas de proteção, nomeadamente resistência à abrasão, corte, rasgo e perfuração, cujos níveis de desempenho se encontram na tabela 44.

Tabela 44 - Níveis de desempenho

Ensaio	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5
A - Resistência à abrasão (nº de ciclos)	100	500	2000	8000	-
B - Resistência ao corte por lâmina (índice)	1,2	2,5	5,0	10,0	20,0
C - Resistência ao rasgo (N)	10	25	50	75	-
D - Resistência à perfuração (N)	20	60	100	150	-

As propriedades mecânicas da luva devem ser representadas pelo pictograma para riscos mecânicos seguido por 4 números de níveis de desempenho, tabela 44 e figura 58.



Figura 58 - Pictograma para riscos mecânicos