



UNIVERSIDADE D  
**COIMBRA**

Lígia Daniela Ferreira Amaral

**ESTUDO DO IMPACTO DA REUTILIZAÇÃO DE  
FORMULAÇÕES QUÍMICAS PARA  
REVESTIMENTO EM LUVAS DE SUPORTE  
TÊXTIL**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e pelo Engenheiro João Carlos Queimadela Bento e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.**

Julho de 2021



Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

# Estudo do impacto da reutilização de formulações químicas para revestimento em luvas de suporte têxtil

Lígia Daniela Ferreira Amaral

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e pelo Engenheiro João Carlos Queimadela Bento e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Julho de 2021



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



Um agradecimento especial à Ansell Portugal pela oportunidade de realizar a Dissertação em Engenharia Química em ambiente empresarial. Agradeço todo o apoio prestado e os meios facultados para a sua realização.





*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”*

**José de Alencar**



## **AGRADECIMENTOS**

---

Ao chegar ao fim desta jornada que tanto me enriqueceu a vários níveis, gostaria de expressar o meu reconhecimento e gratidão a todas as pessoas que fizeram parte dela.

À Professora Doutora Cristina Gaudêncio, o meu especial e enorme agradecimento, por aceitar entrar neste desafio comigo: não poderia ter sido diferente, nem melhor. Agradeço o percurso de partilha, todo o acompanhamento, orientação, disponibilidade, simpatia e apoio incondicional.

Um especial agradecimento ao Engenheiro João Bento. Por, primeiramente, num Estágio de Verão me permitir ter o meu primeiro contacto com a realidade de um Engenheiro Químico. Depois, pelo voto de confiança que depositou em mim para a realização deste Estágio Curricular, uma oportunidade que jamais esquecerei. Agradeço por me testemunhar generosamente a sua experiência, pela sua disponibilidade, dedicação, simpatia e por todas as palavras enriquecedoras que serão uma mais-valia no meu futuro profissional.

Agradeço a todas as pessoas que são a Ansell Portugal, por me terem colocado à disposição todos os recursos possíveis à realização deste projeto. Gostaria, particularmente, de agradecer a algumas pessoas que estiveram do início ao fim a torcer por mim: À Catarina, pelo apoio incondicional e amizade, por me receber e integrar tão bem, pelas conversas que recordarei sempre com carinho e por pacientemente me transmitir o seu conhecimento. Ao Sr Teixeira, Bernardo, Eduardo e Luís, pela boa disposição e por me auxiliarem inúmeras vezes em tudo o que estava ao seu alcance. À Maria, Mariana e Vanessa pela entreaajuda, por todas as palavras de incentivo e alegria que me transmitiram. A todas as pessoas dos diferentes departamentos que, com um sorriso, estiveram sempre prontas a ajudar.

Agradeço ao Professor Doutor Jorge Coelho e à Professora Doutora Graça Rasteiro, toda a disponibilidade e apoio concebido. À Solange, pela ajuda no laboratório do DEQ. Ao CIEPQPF, por todas as análises realizadas.

A toda a minha família... Em especial, aos meus pais, ao meu namorado, à minha irmã, cunhado e avó. Eles que são o meu porto de abrigo, a quem devo a pessoa que sou. Por me motivarem e encorajarem, incentivarem-me a lutar diariamente pelos meus sonhos e por abraçarem todas as minhas conquistas - As minhas vitórias são deles também!

Aos meus amigos, por me mostrarem o valor sentido da amizade e por me fazerem sorrir. Especialmente, à Ana, Inês, Maria João e Cindi pelos divertidos almoços ao longo destes meses de trabalho, pelos bons momentos partilhados, pela união e por torcerem sempre por mim.

Que sorte foi o meu caminho se cruzar com o vosso, a todos muito obrigada!



## RESUMO

---

A presente dissertação enquadrou-se num projeto de aumento da eficácia da reutilização das suspensões químicas da Ansell Portugal. Esta empresa é líder global em equipamentos de proteção para as mãos e braços, cria e desenvolve as soluções têxteis (*liners*) e as suspensões químicas que constituem o seu revestimento.

Face à política de sustentabilidade “*Zero Waste*” da Ansell, no final do processo de produção, as suspensões são armazenadas para que se possa proceder à sua reutilização, em ciclos de produção seguintes. O objetivo deste projeto é estudar a causa associada aos problemas que algumas suspensões reutilizadas têm causado à Ansell, que se pensa estarem relacionados com o tempo de armazenamento. Utilizou-se como caso de estudo a suspensão à base de acrilonitrilo butadieno carboxilado - NITPUG, a que atualmente se reflete num maior prejuízo.

O estudo foi dividido em quatro partes, começando por se centrar no componente maioritário da suspensão química, o acrilonitrilo butadieno carboxilado (látex). O objetivo foi avaliar a influência que as condições de transporte têm no látex, de modo a perceber se os problemas mencionados estão relacionados com a origem. Para o efeito, realizou-se um estudo da viscosidade em função da temperatura e a análise do potencial zeta e tamanho de partículas, ao longo do tempo de armazenamento. Concluiu-se que a viscosidade do látex é pouco sensível à variação da temperatura analisada (4 °C a 25 °C) e que as condições de transporte não comprometeram a estabilidade do látex.

O segundo estudo foi referente à suspensão NITPUG, armazenada durante cinco semanas. Através de técnicas analíticas, como FTIR e TGA, foi possível a caracterização físico-química da suspensão. Para além disso, analisou-se a estabilidade através do potencial zeta, bem como o tamanho médio de partículas. Neste estudo também foi englobado o acompanhamento das variáveis *critical to process* (CTP). Apesar de a suspensão não se poder considerar desestabilizada, foi evidente a variação dos valores de potencial zeta, bem como do pH e da viscosidade, sugerindo alguma alteração na suspensão.

As características da suspensão NITPUG foram também comparadas com as de outra suspensão que não é tão propícia à origem de problemas. Neste estudo foram englobadas três análises: a influência 1) da *curing paste* e 2) do dióxido de titânio, através da avaliação do potencial zeta, tamanho de partículas e análise FTIR; 3) a avaliação do potencial zeta das dispersões *in house* e *outsourced*, que confirmou maior estabilidade das dispersões fornecidas.

O último estudo consistiu na análise do processo às escalas laboratorial e industrial, sendo que foram realizadas seis experiências variando entre elas a dispersão que foi adicionada ao látex. Em cada ensaio foi adicionado um dos elementos-chave (solução de ácido ou hidróxido de amónia), com o intuito de se verificar o impacto que estes fatores têm em alguns componentes da suspensão.

As principais conclusões retiradas destas experiências podem ser representadas por um triângulo, que sugere o compromisso necessário entre as dispersões e os dois elementos-chave, solução de ácido e hidróxido de amónia, a fim de ser alcançado um processo eficiente.

Sendo este um projeto dinâmico e exigente, há a necessidade de continuar a aprofundar este estudo. Como trabalhos futuros, propõe-se um *benchmark* das dispersões *outsourced* e um estudo para identificar um regulador do pH mais indicado para o meio.

**Palavras-Chave:**

Suspensões químicas, luvas técnicas, reutilização, dispersões, estabilidade, potencial zeta

## ABSTRACT

---

This MSc Thesis was part of a project to increase the efficiency of the reuse of chemical suspensions at Ansell Portugal. This company is a global leader in protection equipment for hands and arms, creates and develops textile solutions (liners) and chemical suspensions for these coatings.

According to the Ansell's "Zero Waste" sustainability policy, the chemical suspensions are stored at the end of the production process, to be reused in subsequent production cycles. The goal of this project is to study the origin of problems that some reused suspensions have caused at Ansell, which is considered to be related to their storage time. The suspension based on carboxylated acrylonitrile butadiene – NITPUG was used as case of the study, due to the fact that it is currently the one causing more problems.

The study was divided into four parts. The first study was concerned with the major component of the chemical suspensions, the carboxylated acrylonitrile butadiene (latex). The aim of this study was to evaluate the influence that transport conditions may have on latex. Therefore, a study of the viscosity at different temperatures was carried out as well as the analysis of the zeta potential and particle size along the storage time. It was concluded that in the range 4 °C to 25 °C, the temperature was not relevant for latex viscosity and that the transport conditions did not compromise the stability of the latex.

The second study was centered on the NITPUG suspension, which had been stored for five weeks. Making use of analytical techniques, such as FTIR and TGA, the physicochemical characterization of the suspension was carried out. Furthermore, stability was analyzed through the zeta potential, as well the average particle size. This study also included the follow-up of the critical to process variables. Although suspension cannot be considered destabilized during storage, a variation of zeta potential, pH and viscosity values was evident, suggesting some change in the suspension.

The characteristics of NITPUG suspension were also compared to another suspension, which usually does not cause process problems. In this study, three comparative analyses were included: the influencer of 1) the curing paste and 2) titanium dioxide, through the evaluation of zeta potential, particle size and FTIR analysis; 3) the assessment of in-house and outsource dispersions zeta potential, which confirmed the greater stability of outsource dispersions.

The last study consisted on the analysis of the process at laboratory and industrial scales. Throughout this study, six experiments were carried out, varying among them the dispersion

that was added to the latex. In each experiment one of the key elements (acid solution and ammonia hydroxide) were added to assess if these factors have an impact on some components of suspension.

The main conclusion drawn from this project can be represented by a triangle, which suggests that, to achieve an efficient process, a compromise between the dispersions and the two key elements (acid solution and ammonia hydroxide) must be reached.

This proved to be a dynamic and demanding project, and it will be necessary to gather more information. As future work, a benchmark of outsource dispersions and a study of a different and better pH regulator for the medium are proposed.

**Keywords:**

Chemical suspension, technical gloves, reuse, dispersions, stability, zeta potential

# ÍNDICE

---

|  |             |
|--|-------------|
| <b>AGRADECIMENTOS.....</b>   | <b>i</b>    |
| <b>RESUMO .....</b>  | <b>iii</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>  | <b>v</b>    |
| <b>ÍNDICE .....</b>  | <b>vii</b>  |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>  | <b>ix</b>   |
| <b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>  | <b>xiii</b> |
| <b>NOMENCLATURA.....</b>   | <b>xv</b>   |
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>  | <b>1</b>    |
| 1.1 Motivação do estudo .....  | 4           |
| 1.2 Objetivos do trabalho .....  | 5           |
| 1.3 Estrutura da dissertação.....  | 6           |
| <b>2. ENQUADRAMENTO DO PROCESSO E CASO DE ESTUDO .....</b>                     | <b>7</b>    |
| 2.1 Revestimentos químicos: caso de estudo NITPUG.....                         | 7           |
| 2.2 Processo de produção de uma luva com revestimento NITPUG .....             | 9           |
| <b>3. TÉCNICAS SELECIONADAS E PLANEAMENTO DO ESTUDO.....</b>                   | <b>11</b>   |
| 3.1 Técnicas selecionadas.....   | 11          |
| 3.1.1 Viscosidade, pH, tensão superficial, temperatura e microbiologia.....    | 13          |
| 3.1.2 Potencial zeta e tamanho de partículas .....                             | 16          |
| 3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..... | 17          |
| 3.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....                                     | 17          |
| 3.2 Planeamento do estudo.....   | 19          |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>21</b>   |
| 4.1 Estudo do acrilonitrilo butadieno carboxilado .....                        | 21          |
| 4.1.1 Análise da viscosidade em função da temperatura de armazenamento .....   | 21          |
| 4.1.2 Análise do potencial zeta e tamanho de partículas .....                  | 23          |
| 4.2 Estudo da suspensão NITPUG ao longo do tempo de armazenamento .....        | 24          |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 4.2.1     | Viscosidade, pH, tensão superficial e microbiologia .....                                      | 25        |
| 4.2.2     | Potencial zeta e tamanho de partículas .....   | 28        |
| 4.2.3     | Análise Termogravimétrica (TGA) .....  | 32        |
| 4.2.4     | Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....                         | 33        |
| 4.3       | NITPUG: Estudo comparativo com a suspensão do artigo 11-435 .....                              | 38        |
| 4.3.1     | Estudo da influência da dispersão <i>curing paste</i> .....                                    | 40        |
| 4.3.2     | Estudo da influência da dispersão de dióxido de titânio .....                                  | 43        |
| 4.3.3     | Análise da estabilidade das dispersões .....   | 46        |
| 4.4       | Análise do processo à escala laboratorial/escala industrial da suspensão NITPUG..              | 49        |
| <b>5.</b> | <b>PERSPETIVAS FUTURAS.....</b>  | <b>57</b> |
| <b>6.</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>   | <b>59</b> |
|           | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>61</b> |
|           | <b>ANEXOS .....</b>  | <b>65</b> |
|           | <b>Anexo A</b> – Descrição detalhada das técnicas selecionadas para o estudo. ....             | 67        |
|           | <b>Anexo B</b> – Valores obtidos do potencial zeta e tamanho de partículas ao longo do estudo. | 69        |

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1. Segmentos de negócios do grupo Ansell .....  | 1  |
| Figura 1.2. Evolução histórica da Ansell Portugal. ....  | 3  |
| Figura 2.1. Artigo Hyflex 11-421 .....   | 7  |
| Figura 2.2. Artigo Hyflex 11-423 .....   | 7  |
| Figura 2.3. Artigo Hyflex 11-425 .....   | 7  |
| Figura 2.4. Reação química do XNBR. ....   | 8  |
| Figura 2.5. Sequência dos tanques de imersão do processo de produção de uma luva com revestimento NITPUG. ....   | 9  |
| Figura 3.1. Spindle S3 para medição da viscosidade .....   | 12 |
| Figura 3.2. Teste <i>Cult Dip Combi</i> para deteção de bactérias e fungos; Amostra não contaminada (esquerda) e amostra contaminada (direita). ....           | 12 |
| Figura 3.3. Célula DTS1070 para análise do potencial zeta.....   | 12 |
| Figura 3.4. Revestimento fino resultado de um pH abaixo do especificado. ....  | 14 |
| Figura 3.5. Revestimento espesso resultado de um pH acima do especificado.....   | 14 |
| Figura 3.6. Passagem do revestimento para o interior do <i>liner</i> (penetração) resultado de uma TS abaixo do especificado.....                              | 14 |
| Figura 3.7. Falta de adesão do revestimento ao <i>liner</i> resultado de uma TS acima do especificado. ....  | 14 |
| Figura 3.8. Escorrimentos resultado de uma T abaixo do especificado. ....  | 15 |
| Figura 3.9. Aspeto "engelhado" resultado de uma T acima do especificado. ....  | 15 |
| Figura 3.10. Dupla camada elétrica na superfície de uma partícula. ....  | 16 |
| Figura 3.11. Resultado do teste empírico de clorofórmio para a suspensão química NITPUG_N. ....  | 18 |
| Figura 3.12. Resultado do teste empírico de clorofórmio para a suspensão química com quatro semanas de armazenamento.....                                      | 18 |
| Figura 3.13. Planeamento do estudo.....  | 19 |
| Figura 4.1. Chegada do látex à Ansell (I) e variação da viscosidade ao longo do tempo em dois locais de armazenamento distintos: A (4 °C) e B (21-25 °C) ..... | 22 |
| Figura 4.2. Estudo do látex. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).....       | 23 |
| Figura 4.3. Reticulado formado à superfície da amostra no contentor de armazenamento (t = 0 semanas).. ....  | 24 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4.4. Estudo das variáveis <i>critical to process</i> . Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) pH; (b) Viscosidade; (c) Tensão superficial.....   | 25 |
| Figura 4.5. Representação do que foi observado no contentor de armazenamento ao longo do tempo, destacando-se: A) Formação de reticulado à superfície, de t = 0 a 2 semanas; B) Surgimento de sedimentado a partir de t = 3 semanas.....   | 27 |
| Figura 4.6. Resultado do teste <i>Cult Dip Combi</i> para a suspensão NITPUG.....  | 27 |
| Figura 4.7. Estudo da suspensão NITPUG. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).....  | 28 |
| Figura 4.8. Luvas defeituosas produzidas com o revestimento NITPUG II (com 20% do NITPUG armazenado uma semana e meia).....  | 30 |
| Figura 4.9. Estudo da suspensão NITPUG, ao longo do tempo de armazenamento e valores obtidos para a NITPUG II, ao fim do ciclo de produção. Análise de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).....  | 31 |
| Figura 4.10. Análise termogravimétrica à suspensão NITPUG_N (a) e com quatro semanas de armazenamento (b).....   | 32 |
| Figura 4.11. Espectro FTIR do acrilonitrilo butadieno carboxilado (preto) e da suspensão NITPUG_N (laranja).....   | 33 |
| Figura 4.12. Reação entre o óxido de zinco e o grupo carboxílico do XNBR.....  | 34 |
| Figura 4.13. Espectro FTIR da suspensão NITPUG com t = 0 e 4 semanas de armazenamento, reticulado formado à superfície da amostra NITPUG armazenada e da NITPUG II (produção defeituosa).....  | 35 |
| Figura 4.14. Estudo à escala laboratorial de duas suspensões NITPUG: de referência e com antioxidante. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).....   | 36 |
| Figura 4.15. Espectros FTIR de duas suspensões NITPUG: de referência e com antioxidante (t = 0 e t = 4 semanas de armazenamento), à escala laboratorial.....   | 37 |
| Figura 4.16. Dispersões que integram as suspensões NITPUG e 11-435 e sua constituição ..   | 39 |
| Figura 4.17. Esquematização dos estudos referentes à avaliação da influência das dispersões na suspensão NITPUG.....   | 40 |
| Figura 4.18. Estudo à escala laboratorial de duas suspensões NITPUG: de referência e sem dispersão de <i>curing paste</i> , substituindo pelas dispersões adicionadas separadamente. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita). ..... | 42 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 4.19. Espectros FTIR de duas suspensões NITPUG: de referência e sem dispersão de <i>curing paste</i> , substituindo pelas dispersões adicionadas separadamente (t = 0 e t = 4 semanas de armazenamento), à escala laboratorial.....            | 42 |
| Figura 4.20. Estudo à escala laboratorial de duas suspensões NITPUG: de referência e sem dispersão de dióxido de titânio. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita)..... | 44 |
| Figura 4.21. Espectros FTIR de duas suspensões NITPUG: de referência e sem dispersão de dióxido de titânio (t = 0 e t = 4 semanas de armazenamento), à escala laboratorial. ....  | 45 |
| Figura 4.22. Reticulado formado aquando do armazenamento da formulação NITPUG (escala industrial).....  | 51 |
| Figura 4.23. Reticulado formado recorrendo ao excesso de NH <sub>4</sub> OH (escala laboratorial).....  | 51 |
| Figura 4.24. Reticulado formado recorrendo ao excesso de solução de ácido (escala laboratorial) .....   | 51 |
| Figura 4.25. Espectros FTIR do acrilonitrilo butadieno carboxilado e dos reticulados, formados no laboratório, com a adição dos agentes de cura e excesso de solução de ácido e hidróxido de amónia. ....   | 51 |
| Figura 4.26. Látex líquido (início da experiência A <sub>1</sub> ). ....  | 53 |
| Figura 4.27. Surgimento de agregados com a adição de 10 ml de solução de ácido.....   | 53 |
| Figura 4.28. Reticulação total do látex com 24 ml de solução de ácido. ....   | 53 |
| Figura 4.29. Processo de coagulação do látex. a) partículas carregadas negativamente com forças de repulsão entre elas; b) neutralização da carga das partículas por adição do ácido (H <sup>+</sup> ), provocando a sua coagulação. ....             | 53 |
| Figura 4.30. Triângulo de compromisso para alcançar uma produção eficiente. ....  | 55 |



# ÍNDICE DE TABELAS

---

|   |    |
|---|----|
| Tabela 2.1. Componentes químicos que integram a suspensão NITPUG e função que desempenham. ....   | 9  |
| Tabela 3.1. Parâmetros/Técnicas selecionados para o estudo, motivo da sua seleção, valores de referência e equipamento utilizado para a sua medição. ....   | 12 |
| Tabela 3.2 Influência dos extremos inferior (-) e superior (+) nos limites especificados para os CTP's, consequência nos CTQ's e defeitos associados. ....  | 14 |
| Tabela 4.1. Valores de potencial zeta da suspensão NITPUG ao longo do tempo de armazenamento e grau de estabilidade correspondente. ....  | 28 |
| Tabela 4.2. Bandas relevantes associadas aos espectros presentes na Figura 4.11 e ligações que estas representam. ....  | 34 |
| Tabela 4.3. Comparação entre a suspensão NITPUG e a suspensão 11-435. ....  | 38 |
| Tabela 4.4. Constituição da suspensão NITPUG sem dispersão <i>curing paste</i> . ....   | 41 |
| Tabela 4.5. Constituição da suspensão NITPUG sem dispersão de dióxido de titânio. ....  | 44 |
| Tabela 4.6. Potencial zeta das dispersões produzidas <i>in house</i> e <i>outsourc</i> e no início e decorridas duas semanas de armazenamento. ....   | 46 |
| Tabela 4.7. Elementos-chave diferenciadores das escalas laboratorial/industrial, a sua importância no processo e justificação da diferença relativamente à escala. ....   | 50 |
| Tabela 4.8. Descrição das experiências com a solução de ácido e hidróxido de amônia realizadas para uma proporção de cem gramas de látex e respetivos resultados. ....  | 52 |
| Tabela A.1. Descrição da medição dos parâmetros/utilização das técnicas: viscosidade, pH, TS, FTIR, potencial zeta, tamanho de partículas e TGA. ....   | 67 |
| Tabela B.1. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas do acrilonitrilo butadieno carboxilado, ao longo do tempo de armazenamento .....  | 69 |
| Tabela B.2. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas do NITPUG, ao longo do tempo de armazenamento e do caso NITPUG II (produção defeituosa com 20% de NITPUG, com t = 1,5 semanas de armazenamento). .... | 69 |
| Tabela B.3. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas da experiência realizada ao NITPUG com antioxidante, comparando com a de referência .....   | 69 |

Tabela B.4. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas da experiência realizada ao NITPUG sem a sem a dispersão curing paste, comparando com a de referência ..... 70

Tabela B.5. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas da experiência realizada ao NITPUG sem a dispersão dióxido de titânio, comparando com a de referência ..... 70

# NOMENCLATURA

---

CIEPQPF – Centro de Investigação de Engenharia de Processos Químicos e Produtos Florestais

CTP – *Critical to process*

CTQ – *Critical to quality*

DEQ – Departamento de Engenharia Química

DLS – Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dynamic Light Scattering*)

ELS – Espalhamento de Luz Eletroforético (*Electrophoretic Light Scattering*)

EPI – Equipamentos de Proteção Individual

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectrometry*)

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

LP – Linha de Produção

NITPUG II – Suspensão com 20% de NITPUG reutilizado com 1,5 semanas de armazenamento

NITPUG\_N – NITPUG nova

t – tempo

T - Temperatura

TGA – Análise Termogravimétrica

TS – Tensão Superficial

XNBR – Acrilonitrilo butadieno carboxilado



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

O presente trabalho foi elaborado no âmbito da Dissertação em Engenharia Química, que decorreu na empresa Ansell Portugal, e no Departamento de Engenharia Química (DEQ), da Universidade de Coimbra.

A Ansell é uma empresa multinacional australiana, líder mundial na produção de luvas técnicas para a indústria e em equipamentos de proteção individual (EPI). O grupo visa “criar um mundo onde as pessoas possam desfrutar da proteção ideal contra o risco a que estão expostas”. O seu negócio é dividido em três segmentos, representados na Figura 1.1.

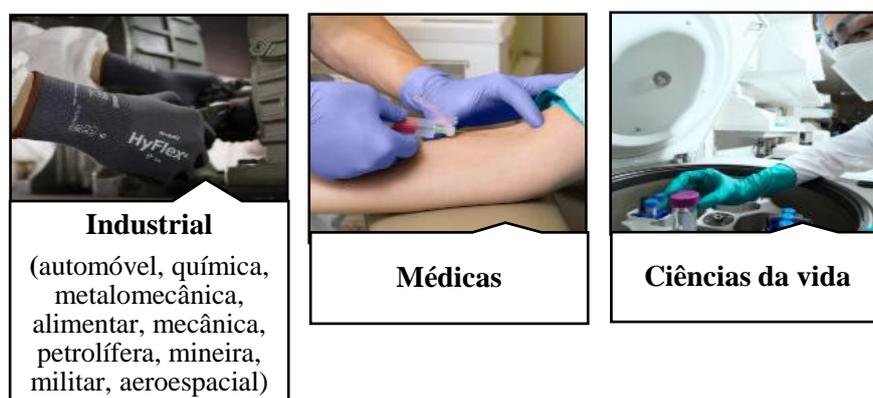


Figura 1.1. Segmentos de negócios do grupo Ansell. (Ansell, 2021a)

O grupo está presente em quatro regiões do mundo (América do Norte; América Latina/Caraíbas; Europa, Médio Oriente e África; Ásia Pacífico) e, atualmente, conta com mais de 13 000 colaboradores, está representado em 55 países, sendo que 12 são unidades industriais e de desenvolvimento. (Ansell, 2020; Ansell, 2021b)

Na Figura 1.2, encontra-se uma cronologia temporal da evolução histórica da Ansell Portugal, sediada em Vila Nova de Poiares. Esta empresa caracteriza-se por criar, desenvolver e produzir soluções têxteis (*liners*) e o seu revestimento com suspensões químicas, que conferem diferentes propriedades ao produto, proporcionando soluções para o setor da proteção de mãos em atividades na indústria.

## 1 Introdução

A Ansell é uma empresa que visa a sustentabilidade, sendo certificada de acordo com as normas ISO 9001 e ISO 14001. O foco da Ansell é trabalhar no sentido da política “*Zero Waste*”, que atualmente é alcançada por meio da abordagem 3R da gestão de resíduos: Reduzir, Reutilizar e Reciclar. (Ansell, 2020)

Desta forma, todo o processo da Ansell é conduzido no sentido de minimizar o desperdício, maximizar os recursos e atender aos padrões de sustentabilidade pelos quais a empresa se rege.

Assim, um caso onde é possível verificar este comprometimento da empresa face às medidas de sustentabilidade, diz respeito às suspensões químicas que são armazenadas ao fim de cada ciclo de produção, com o intuito de serem posteriormente reutilizadas.

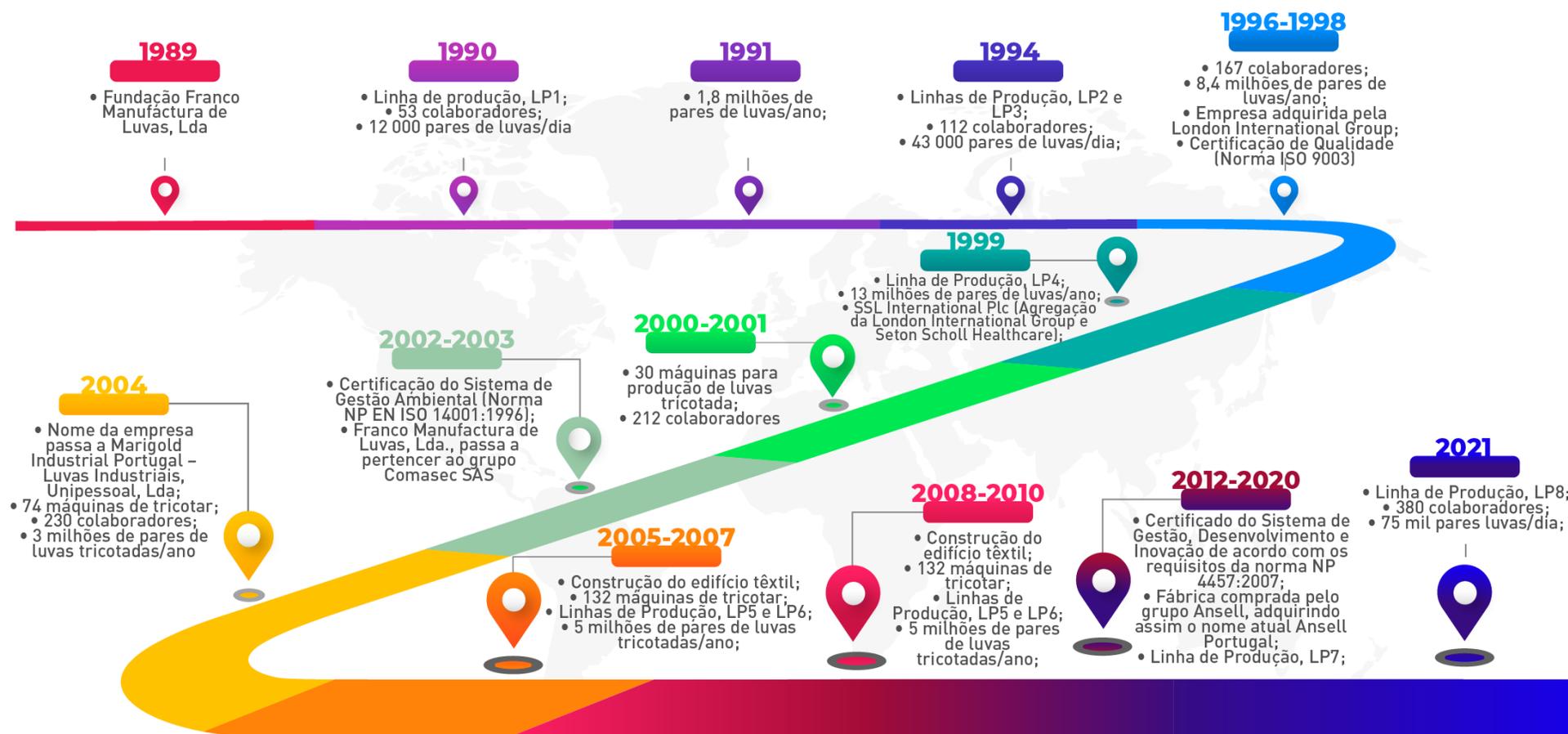


Figura 1.2. Evolução histórica da Ansell Portugal.

## 1 Introdução

### 1.1 Motivação do estudo

Na Ansell, algumas suspensões químicas que são utilizadas para os revestimentos das luvas de suporte têxtil têm vindo a constituir problemas que são evidenciados ao longo do seu ciclo de produção e que se reflete, frequentemente, em luvas defeituosas e *downtimes*<sup>1</sup> das linhas de produção (LP).

Sendo que as suspensões químicas utilizadas na Ansell são armazenadas para posterior reutilização, a presente dissertação surgiu com a necessidade de estudar a influência do tempo no armazenamento das suspensões. Pretendeu-se entender o impacto que este tem na sua reutilização e que leva muitas vezes ao comprometimento da produção, sendo que elevadas quantidades de produto tornam-se resíduo e é despendido tempo na resolução do problema. Em suma, reflete-se num elevado prejuízo da produção.

Através de um registo de dados efetuado pela equipa de gestão das suspensões de revestimento, foi possível verificar com o apoio do Departamento Financeiro que, relativamente à suspensão que atualmente constitui maior prejuízo na Ansell Portugal, num período de onze meses (dezembro de 2019 a outubro de 2020) foi rejeitada uma quantidade que equivalia à produção mensal de 17 300 pares de luvas, a que corresponde um valor de 430 000€. Para além disso, pode constatar-se que o período mensal de *downtime* constitui 3% do tempo de produção.

A nível do grupo Ansell, o processo produtivo e as suspensões químicas para os revestimentos das luvas são comuns a todas as unidades industriais. Assim, se estes valores são uma representação da Ansell Portugal, é perceptível que se trata apenas de uma pequena fração do que pode ser, efetivamente, desperdiçado a nível global.

Deste modo, é urgente estudar as suspensões químicas de modo a aperfeiçoar ao máximo os processos, melhorar a qualidade, eliminar desperdícios, reduzir custos, maximizar a produtividade e, conseqüentemente, o lucro.

---

<sup>1</sup> Tempo que a LP está parada para resolução do problema.

## 1.2 Objetivos do trabalho

O objetivo inicial deste trabalho consistia no estudo da taxa ótima de reutilização das suspensões armazenadas. Com o decorrer do estágio, verificou-se que a taxa de reutilização proposta na utilização das suspensões não era tecnicamente viável e, diminuí-la, não é atrativo para a gestão das suspensões armazenadas.

Nesse sentido, o objetivo principal deste projeto passou a ser o estudo da causa raiz associada ao prejuízo que algumas suspensões têm constituído na Ansell, focando-se no caso da que atualmente se reflete em mais problemas. Para o efeito, pretende-se:

- i. Estudar o componente maioritário da suspensão química: o acrilonitrilo butadieno carboxilado;
- ii. Fazer o acompanhamento da suspensão NITPUG desde o fim do seu ciclo de produção até atingir um tempo de armazenamento de quatro semanas;
- iii. Analisar outras suspensões químicas da Ansell, estabelecendo um *benchmark* técnico-financeiro que fosse viável.

Para além disso, face aos resultados obtidos, em comunhão com os Engenheiros de Processo e com o controlo da Qualidade, o presente projeto tem como objetivo procurar encontrar soluções, através de um planeamento do estudo, que permitam limitar os problemas atualmente existentes.

### 1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos.

No **Capítulo 2**, é feito um enquadramento do processo na Ansell, bem como a contextualização da suspensão utilizada como caso de estudo no projeto. É apresentada a sua constituição e é abordado o processo de produção das luvas de suporte têxtil com esta suspensão de revestimento.

O **Capítulo 3** é referente às técnicas de análise que foram selecionadas para o presente trabalho e o planeamento do estudo. São mencionadas as que foram realizadas na Ansell e no Departamento de Engenharia Química (DEQ). Este capítulo evidencia os motivos pelos quais foram selecionadas estas técnicas, as variáveis que se pretendem analisar com a sua utilização e os valores de referência a ter em conta aquando da sua utilização. É mencionado o equipamento destinado à realização das técnicas, bem como as características mais importantes do mesmo. Neste capítulo é também apresentado o planeamento do estudo, que menciona as análises que foram realizadas no âmbito do trabalho, durante o período de estágio.

No **Capítulo 4** são apresentados os resultados do trabalho e a sua discussão, sendo dividido em quatro partes, de acordo com o planeamento do estudo mencionado. A primeira parte é relativa ao componente maioritário da suspensão, a segunda parte diz respeito ao estudo da suspensão selecionada, ao longo do tempo de armazenamento. Face aos resultados/ensinamentos obtidos nestas duas primeiras partes, o estudo foi conduzido para os dois últimos subcapítulos: uma análise comparativa com outra suspensão da Ansell e, por fim, um estudo do processo às escalas laboratorial e industrial.

No **Capítulo 5**, face à dinâmica do projeto, são apresentadas algumas perspetivas futuras e trabalhos que poderão ser realizados neste âmbito.

Por fim, o **Capítulo 6** é referente às principais conclusões retiradas deste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### ENQUADRAMENTO DO PROCESSO E CASO DE ESTUDO

---

A Ansell Portugal é constituída, essencialmente, por duas áreas: A secção têxtil, onde se desenvolve o fio técnico que na tricotagem vai dar origem ao *liner*, e a zona dos revestimentos, composta por seis Linhas de Produção (LP), onde ocorre o processo de revestimento das luvas de suporte têxtil.

A presente dissertação focou-se no estudo relativo às LP 4 e LP 7, uma vez que é nestas que ocorre o processo produtivo das luvas Hyflex 11-421 (LP 4), Hyflex 11-423 (LP 4) e Hyflex 11-425 (LP 4 e LP 7), representadas nas Figuras 2.1 a 2.3. Esses artigos integram a suspensão química de revestimento que atualmente se reflete num maior prejuízo na Ansell Portugal. Esta suspensão química, à base de acrilonitrilo butadieno carboxilado, é denominada NITPUG.



Figura 2.1. Artigo Hyflex 11-421. (Ansell, 2021c)



Figura 2.2. Artigo Hyflex 11-423. (Ansell, 2021d)



Figura 2.3. Artigo Hyflex 11-425. (Ansell, 2021e)

#### 2.1 Revestimentos químicos: caso de estudo NITPUG

Na Ansell, as suspensões químicas para o revestimento das luvas são constituídas maioritariamente por uma dispersão aquosa coloidal composta por copolímeros de acrilonitrilo butadieno carboxilado (XNBR). Este elastómero, comumente designado de látex de XNBR, é obtido a partir da reação química do acrilonitrilo butadieno com um monómero com um grupo carboxílico (-COOH), por exemplo, ácido metacrílico, representado na Figura 2.4. Este grupo funcional aumenta a estabilidade física do látex, sendo especialmente importante dado que o látex é fornecido por uma empresa italiana, podendo as condições de transporte comprometer a sua estabilidade. Para além disso, melhora as propriedades mecânicas, como a resistência à abrasão e ao furo, tornando-se, portanto, adequado para a imersão em luvas dado que confere uma boa sensibilidade, durabilidade, resistência e destreza à luva durante a sua utilização. (Simpson, 2002)

## 2 Enquadramento do Processo e Caso de Estudo

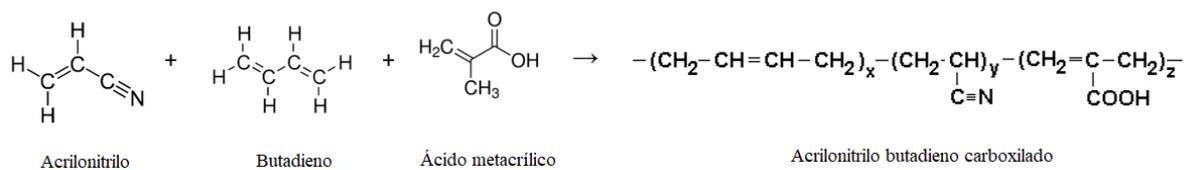


Figura 2.4. Reação química do XNBR.

A formulação NITPUG é uma mistura de diferentes componentes químicos necessários à constituição do filme do revestimento da luva.<sup>2</sup> É maioritariamente constituída por látex (85 m/m%) e por uma dispersão (preparada à parte), que integra os agentes de vulcanização/cura, denominada *curing paste*. Os agentes de cura são fundamentais para o processo de vulcanização<sup>3</sup> da borracha, já que são estes que promovem as reticulações entre as macromoléculas do elastómero. Estes compreendem um ativador, um agente de reticulação e um acelerador.

Cada componente adicionado à suspensão química desempenha uma função específica, pelo que a Tabela 2.1 indica, de forma genérica, os componentes englobados na suspensão NITPUG, bem como a função que desempenham na mesma.

---

<sup>2</sup> Detalhes específicos da formulação (denotação equivalente a suspensão), nomeadamente o nome comercial dos químicos e as suas quantidades, não será revelado por motivos de confidencialidade industrial.

<sup>3</sup> Processo onde ocorre as ligações químicas transversais entre as macromoléculas da borracha, fazendo com que esta adquira um comportamento elástico. (Mark *et al.*, 2005)

Tabela 2.1. Componentes químicos que integram a suspensão NITPUG e função que desempenham. (Goldschmidt *et al.*, 2007; Coran, 1994)

| <b>Componente químico</b>           | <b>Função na suspensão química</b>  |
|-------------------------------------|---|
| Acrilonitrilo butadieno carboxilado | Revestimento polimérico   |
| Poliglicol                          | Estabilizante   |
| Lauril Éter Sulfato de Sódio        | Surfactante   |
| Cera                                | Brilho  |
| <i>Curing Paste</i>                 | Ativador - ativa o acelerador para aumentar a velocidade de vulcanização<br>Agente de reticulação - reticulação das macromoléculas do elastômero<br>Acelerador - reduz o tempo necessário de vulcanização |
| Resina fenólica                     | Propriedades mecânicas  |
| Pigmento preto                      | Cor   |
| Dispersão de titânio                | Cor, opacidade  |
| Água destilada                      | Solvente  |
| Hidróxido de amónia                 | Regulador de pH   |
| Espessante                          | Ajuste de viscosidade   |

## 2.2 Processo de produção de uma luva com revestimento NITPUG

A Figura 2.5 representa a sequência do processo de produção de uma luva com revestimento NITPUG.

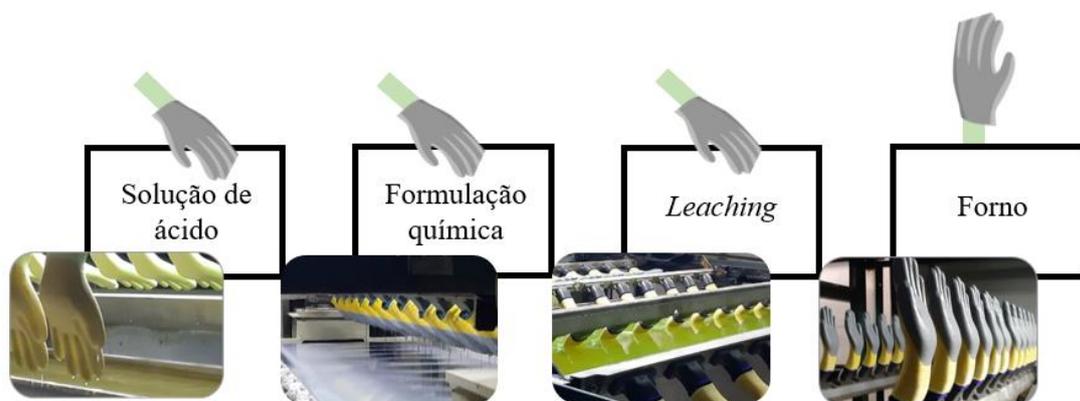


Figura 2.5. Sequência dos tanques de imersão do processo de produção de uma luva com revestimento NITPUG.

## 2 Enquadramento do Processo e Caso de Estudo

O processo de produção de uma luva inicia-se na secção têxtil, onde se desenvolve o fio técnico que na tricotagem vai dar origem ao *liner*. Este é encaminhado para as linhas de produção LP 4 ou LP 7, que são constituídas por moldes onde são colocados os *liners*, seguindo depois uma sequência por diversos tanques. Inicialmente, os *liners* são mergulhados num tanque com uma solução de ácido e depois são imersos no tanque que contém a suspensão química com espuma. Esta permite a formação de poros que possibilita o arejamento no interior da luva e uma maior flexibilidade. As barras seguem para um tanque com água, à temperatura ambiente, onde ocorre o *leaching*, de forma a remover o ácido contido nas luvas, impurezas e todos os excedentes. De seguida, as luvas entram num forno, para que possa ocorrer o processo de vulcanização. Por fim, são encaminhadas para a secção da lavandaria onde, para além de lavadas, se procede a uma avaliação qualitativa das mesmas: as que apresentam defeitos visíveis são rejeitadas e as não defeituosas são carimbadas, aureoladas de acordo com o respetivo tamanho e embaladas, seguindo depois para o armazém dos produtos finais.

Ao fim de cada ciclo de produção, ocorre um *setup*<sup>4</sup> na linha de produção, onde a suspensão de revestimento de um dado produto A é substituído por outra suspensão que irá constituir um produto B, sendo a do produto A armazenada em reservatórios plásticos (IBC), no armazém, para que se possa reutilizar num ciclo de produção posterior.

---

<sup>4</sup> Mudança de produto.

## CAPÍTULO 3

### TÉCNICAS SELECIONADAS E PLANEAMENTO DO ESTUDO

---

#### 3.1 Técnicas selecionadas

Na Tabela 3.1, encontram-se as técnicas que foram utilizadas ao longo do presente estudo, bem como o motivo pelo qual foram selecionadas e o respetivo equipamento utilizado. No Anexo A, encontra-se o procedimento das técnicas utilizadas, mais detalhadamente.

#### *Critical to process (CTP's) e Critical to quality (CTQ's)*

“Os CTQ's (*Critical To Quality*) e os CTP's (*Critical To Process*) são as características críticas para garantir a qualidade do produto e a execução aprimorada do processo” (Nortegubisian, 2018)

Na Ansell, para cada artigo a produzir, há parâmetros processuais que são regidos pelas especificações – Os CTP's são os parâmetros críticos do processo que ao variar influenciam o produto final, interferindo diretamente com os CTQ's - variáveis que são críticas à qualidade do produto.

### 3 Técnicas Seleccionadas e Planeamento de Experiências

Tabela 3.1. Parâmetros/Técnicas seleccionados para o estudo, motivo da sua seleção, valores de referência e equipamento utilizado para a sua medição. (Merck, 2021; Sornsanee *et al.*, 2017)

|               | Parâmetros/Técnicas                    | Motivo da seleção   | Valores de referência  | Equipamento e características de utilização   |
|---------------|--|---|--|---|
| Ansell        | Viscosidade                            | CTP's   | 950 – 1800 cP  | Viscosímetro de <i>Brookfield DV1 Viscometer</i><br>Spindle S3 (Figura 3.1) @10 rpm   |
|               | pH                                     |   | 8,65 – 8,80  | Medidor de pH <i>Hanna instruments</i>  |
|               | Tensão Superficial                     |   | 40,8 ±1 mN/m   | Medidor de tensão superficial <i>KRUSS K20</i><br>Método <i>Du Nouy ring</i>  |
|               | Temperatura                            |   | 17 – 22 °C   | Termómetro <i>PeakTeach 4965 IR</i>   |
|               | Microbiologia                          |   | Δt = 3 dias: não se verifica formação de colónias  | <i>Cult Dip Combi®</i> (Figura 3.2)   |
| DEQ           | Potencial zeta e tamanho de partículas | Estabilidade  | 0 - ± 5 mV: Rápida coagulação;<br>± 10 - ± 30 mV: Aglomeração;<br>± 30 - ± 40 mV: Estabilidade média;<br>± 40 - ± 60 mV: Boa estabilidade;<br>> ± 61 mV: Excelente estabilidade. | Malvern <i>instruments ZetaSizer Nano ZS</i><br>Células DTS1070 (potencial zeta) (Figura 3.3) e vidro (tamanho de partículas)<br>Amostras diluídas com água ultrapura;<br>10 réplicas por amostra |
| CIEPQPF – DEQ | FTIR                                   | Caracterização da suspensão química, grupos funcionais e ligações | -  | Espectrómetro <i>Frontier (FT-NIR/MIR) Perkin Elmer</i><br>4000 a 550 cm <sup>-1</sup> à T <sub>amb</sub>   |
|               | TGA                                    | Influência da temperatura na perda da suspensão química           | -  | <i>TA Instruments (Q500)</i><br>25<T(°C)<600, taxa de aquecimento 10 °C/min   |



Figura 3.1. Spindle S3 para medição da viscosidade.



Figura 3.2. Teste *Cult Dip Combi* para deteção de bacterias e fungos; Amostra não contaminada (esquerda) e amostra contaminada (direita)



Figura 3.3. Célula DTS1070 para análise do potencial zeta.

### 3.1.1 Viscosidade, pH, tensão superficial, temperatura e microbiologia

A viscosidade, pH, tensão superficial (TS) e temperatura (T) são variáveis CTP's. O seu controlo é de extrema importância dado que a sua oscilação compromete a qualidade da produção, interferindo com os CTQ's.

Assim, de modo a entender a importância dos intervalos especificados dos CTP's, realizou-se um estudo preliminar que consistiu na análise da qualidade de uma luva produzida considerando os extremos dos CTP's especificados, isto é, exceder os valores inferior (-) e superior (+) do intervalo de especificação, com o objetivo de demonstrar o comportamento anormal da suspensão química em meios extremos.

A Tabela 3.2 representa os CTP's analisados neste estudo preliminar, os CTQ's associados, bem como um exemplo dos defeitos que estes representam.

Assim, dada a importância destas variáveis, constatou-se que o acompanhamento da sua evolução, deveria integrar o estudo da suspensão química de revestimento ao longo do tempo, através dos equipamentos de medição que estão disponíveis na Ansell.

De mencionar que a temperatura da suspensão química foi um estudo evidenciado na Tabela 3.2 com a importância de avaliar o impacto que a sua variação extrema tem na produção defeituosa. No entanto, esta não foi uma variável englobada nos estudos seguintes, já que o meio onde a suspensão foi armazenada, ao longo das semanas, não registou variação significativa da temperatura.

Relativamente ao teste de microbiologia, todos os lotes das suspensões químicas produzidas devem ser avaliados quanto à presença de microrganismos. Na Ansell, este teste é realizado através do *Cult Dip Combi*®, que consiste numa lâmina de imersão que permite uma avaliação semiquantitativa dos microrganismos, na amostra líquida. A lâmina é revestida dos dois lados: um lado com ágar TTC (ágar incolor – primeira lâmina da Figura 3.2) para contagem de bactérias totais, e do outro lado com ágar batata-dextrose modificado (ágar laranja – segunda lâmina da Figura 3.2), para contagem de leveduras e fungos. Retira-se a lâmina do tubo, mergulha-se na amostra líquida, insere-se de novo no tubo e coloca-se na incubadora a 27-30°C. Os resultados da contagem bacteriana total podem ser verificados após 24-48 horas e os resultados para leveduras e fungos são denotados após 3 dias. Caso haja contaminação microbiológica é visível a formação de colónias (terceira e quarta lâminas da Figura 3.2). (Merck, 2021)

### 3 Técnicas Seleccionadas e Planeamento de Experiências

Tabela 3.2. Influência dos extremos inferior (-) e superior (+) nos limites especificados para os CTP's, consequência nos CTQ's e defeitos associados.

| CTP's       | CTQ's                 | Defeitos (-)  | Defeitos (+) |
|-------------|-----------------------|---|--------------|
| Viscosidade | <i>Fit &amp; feel</i> | Perceção do utilizador ao calçar a luva (sente o revestimento, sensação de desconforto) |              |

pH

Espessura do revestimento



Figura 3.4. Revestimento fino resultado de um pH abaixo do especificado.



Figura 3.5. Revestimento espesso resultado de um pH acima do especificado.

Tensão Superficial

*Performance mecânica (abrasão)*



Figura 3.6. Passagem do revestimento para o interior do *liner* (penetração) resultado de uma TS abaixo do especificado.



Figura 3.7. Falta de adesão do revestimento ao *liner* resultado de uma TS acima do especificado.

Tabela 3.2. Influência dos extremos inferior (-) e superior (+) nos limites especificados para os CTP's, consequência nos CTQ's e defeitos associados (continuação).

| CTP's       | CTQ's            | Defeitos (-)   | Defeitos (+)  |
|-------------|------------------|--|---|
| Temperatura | Aspectos visuais |  |  |

Figura 3.8. Escorrimentos resultado de uma T abaixo do especificado.

Figura 3.9. Aspeto "engelhado" resultado de uma T acima do especificado.

### 3.1.2 Potencial zeta

**“Dispersões coloidais são sistemas termodinamicamente instáveis...”**

(Khan *et al.*, 2006)

Sendo a suspensão química NITPUG uma dispersão coloidal que é propícia à origem de problemas na produção, considerou-se pertinente a análise da sua estabilidade ao longo do tempo de armazenamento, bem como a análise do tamanho médio de partículas.

A estabilidade dos sistemas coloidais pode ser descrita de acordo com a teoria DLVO (Deryaguin-Landau-Verwey-Overbeek), que caracteriza a estabilidade do sistema pela energia de interação entre as partículas. A estabilidade de uma dispersão coloidal é controlada pelo potencial elétrico da superfície das partículas e pela espessura da dupla camada elétrica (Figura 3.10), que é formada pelos iões com cargas opostas às cargas de superfície das partículas. (Hunter, 1981; Shramm, 2005)

O potencial de superfície de uma partícula é avaliado através da determinação do potencial zeta,  $\xi$ , que representa o potencial elétrico no plano de cisalhamento quando a partícula está em movimento sob ação de um campo elétrico. A magnitude do potencial zeta dá indicação da estabilidade de um sistema coloidal, na medida em que se todas as partículas em suspensão tiverem um elevado valor de potencial zeta em módulo, estas vão tender a repelir-se e não haverá tendência à sua agregação. Todavia, se as partículas apresentarem valores de potencial zeta baixos em módulo, não haverá força de repulsão suficiente que evite a agregação destas e o sistema irá desestabilizar. (Malvern, 2021a; Shramm, 2005)

Em geral, sistemas com partículas com potenciais zeta mais positivos do que +30 mV ou mais negativos do que -30 mV são normalmente consideradas estáveis. (Malvern, 2021a)

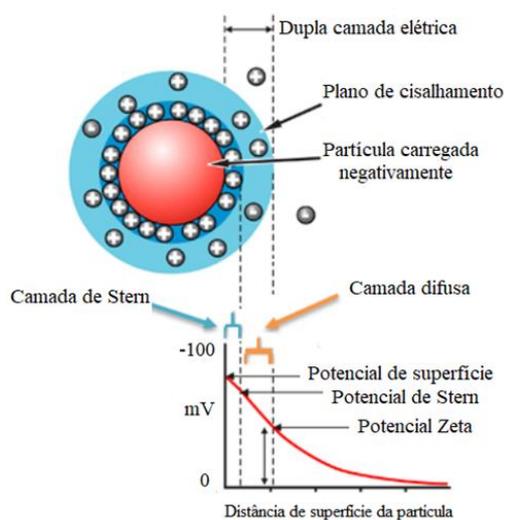


Figura 3.10. Dupla camada elétrica na superfície de uma partícula. (Mohd *et al.*, 2017)

### 3.1.3 Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

**“... Estuda e identifica substâncias químicas ou grupos funcionais nas formas sólida, líquida ou gasosa”**

(UFSC, 2021)

A seleção da técnica FTIR, surgiu da necessidade de caracterizar a suspensão química de modo a investigar os grupos funcionais e as ligações presentes nela e, assim, verificar a sua evolução ao longo do tempo de armazenamento e potenciais alterações na cadeia polimérica por ataques externos (oxigênio, luz, ácido, microbiologia). A descrição da utilização da técnica FTIR

Sendo a suspensão química de base aquosa, as análises FTIR foram realizadas para as amostras em filme, já que esta não é uma técnica recomendável para o estudo de soluções aquosas, uma vez que a água absorve grande parte da radiação infravermelha. Assim, as amostras de suspensão química foram, para todos os estudos, espalhadas numa Placa de Petri e foram secas, à temperatura ambiente, até formar um filme.

### 3.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica termoanalítica que acompanha a perda da amostra em função da temperatura. Esta foi selecionada com o intuito de entender se ocorreu alguma degradação da suspensão química, recorrendo ao aquecimento da amostra.

É de conhecimento empírico que, ao longo do tempo, a cadeia polimérica perde as suas propriedades físico-químicas, o que foi possível entender, logo na fase inicial do projeto, através um teste empírico que é realizado para avaliar o grau de maturação das suspensões químicas. Recorreu-se à adição de clorofórmio na suspensão NITPUG, sendo possível verificar resultados diferentes entre a suspensão nova (NITPUG\_N, preparada no momento) e esta depois de envelhecida (com quatro semanas de armazenamento), onde se constatou que a primeira que ainda não sofreu um processo temporal tem um *modulus* de elasticidade<sup>5</sup> superior, apresentando uma capacidade de alongamento elevada, com um aspeto que se assemelha a uma

---

<sup>5</sup> Quantidade que mede a resistência de um objeto/substância a ser deformado elasticamente quando lhe é aplicada uma tensão.

### 3 Técnicas Seleccionadas e Planeamento de Experiências

pastilha elástica (Figura 3.11). Pelo contrário, passadas quatro semanas de armazenamento, apresentou um *modulus* bastante inferior, partindo com facilidade, com menor elasticidade (Figura 3.12).

Desta forma, através deste teste empírico, que comprova uma alteração na cadeia polimérica ao longo do tempo, a utilização da técnica TGA surgiu com o objetivo de ser verificado se o grau de maturação da suspensão química é, efetivamente, relevante na degradação da rede polimérica, recorrendo-se para esse efeito ao aumento da temperatura.



Figura 3.11. Resultado do teste empírico de clorofórmio para a suspensão química NITPUG\_N.



Figura 3.12. Resultado do teste empírico de clorofórmio para a suspensão química com quatro semanas de armazenamento.

## 3.2 Planeamento do estudo

O presente trabalho seguiu o planeamento evidenciado na Figura 3.13.

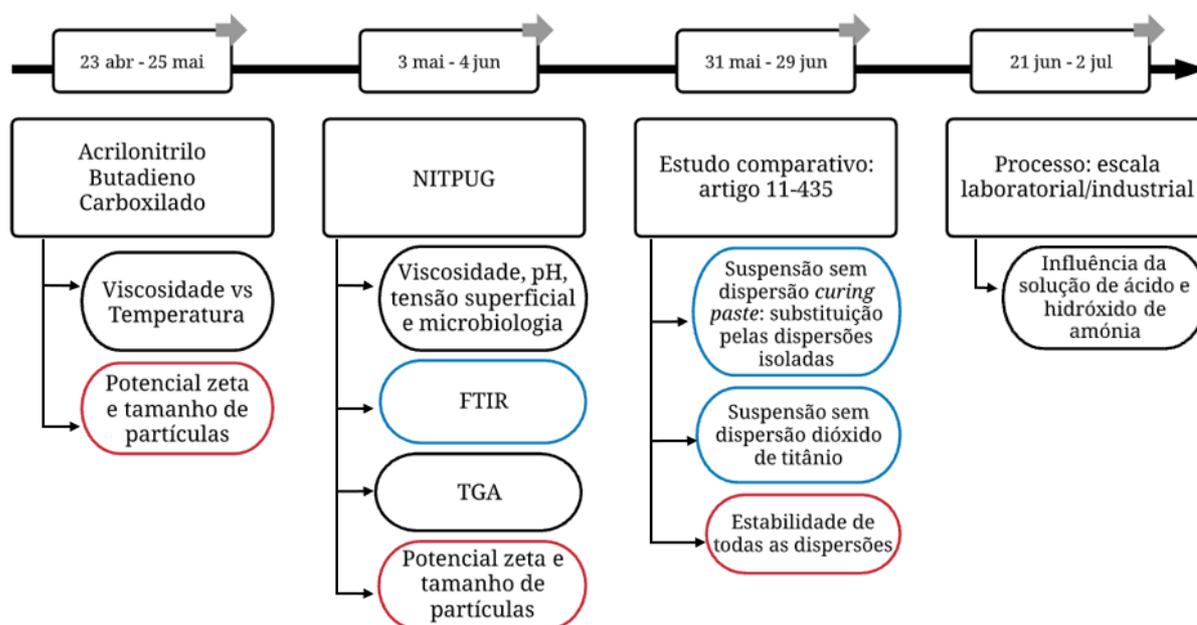


Figura 3.13. Planeamento do estudo.

O planeamento do estudo do presente trabalho foi dividido em quatro partes. O estudo foi realizado num período de cinco meses (março a julho), sendo que o primeiro mês foi dedicado ao conhecimento do processo, bem como da suspensão utilizada como caso de estudo.

O primeiro estudo foi referente ao acrilonitrilo butadieno carboxilado (látex), que englobou duas análises: uma referente à variação da viscosidade em função da temperatura de armazenamento e a avaliação da estabilidade através do potencial zeta e do tamanho médio das partículas.

O segundo estudo remeteu para o acompanhamento da suspensão NITPUG, desde o fim do seu ciclo de produção até passar por um período de armazenamento de cinco semanas. Nesta vertente foram consideradas quatro avaliações distintas: a evolução das variáveis críticas ao processo, como viscosidade, pH, TS e microbiologia; análises FTIR, TGA e avaliação do potencial zeta/tamanho médio de partículas da suspensão química ao longo do tempo. Com as conclusões/ensinamentos retirados, o estudo foi encaminhado para uma análise comparativa entre a suspensão NITPUG e outra suspensão utilizada na Ansell, que não origina tantos problemas. Assim sendo, tendo em conta as diferenças observadas entre ambas, foram

### 3 Técnicas Seleccionadas e Planeamento de Experiências

consideradas duas experiências na preparação da suspensão química e um estudo da estabilidade.

Por fim, evidenciadas diferenças significativas entre as escalas laboratorial/industrial, o conjunto de experiências que se sucedeu foi relativo aos elementos-chave diferenciadores nas duas escalas.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

#### 4.1 Estudo do acrilonitrilo butadieno carboxilado

A dispersão aquosa coloidal de acrilonitrilo butadieno carboxilado (látex), é o componente maioritário da formulação NITPUG, pelo que se considerou pertinente estudar este componente isoladamente.

De acordo com a ficha técnica do látex, este tem integrado um sistema emulsificante e é também estabilizado por um antioxidante, ambos são desconhecidos por parte da Ansell.

**“O agente emulsificante tem por função facilitar a emulsificação e provocar a estabilidade da emulsão resultante. Este forma um filme adsorvido em torno das partículas dispersas, o que ajuda a impedir a floculação e a coalescência”**

(Shaw, 1970)

O látex é fornecido pela *Synthomer*, sendo o seu transporte efetuado desde Itália em camiões-cisterna, ao longo de todo o ano, estando sujeito a variações térmicas correspondentes às diferentes estações do ano. Este estudo permitiu avaliar que influência poderão ter as condições do transporte na qualidade do látex que integra as suspensões químicas da Ansell.

##### 4.1.1 Análise da viscosidade em função da temperatura de armazenamento

O estudo da viscosidade em função da temperatura de armazenamento teve como objetivo analisar o comportamento da viscosidade para diferentes temperaturas. Assim, desde a chegada do armazenou-se amostras de látex em dois locais distintos: à temperatura do frigorífico, com o objetivo de serem simuladas as condições de transporte do látex nas estações mais frias, e à temperatura do laboratório, para dias cuja temperatura é superior.

- Local A: Frigorífico, com uma temperatura média de 4 °C;
- Local B: Laboratório, com uma temperatura que variou dos 21 aos 25 °C.

#### 4 Resultados e Discussão

As amostras foram armazenadas durante cinco semanas (35 dias), sendo que a medição da viscosidade foi realizada três vezes por semana nas três primeiras semanas de armazenamento, e uma vez por semana nas duas últimas. O resultado obtido encontra-se representado na Figura 4.1, sendo I o ponto inicial (chegada do látex fornecido à Ansell) e A e B os locais de armazenamento selecionados para o estudo, com temperaturas a 4 °C e 21-25 °C, respetivamente.

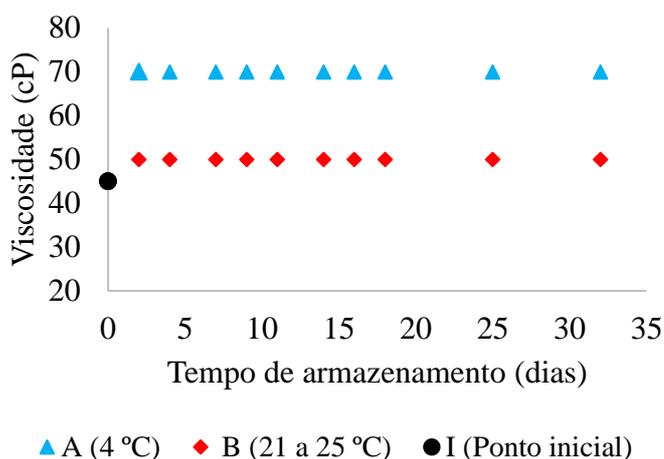


Figura 4.1. Variação da viscosidade do látex, ao longo do tempo, desde a chegada à Ansell (I) e durante o armazenamento em dois locais a temperaturas distintas: A (4 °C) e B (21-25 °C).

Por análise da Figura 4.1, pode constatar-se que o látex fornecido à Ansell, antes de ser armazenado nos dois locais com temperaturas distintas apresentava uma viscosidade de 45 cP, o que vai ao encontro da especificação técnica, podendo concluir-se que no que diz respeito à viscosidade, o transporte deste componente não teve influência nesta variável.

Com o armazenamento das amostras de látex no laboratório, pode verificar-se que a alteração da viscosidade pode ser desprezada, apresentando uma variação de 11%. Para a temperatura mais baixa, pode verificar-se uma maior discrepância do aumento da viscosidade (com uma variação de 56%), o que era espectável já que, com uma diminuição da temperatura, está a restringir-se a energia fornecida às moléculas e, consequentemente, os movimentos moleculares, aumentando a viscosidade. No entanto, os resultados não são considerados significativos já que os valores observados correspondem à adaptação do látex ao meio envolvente, podendo verificar-se que, para os restantes dias de armazenamento, estes valores mantiveram-se constantes face a essa adaptação. Para além disso, é importante mencionar que o próprio equipamento tem um erro associado de 10%, para baixas viscosidades.

Face às suspensões poliméricas, estes valores também não são significativos, uma vez que as temperaturas de produção e armazenamento destas nunca atinge os 4 °C, no pior cenário 10°C.

#### 4.1.2 Análise do potencial zeta e tamanho de partículas

O estudo do potencial zeta e tamanho de partículas teve como objetivo analisar a estabilidade e possíveis alterações no tamanho médio das partículas do látex, desde a sua chegada à Ansell Portugal até um tempo de armazenamento de quatro semanas.

Assim, guardou-se uma amostra de látex no armazém onde estão os silos destinados ao seu armazenamento e, ao longo de cinco semanas, avaliou-se o potencial zeta, bem como o tamanho de partículas. Os resultados obtidos estão representados na Figura 4.2, sendo que os seus valores estão evidenciados na Tabela B.1 do Anexo B.

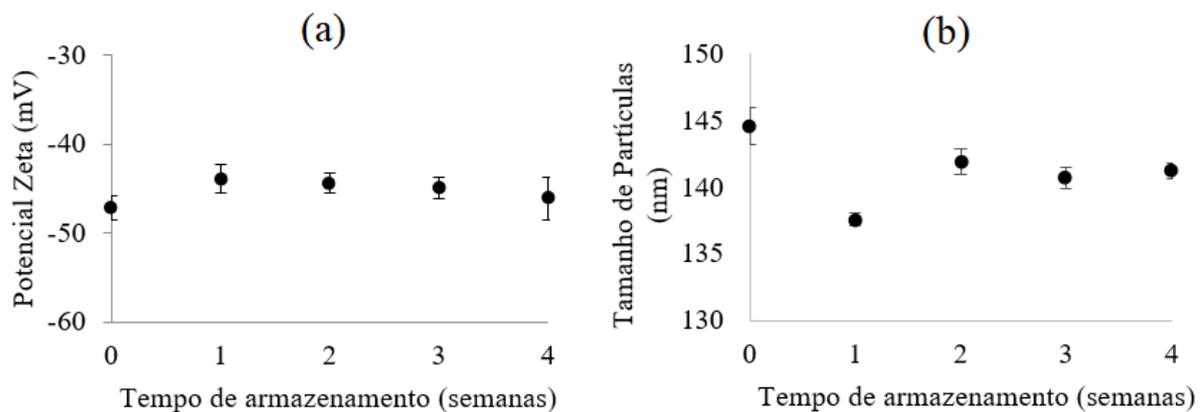


Figura 4.2. Estudo do látex. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).

Por análise da Figura 4.2 (a), é possível verificar que as partículas de látex têm cargas negativas. Os valores de potencial zeta, ao longo das cinco semanas analisadas, variaram de -47,2 mV a -43,9 mV. Dado que estes são valores superiores a -30 mV (em módulo), pode considerar-se que o sistema é estável. Para além disso, de acordo com Sornsanee *et al.* (2017), pode constatar-se que estes valores correspondem a uma estabilidade coloidal boa, já que está no intervalo de -40 a -60 mV.

Assim, pode aferir-se que o látex que é fornecido à Ansell Portugal apresenta uma boa estabilidade, pelo que o transporte que é efetuado desde Itália, possivelmente pelo efeito do sistema emulsificante e do antioxidante que este tem integrados, não prejudica a sua

## 4 Resultados e Discussão

estabilidade. Relativamente ao tamanho médio de partículas, pela Figura 4.2 (b), pode observar-se que os valores registados variaram de 138 nm a 144 nm. Esta variação de 4% não é considerada relevante.

### 4.2 Estudo da suspensão NITPUG ao longo do tempo de armazenamento

Para o estudo da suspensão química NITPUG, armazenou-se uma amostra de 120 kg, ao fim do ciclo de produção dos artigos produzidos com este revestimento.

A amostra foi armazenada no armazém que é destinado a todas as suspensões que são posteriormente reutilizadas. De mencionar que a temperatura do armazém não é controlada.

A primeira verificação do contentor armazenado, isto é, o início do estudo, foi realizada um dia após o seu armazenamento ( $t = 0$  semanas). Nesse momento, verificou-se que à superfície da amostra no contentor de armazenamento tinha sido formada uma película firme de substâncias reticuladas (Figura 4.3), havendo, portanto, duas fases distinguíveis: uma película sólida de substâncias à superfície e, por baixo dela, a suspensão líquida.



Figura 4.3. Reticulado formado à superfície da amostra no contentor de armazenamento ( $t = 0$  semanas).

“A suspensão NITPUG é a que nos cria mais problemas na reutilização de um novo ciclo de produção. É formada uma camada à superfície que não acontece em mais nenhuma e que nos dificulta o seu processo de reutilização, sendo que a forma conseguida de aproveitarmos a suspensão é bombeando a fase intermédia (líquido), que está abaixo da camada reticulada. Por causa deste problema é rejeitada a parte reticulada e alguma quantidade que fica no fundo do contentor. A suspensão antes de ser reutilizada é sempre filtrada com uma rede de Nylon de 500  $\mu\text{m}$ , verificando-se que no filtro são retidos corpos (substâncias agregadas)”

Augusto Teixeira  
(Equipa de Produção - Responsável pelas suspensões químicas)

O estudo da evolução da suspensão NITPUG foi realizado para um período de cinco semanas, desde o início do armazenamento ( $t = 0$  semanas) até ter quatro semanas ( $t = 4$  semanas), valor máximo de armazenamento da suspensão a reutilizar, uma vez que os produtos que utilizam esta suspensão têm uma rotina periódica de produção mensal.

Durante as cinco semanas, fez-se o acompanhamento da evolução dos CTP's (viscosidade, pH, tensão superficial, controlo da microbiologia), análises FTIR e avaliou-se a estabilidade e tamanho de partículas da suspensão polimérica.

#### 4.2.1 Viscosidade, pH, tensão superficial e microbiologia

Tendo em conta os valores de referência das variáveis da Tabela 3.1 da Secção 3.1, analisou-se a evolução do pH, viscosidade e tensão superficial ao longo do tempo de armazenamento, bem como o controlo microbiológico.

Os resultados estão representados na Figura 4.4.

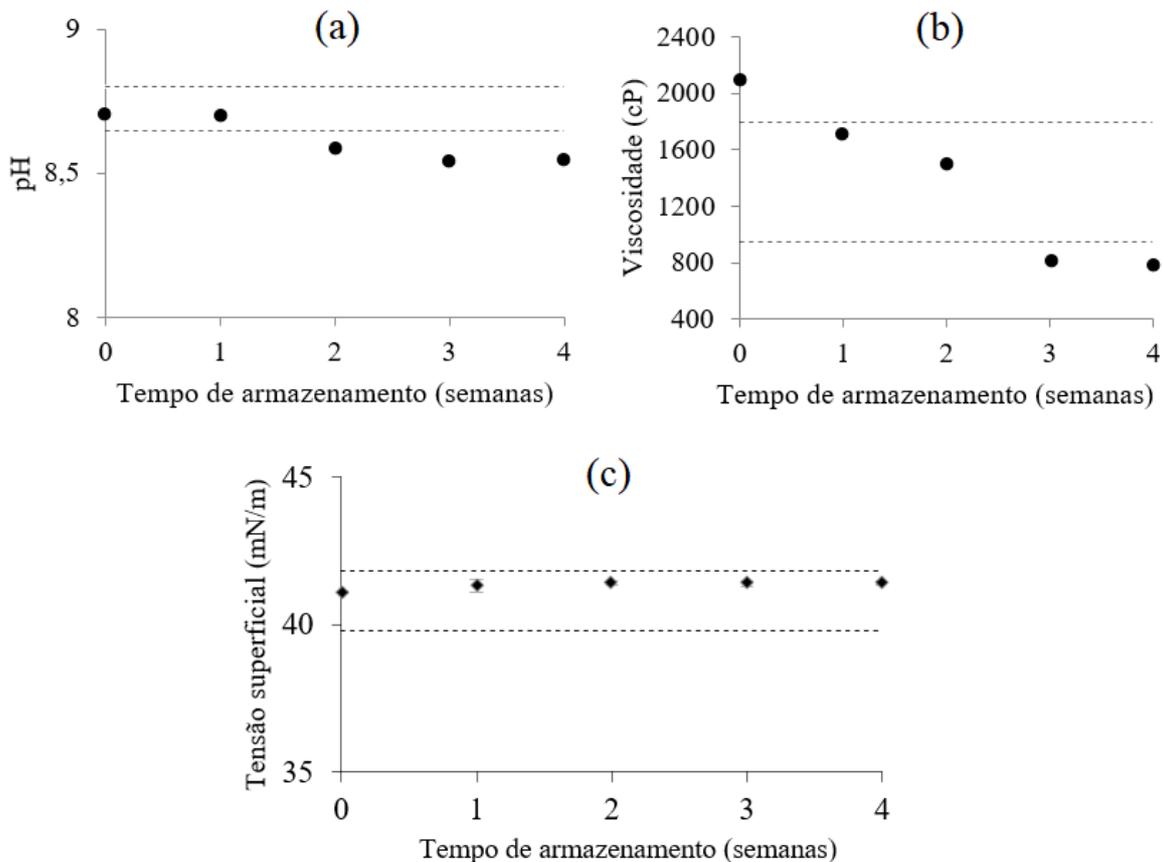


Figura 4.4. Estudo das variáveis *critical to process*. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) pH; (b) Viscosidade; (c) Tensão superficial.

## 4 Resultados e Discussão

Por análise da Figura 4.4 (a), é possível verificar que no início do estudo o valor do pH estava dentro do intervalo que é regido pelas especificações. Ao longo do tempo de armazenamento, é visível uma diminuição do valor do pH, que pode ser explicado pela evaporação do hidróxido de amónia, dada a sua volatilidade.

Quanto à análise da viscosidade, pela Figura 4.4 (b), pode constatar-se que, para  $t = 0$  semanas, o valor da viscosidade excedeu o intervalo especificado de produção. Este resultado é, possivelmente, consequência da interrupção da agitação a que é sujeita a suspensão durante o processo de produção. A viscosidade pode ser entendida como uma resistência do fluido a um escoamento de cisalhamento, ou seja, quando é submetido a uma tensão. A suspensão NITPUG é um pseudoplástico, assim, como característica desse tipo de fluidos, a viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão. (Schramm, 2005) Neste sentido, o resultado verificado para o início do estudo era espectável já que, com o armazenamento da suspensão, a tensão que estava a ser aplicada por via da agitação mecânica deixa de existir, refletindo-se num aumento de viscosidade.

Para as restantes semanas de armazenamento, verificou-se uma diminuição da viscosidade, sendo que a maior diferença observada foi para  $t = 3$  semanas de armazenamento, referente a uma variação de 85%.

Este resultado pode estar associado com o que foi verificado no contentor de armazenamento da suspensão ao longo das semanas estudadas, representado na Figura 4.5. Pode destacar-se o reticulado formado à superfície para  $t = 0$  a 2 semanas (A) e, a partir de  $t = 3$  semanas (B), uma camada de substâncias sedimentadas. Pode distinguir-se assim três fases: a do reticulado à superfície, a suspensão na camada intermédia e o sedimentado no fundo do contentor de armazenamento. Assim, a diminuição abrupta de viscosidade está, muito possivelmente, associada à separação de fases evidenciada, com o surgimento de sedimentação (parte sólida).



Figura 4.5. Representação do que foi observado no contendor de armazenamento ao longo do tempo, destacando-se: A) Formação de reticulado à superfície, de t = 0 a 2 semanas; B) Surgimento de sedimentado a partir de t = 3 semanas.

Quanto à tensão superficial, como é possível verificar-se pela Figura 4.4 (c), esta variável CTP manteve-se praticamente constante e dentro do que é regido pelas especificações.

Relativamente ao teste da microbiologia, este foi realizado uma vez por semana, a fim de averiguar se a suspensão esta estava sob a presença indesejada de microrganismos. Ao fim dos três dias de incubação, a lâmina de imersão permaneceu sempre com a suspensão inalterada (Figura 4.6) nos dois lados do ágar, ou seja, sem a formação de colónias. Assim, conclui-se que, com o decorrer do tempo de armazenamento, a formulação não sofreu contaminação provocado por bactérias, leveduras ou fungos.



Figura 4.6. Resultado do teste *Cult Dip Combi* para a suspensão NITPUG.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.2.2 Potencial zeta e tamanho de partículas

O estudo do potencial zeta e tamanho de partículas teve como objetivo analisar a evolução da estabilidade do sistema ao longo do tempo de armazenamento, bem como o tamanho médio de partículas.

O estudo foi realizado para um período de cinco semanas de armazenamento, sendo que foram realizadas as medições do potencial zeta e tamanho médio de partículas, uma vez por semana.

Os resultados obtidos para o potencial zeta e tamanho médio de partículas encontram-se na Figura 4.7 e na Tabela 4.1, que apresenta os valores numéricos do potencial zeta e a sua avaliação do grau de estabilidade, de acordo com Sornsanee *et al* (2017).

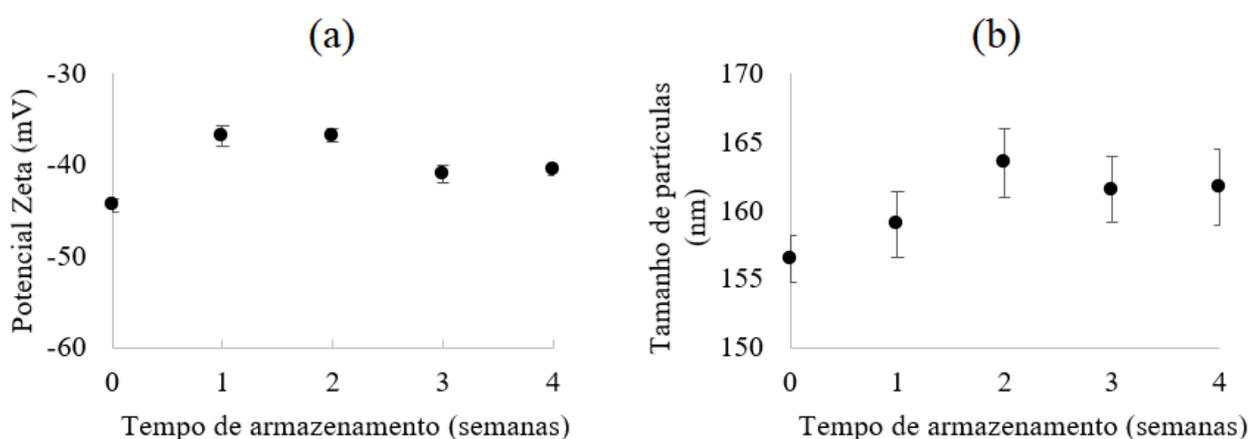


Figura 4.7. Estudo da suspensão NITPUG. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).

Tabela 4.1. Valores de potencial zeta da suspensão NITPUG ao longo do tempo de armazenamento e grau de estabilidade correspondente. (Sornsanee et al., 2017)

| Tempo de armazenamento (semanas) | Potencial zeta (mV) | Grau de estabilidade |
|----------------------------------|---------------------|----------------------|
| 0                                | -44,4±0,7           | Boa                  |
| 1                                | -36,9±1,1           | Média                |
| 2                                | -36,8±0,7           | Média                |
| 3                                | -41,0±0,9           | Boa                  |
| 4                                | -40,5±0,6           | Boa                  |

Analisando a Figura 4.7 (a) e a Tabela 4.1 pode verificar-se que, ao fim de uma semana de produção, isto é, para o início do tempo de armazenamento, o sistema apresentava uma estabilidade boa (-44,4 mV) e, por análise da Figura 4.7 (b), apresentava um tamanho médio de partículas de 156,5 nm.

Uma semana depois, constatou-se que houve uma alteração do valor do potencial zeta para -36,9 mV, que é considerado uma estabilidade média. (Sornsanee *et al.*, 2017) Paralelamente, constatou-se que o tamanho médio de partículas aumentou para 159,0 nm.

Nas duas últimas semanas de armazenamento, verificou-se que havia sedimentado no contentor de armazenamento, que para as semanas anteriores não se constatou. Nessas duas últimas semanas, os valores do potencial zeta aproximaram-se mais do valor inicialmente obtido, indicando de novo uma estabilidade boa, e o tamanho médio de partículas diminuiu.

Assim, inferiu-se que estes acontecimentos poderiam estar associados, ou seja, as partículas cujo valor de potencial zeta induzia a uma estabilidade média sedimentaram, havendo uma separação de fases que faz com que a estabilidade volte a aumentar, em módulo.

Relativamente ao tamanho de partículas, embora não se possa constatar uma diferença significativa (no máximo uma variação de 4%), é de realçar que as amostras analisadas foram sempre recolhidas da camada abaixo da película reticulada, não englobando a parte mais inferior do contentor. Todavia, ao fim de três semanas de armazenamento a camada de substâncias que tinham sedimentado era evidente.

Desta forma, apesar de não se poder considerar que o sistema está desestabilizado visto que todos os seus valores foram superiores (em módulo) a -30 mV, é perceptível que está a haver uma variação destes valores no sistema, o que indica que há algo de anormal a acontecer, muito possivelmente associado à película de substâncias agregadas que se formou à superfície e que é denotado quando o sistema repousa.

### **Reutilização da suspensão NITPUG**

Para além do estudo à amostra de NITPUG armazenada, fez-se o acompanhamento do restante lote que foi armazenado pela equipa de produção. Assim, registou-se que este voltou a ser reutilizado para um novo ciclo de produção quando tinha uma semana e meia de armazenamento. A suspensão que integrou o novo ciclo de produção – Suspensão NITPUG II, era composta por 20% de NITPUG armazenado, que foi previamente filtrado, e 80% de NITPUG novo (NITPUG\_N, não passou pela produção). Aquando do processo de produção, esta suspensão levou à origem de problemas em produção, tendo como resultado o surgimento

#### 4 Resultados e Discussão

de pequenos aglomerados na suspensão e, conseqüentemente, a produção de luvas defeituosas, ilustradas na Figura 4.8. Este acontecimento proporcionou uma vez mais o *downtime* da LP.



Figura 4.8. Luvas defeituosas produzidas com o revestimento NITPUG II (com 20% do NITPUG armazenado uma semana e meia)

Esta situação levou à realização da análise do potencial zeta e tamanho de partículas para esta amostra de NITPUG II, após um ciclo de produção. Os resultados obtidos, **-36,5 mV e 167 nm, são superiores aos valores registados para os mesmos parâmetros na NITPUG, ao fim de um ciclo de produção (-44,4 mV e 156,5 nm) e, ainda, entre todos até ao momento analisados.**

Assim, é de salientar que apesar de não se considerar que o sistema está desestabilizado dado os seus valores, em módulo, superiores a -30 mV, é visível que o potencial zeta e o tamanho de partículas refletem algum acontecimento anormal que desencadeou a produção de luvas defeituosas.

Considerando que ambas as suspensões foram analisadas no fim de um ciclo de produção, é possível constatar que a suspensão com uma percentagem de reutilizado (NITPUG II) registou uma menor estabilidade face à suspensão NITPUG sem reutilizado. Verificou-se que uma percentagem de apenas 20% de reutilizado num novo ciclo produtivo pode ser o suficiente para que os restantes 80% de suspensão nova se reflitam negativamente nos padrões de qualidade.

Os valores do potencial zeta e tamanho médio de partículas da suspensão NITPUG continuaram a ser avaliados ao longo das semanas de armazenamento, como ilustrado na Figura 4.9, que também incluem os valores obtidos para a suspensão NITPUG II, ao fim do ciclo de produção. Estes valores estão apresentados na Tabela B.2 do Anexo B.

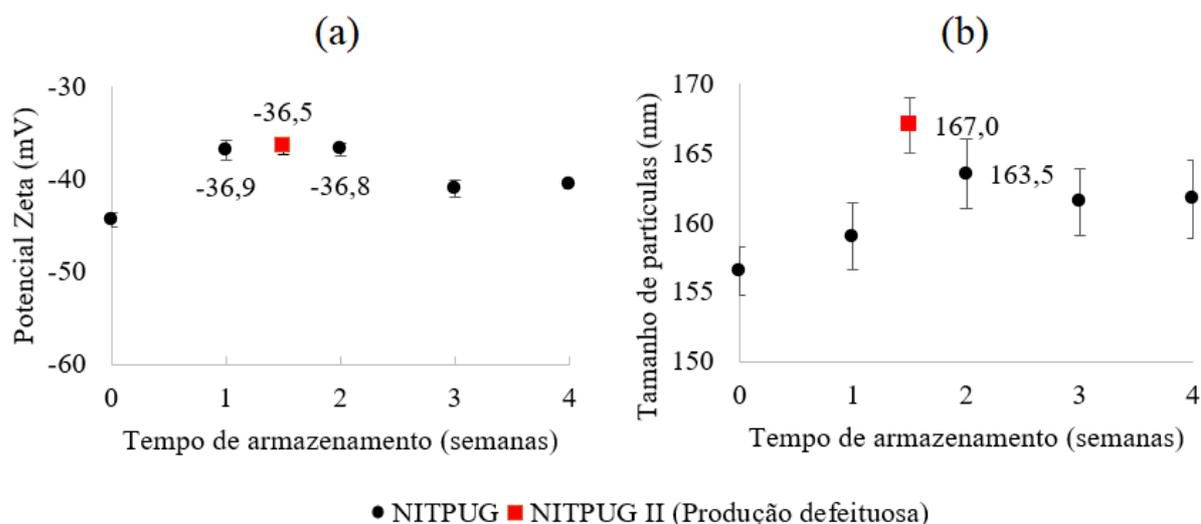


Figura 4.9. Estudo da suspensão NITPUG, ao longo do tempo de armazenamento e valores obtidos para a NITPUG II, ao fim do ciclo de produção. Análise de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).

Analisando a Figura 4.9, é possível denotar que a NITPUG II, que não foi submetida a armazenamento, apresenta valores de potencial zeta e tamanho de partículas na gama dos valores obtidos para a NITPUG com duas/três semanas de armazenamento. Assim, pode constatar-se que a reutilização das suspensões armazenadas tem impacto sobre a estabilidade da suspensão, adquirindo um comportamento equivalente à que não tem taxa de reutilização com um tempo de armazenamento de algumas semanas.

Em suma, é possível concluir que uma taxa de reutilização de 20% num novo ciclo de produção não será um valor aceitável, sublinhando o facto que a suspensão reutilizada tinha apenas uma semana e meia de armazenamento. Por outro lado, é preciso ter em conta que recorrer a uma percentagem de reutilização inferior a esta torna pouco rentável a gestão das suspensões armazenadas, uma vez que o tempo de armazenamento destas seria cada vez maior.

Assim, constata-se a necessidade de compreender a causa raiz do problema e não a de alcançar a taxa ótima de suspensão a reutilizar, que chegou a ser considerado nos objetivos deste trabalho.

## 4 Resultados e Discussão

### 4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com o intuito de entender se ocorreu alguma degradação da suspensão química e, de modo a investigar se a incorporação de uma percentagem de suspensão armazenada tem influência na degradação da cadeia polimérica da NITPUG, comparou-se a suspensão nova NITPUG\_N (a) e esta com quatro semanas de armazenamento (b), após um ciclo de produção. O resultado está representado na Figura 4.10.

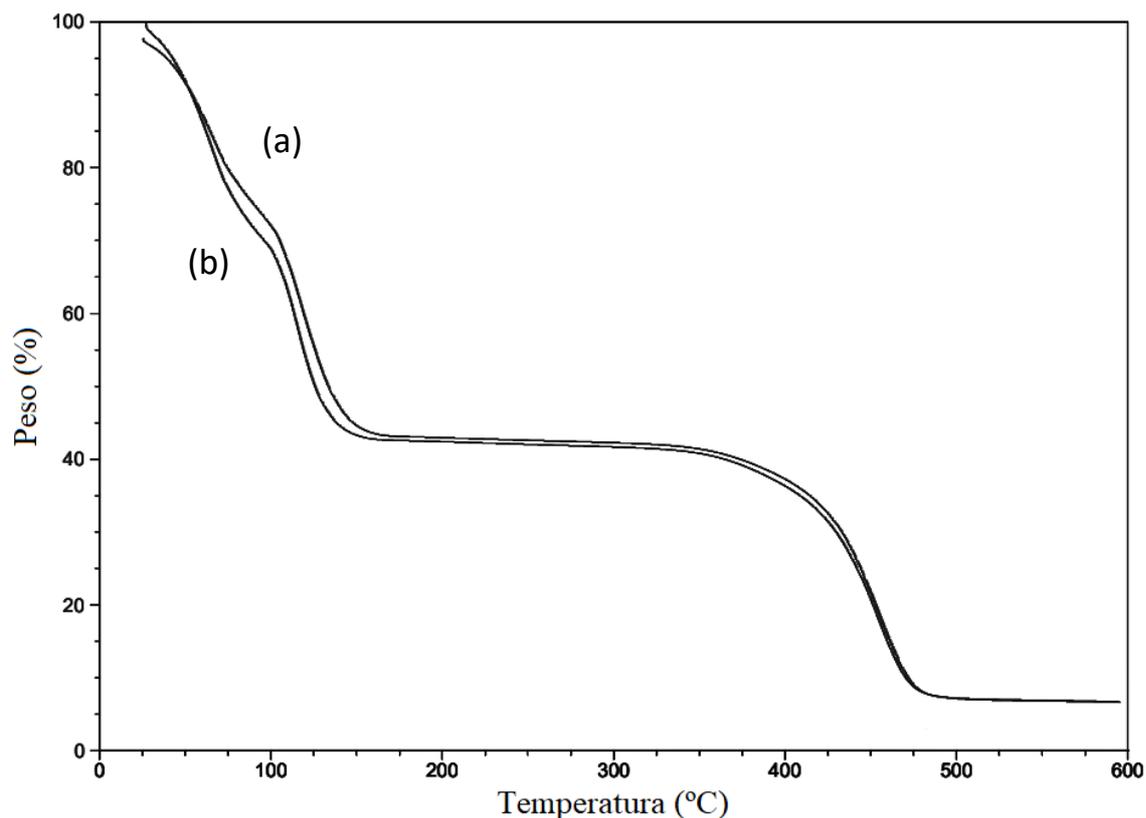


Figura 4.10. Análise termogravimétrica da suspensão NITPUG\_N (a) e com quatro semanas de armazenamento (b).

Por análise da Figura 4.10, não são consideradas diferenças relevantes, podendo verificar-se que os resultados estão praticamente sobrepostos. Pode concluir-se que as diferenças entre a suspensão NITPUG nova e com quatro semanas de armazenamento não se refletiram com significado na perda de massa da suspensão. Pode mencionar-se também que os 50% de massa perdida até uma temperatura de 125 °C era um resultado expectável, dado que cerca de metade da suspensão é constituída por água.

#### 4.2.4 Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

De forma a estudar a ocorrência de alterações químicas na suspensão polimérica NITPUG, procedeu-se à caracterização espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

##### Acrilonitrilo butadieno carboxilado e NITPUG

Dado que a suspensão polimérica é maioritariamente constituída pelo látex, realizou-se uma análise FTIR a uma amostra deste componente e outra análise a uma suspensão NITPUG nova (NITPUG\_N). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.11.

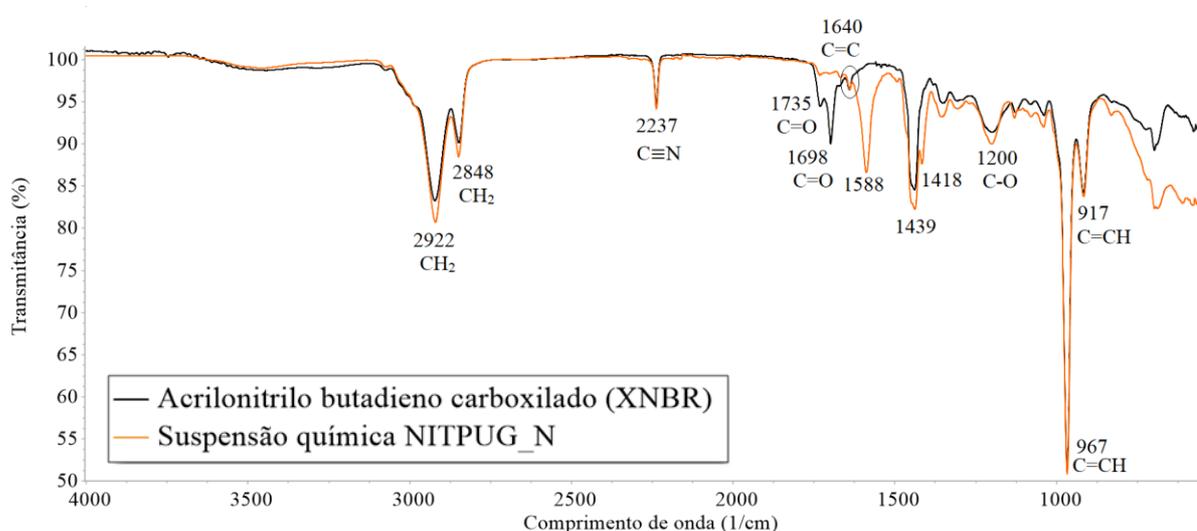


Figura 4.11. Espectro FTIR do acrilonitrilo butadieno carboxilado (preto) e da suspensão NITPUG\_N (laranja)

Por análise da Figura 4.11 e, de acordo com a literatura, o espectro FTIR da suspensão química NITPUG é semelhante ao espectro do acrilonitrilo butadieno carboxilado. O XNBR é um terpolímero que apresenta diferentes grupos funcionais, incluindo grupos nitrila (-CN), grupos carboxílicos (-COOH) e grupos alcenos. (Laskowska *et al.*, 2014)

A Tabela 4.2 apresenta as bandas mais relevantes dos espectros analisados bem como, de forma genérica, as ligações que estas representam, de acordo com a literatura.

## 4 Resultados e Discussão

Tabela 4.2. Bandas relevantes associadas aos espectros presentes na Figura 4.11 e ligações que estas representam. (Barrios *et al.*, 2020; Chudzik *et al.*, 2021; Krzeminka *et al.*, 2020; Laskowska *et al.*, 2014; Tyan, 2013)

| Bandas (cm <sup>-1</sup> ) | Ligações  |
|----------------------------|---|
| 2920 e 2848                | Vibrações de alongamento assimétrico e simétrico, respetivamente, nos grupos metileno -CH <sub>2</sub>                |
| 2237                       | Vibrações de alongamento da ligação tripla do nitrilo (C≡N)   |
| 1735 e 1698                | Vibrações de alongamento do grupo carbonilo (C=O) do -COOH  |
| 1640                       | Vibrações de estiramento C=C  |
| 1589 e 1418                | Vibrações simétricas e assimétricas, respetivamente, do grupo carbonilo nos iões carboxilados (-CO-O <sup>-</sup> )   |
| 1439                       | Deformações -CH no grupo metileno   |
| 1300 a 1000                | Vibrações de estiramento C-O  |
| 1000 a 1800                | Vibrações de deformação não planares da ligação C-H na ligação dupla -C=C-H, característica da estrutura do butadieno |

Na Figura 4.11, as diferenças que se podem constatar são relativas às bandas a 1735 cm<sup>-1</sup> e 1698 cm<sup>-1</sup> (correspondentes ao grupo carbonilo do ácido carboxílico) presentes no acrilonitrilo butadieno carboxilado. No caso da suspensão NITPUG\_N, há uma diminuição na intensidade destas ligações, aparecendo uma nova banda a 1589 cm<sup>-1</sup> e a 1418 cm<sup>-1</sup> (vibrações simétricas e assimétricas do grupo carbonilo nos iões carboxilados), que não existe na dispersão aquosa coloidal.

De acordo com Chudzik *et al.* (2021), estas bandas poderão estar relacionadas com a formação de ligações iónicas que, podem ocorrer, por exemplo, entre os grupos -COO<sup>-</sup> do XNBR e os iões dos agentes de cura, como por exemplo o Zn<sup>2+</sup> no óxido de zinco, ilustrado na Figura 4.12.

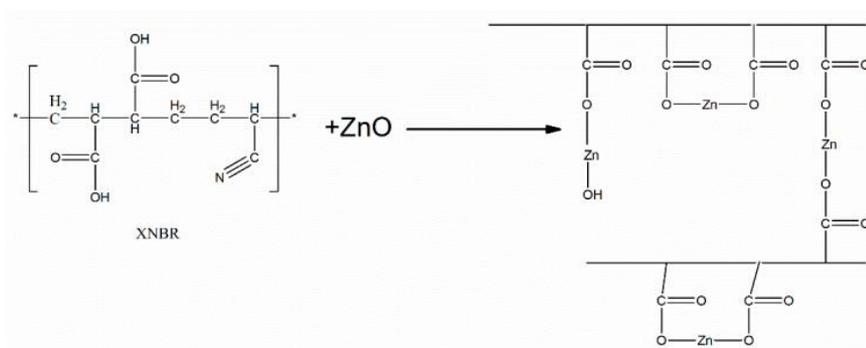


Figura 4.12. Reação entre o óxido de zinco e o grupo carboxílico do XNBR. (Paran *et al.*, 2020)

De registar que uma vez que a dispersão aquosa coloidal não integra os agentes de vulcanização, as bandas a  $1589\text{ cm}^{-1}$  e a  $1418\text{ cm}^{-1}$  não existem, como espectável. Por outro lado, na suspensão química, a presença da *curing* paste leva à formação de ligações iónicas entre os grupos  $-\text{COOH}$  do XNBR e os iões presentes nela, pelo que a banda associada ao grupo carboxílico diminui, surgindo as bandas a  $1589\text{ cm}^{-1}$  e  $1418\text{ cm}^{-1}$ .

### **NITPUG em função do tempo de armazenamento e NITPUG II**

O estudo para identificar as diferenças e a evolução da suspensão ao longo do armazenamento continuou a basear-se na comparação entre os espectros FTIR. Na Figura 4.13 os traços correspondem: ao reticulado formado à superfície da suspensão em  $t = 0$  semanas; duas amostras da suspensão líquida de NITPUG, recolhidas abaixo da película de reticulado e com diferentes tempos de armazenamento,  $t = 0$  semanas e  $t = 4$  semanas; da suspensão NITPUG II, descrita na Secção 4.2.2.

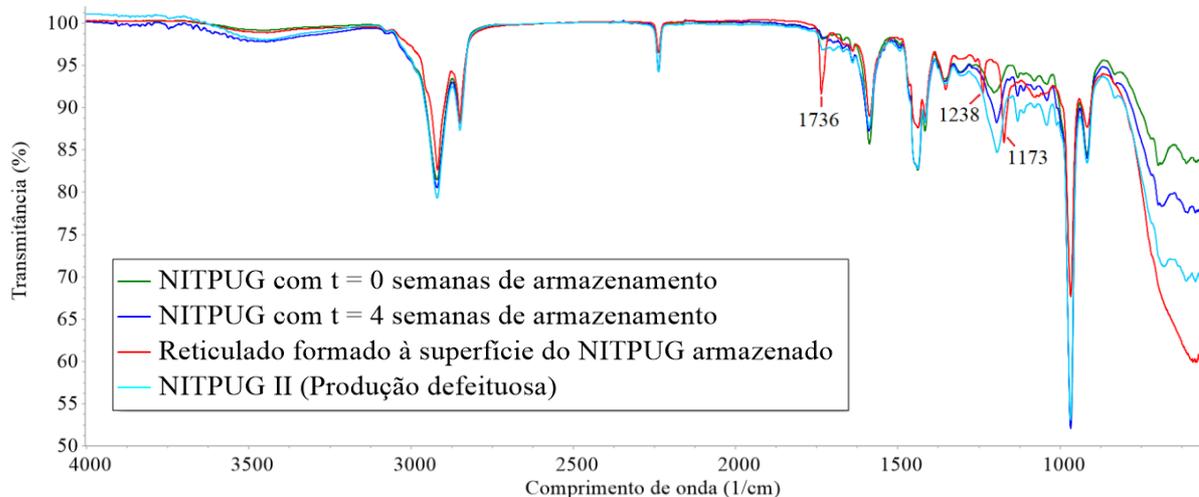


Figura 4.13. Espectros FTIR da suspensão NITPUG com  $t = 0$  e 4 semanas de armazenamento, reticulado formado à superfície da amostra NITPUG armazenado e da NITPUG II (produção defeituosa).

Por análise da Figura 4.13, pode verificar-se que a diferença entre os espectros obtidos está relacionada com o reticulado formado à superfície da amostra NITPUG armazenada. Pode destacar-se dos outros espectros a banda a  $1736\text{ cm}^{-1}$ , associada ao grupo carbonilo, e duas bandas no intervalo  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Neste intervalo também se pode verificar um aumento da intensidade das bandas características da ligação C-O do grupo hidroxilo, do ácido carboxílico.

## 4 Resultados e Discussão

De acordo com a literatura, as diferenças registadas podiam estar relacionadas com a oxidação do XNBR, justificando assim a diminuição das bandas relativas ao acrilonitrilo e ao butadieno, como se pode verificar pela Figura 4.13. (Tyan, 2013)

Esta análise que aponta para a possibilidade de oxidação do XNBR conduziu ao estudo da incorporação de um antioxidante na suspensão NITPUG, que decorreu à escala laboratorial e que se descreve de seguida.

### Efeito de um antioxidante na suspensão NITPUG

De forma a poder estabelecer-se uma comparação, foram preparadas duas suspensões NITPUG, no laboratório: uma com o antioxidante e outra normal, considerada a de referência. De seguida, simulou-se o processo de produção do artigo 11-423, à escala laboratorial, resultando na produção de quatro luvas revestidas.

O antioxidante utilizado foi o *2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tert-butylphenol)* e, uma vez que este é fornecido sob a forma de pó, foi previamente preparada a sua dispersão, seguindo a metodologia criada para as outras dispersões realizadas na Ansell (água, surfactante e o pó).

Realizou-se a análise do potencial zeta e do tamanho de partículas destas duas suspensões de duas em duas semanas, para um intervalo de estudo de cinco semanas (Figura 4.14). Os valores obtidos encontram-se compilados na Tabela B.3 do Anexo B. Também foi realizada a análise vibracional das amostras, no início e no fim do tempo de armazenamento (Figura 4.15).

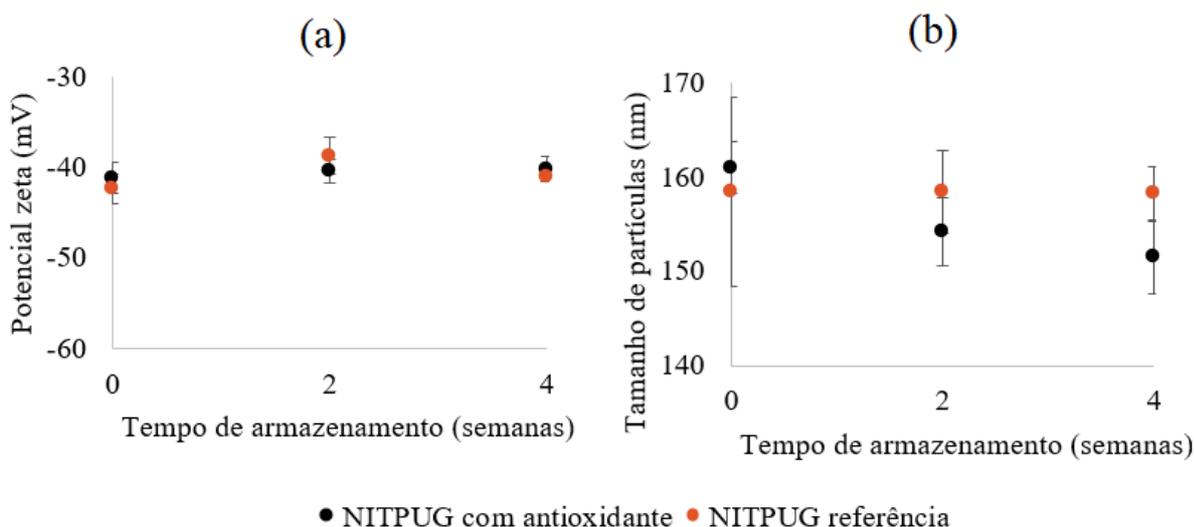


Figura 4.13. Estudo à escala laboratorial de duas suspensões NITPUG: de referência e com antioxidante. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).

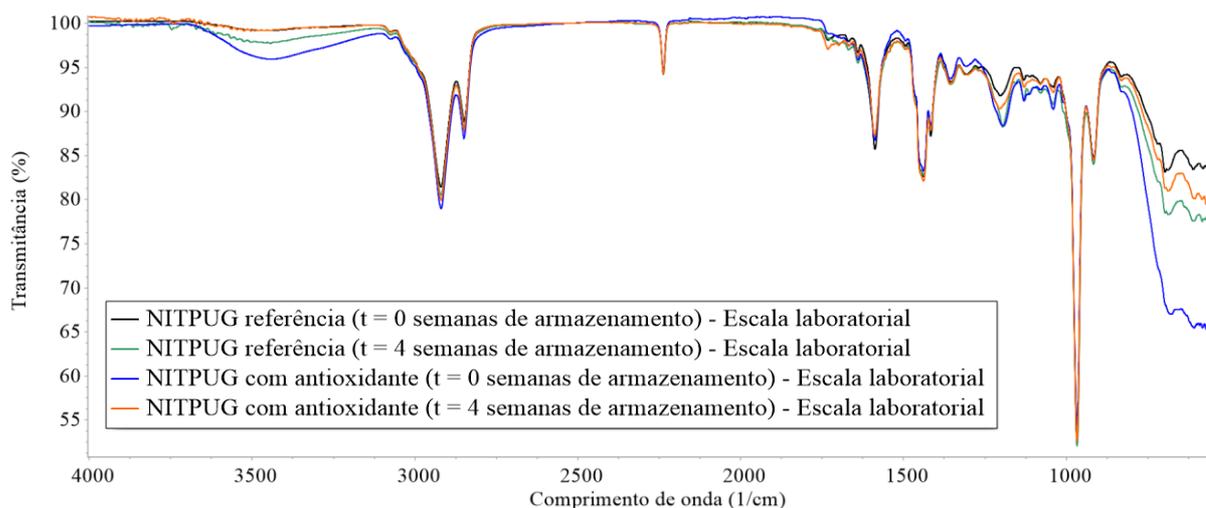


Figura 4.15. Espectros FTIR de duas suspensões NITPUG: de referência e com antioxidante (t = 0 e t = 4 semanas de armazenamento), à escala laboratorial.

Por análise da Figura 4.14 (a), pode constatar-se que a diferença dos valores do potencial zeta medidos para as duas suspensões NITPUG não foram relevantes, a variância máxima denotada correspondeu a um valor de 5,2% e, para além disso, o desvio padrão de ambas as medições deve ser considerado nesta análise.

Relativamente ao tamanho médio de partículas (Figura 4.14 (b)), a maior diferença observada entre as suspensões analisadas diz respeito a uma variação de apenas 4,2%. No entanto, ao longo do tempo, verifica-se uma tendência na diminuição do tamanho médio de partículas da suspensão com antioxidante, ao contrário do observado com a suspensão de referência. Desta forma, o antioxidante pode ter algum impacto no tamanho médio das partículas ao longo do tempo de armazenamento.

Os espectros FTIR, na Figura 4.15, também confirmam o mesmo padrão de ausência de alterações relevantes nas bandas estudadas, ou de novas bandas, ao comparar a suspensão de referência e a com antioxidante.

### **Conclusão da utilização de um antioxidante na produção de luvas, à escala laboratorial**

As luvas produzidas no laboratório com a suspensão NITPUG a que foi adicionado antioxidante não apresentaram defeitos, exibindo um aspeto semelhante às produzidas com a suspensão de referência.

Em suma, constatou-se que as diferenças entre a suspensão de referência e a que integrou o antioxidante foram pouco significativas, apesar de se ter verificado uma tendência para a diminuição do tamanho médio de partículas ao longo do tempo de armazenamento da suspensão

## 4 Resultados e Discussão

com antioxidante. Esta diferença pode constituir uma vantagem face à suspensão de referência, o que justificaria um estudo mais profundo. Por outro lado, as luvas produzidas com ambas as suspensões, não refletiram o que acontece à escala industrial, por exemplo, o aparecimento de agregados na suspensão ou a película de substâncias formada à superfície quando é armazenada.

Assim, face ao semelhante desempenho das duas suspensões, seriam necessários ensaios experimentais à escala industrial.

### 4.3 NITPUG: Estudo comparativo com a suspensão do artigo 11-435

Através de uma análise a diferentes suspensões químicas da Ansell, constatou-se que a suspensão 11-435, é empregue na obtenção de um produto com condições de processo semelhantes às aplicadas na produção das luvas com revestimento NITPUG, nomeadamente os CTP's, bem como a sequência do processo. Todavia, esta suspensão não é tão propícia à origem dos problemas evidenciados para a NITPUG, não originando a produção de luvas defeituosas.

Desta forma, realizou-se um estudo comparativo entre a formulação NITPUG e a suspensão 11-435, começando-se por analisar os componentes das duas, de modo a identificar possíveis diferenças significativas entre elas. A Tabela 4.3 apresenta a constituição das duas suspensões.

Tabela 4.3. Comparação entre a suspensão NITPUG e a suspensão 11-435.

| <b>NITPUG</b>                                       | <b>11-435</b>                     |
|---|-----------------------------------|
| Acrilonitrilo butadieno carboxilado                 | ✓                                 |
| Poliglicol  | ✓                                 |
| Lauril Éter Sulfato de Sódio                        | ✓                                 |
| Cera  | ✓                                 |
| Dispersão <i>Curing Paste</i>                       | Dispersão de óxido de zinco (ZnO) |
| Dispersão de dióxido de titânio (TiO <sub>2</sub> ) | Dispersão de enxofre (S)          |
| -   | Dispersão de acelerador           |
| Resina fenólica                                     | ✓                                 |
| Pigmento preto                                      | ✓                                 |
| Água destilada                                      | ✓                                 |
| Hidróxido de amónia                                 | ✓                                 |
| Espessante  | ✓                                 |

Por análise da Tabela 4.3, é possível verificar que as duas suspensões são semelhantes. Esta semelhança não só diz respeito aos componentes como também às suas quantidades.

As diferenças identificadas dizem respeito às dispersões integradas em ambas. A Figura 4.16 representa as diferenças que são evidenciadas entre as duas suspensões químicas, nomeadamente a composição de cada uma das dispersões que as integram.

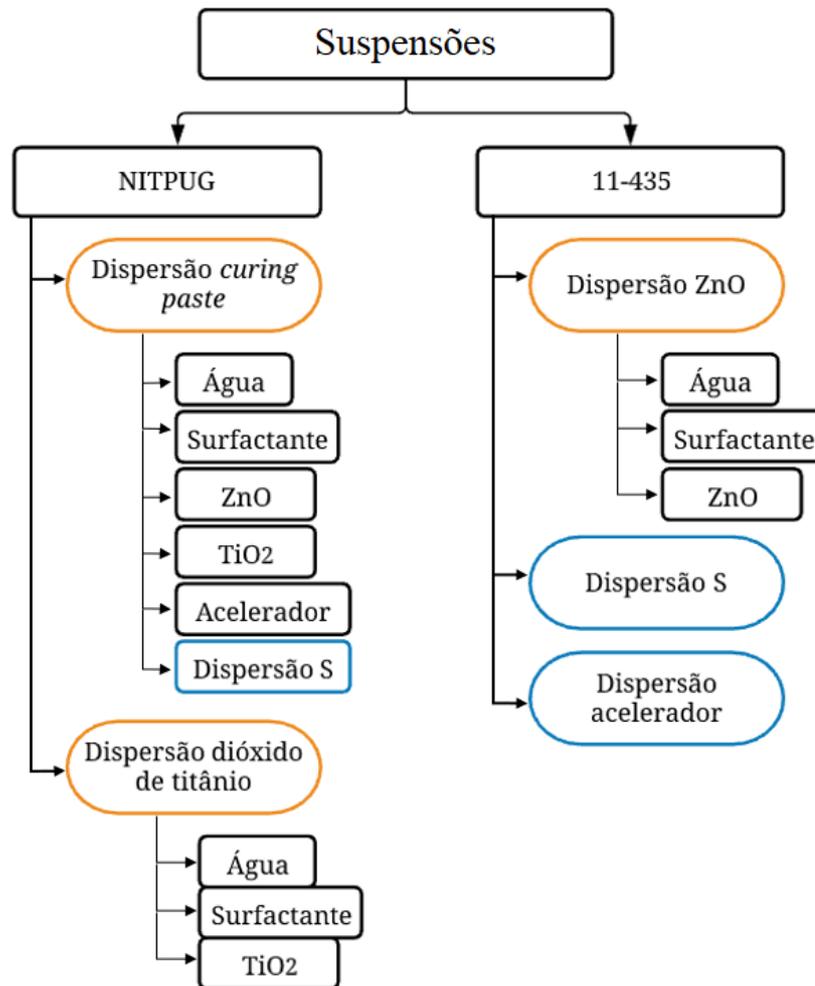


Figura 4.16. Dispersões que integram as suspensões NITPUG e 11-435 e sua constituição.

Através da Figura 4.16, é perceptível que as principais diferenças evidenciadas entre as duas suspensões correspondem ao procedimento de integração destes constituintes nas suspensões. Na suspensão NITPUG, os agentes de cura são colocados todos numa mistura que é realizada *a priori*, a *curing paste*, não havendo uma sequenciação individual na adição destes constituintes à suspensão. Na 11-435, os agentes de cura são incorporados individualmente na forma de dispersão, permitindo uma adição devidamente espaçada entre cada componente. De mencionar que as dispersões (**a laranja**) *curing paste*, dióxido de titânio e óxido de zinco são

## 4 Resultados e Discussão

produzidas na Ansell (*in house*). Já as dispersões de enxofre e a que constitui o acelerador (**azul**) são fornecidas à empresa (*outsource*).

Outra diferença verificada é a adição da dispersão de dióxido de titânio à NITPUG, dado que o objetivo deste componente é garantir a cor cinzenta e a opacidade dos artigos, que não é necessária nas luvas (de cor preta) produzidas com a 11-435.

Assim, da comparação das suspensões NITPUG e 11-435, constatou-se que a diferença entre as duas formulações está nas dispersões que são integradas. Nesse sentido, planeou-se três estudos que permitissem analisar a influência das dispersões presentes nos dois artigos, representados na Figura 4.17.

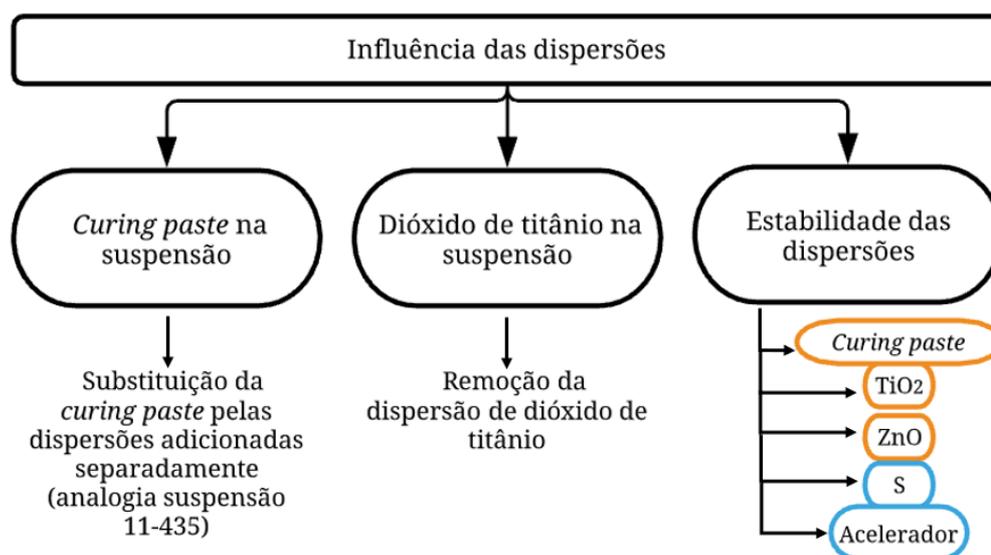


Figura 4.17. Esquematização dos estudos referentes à avaliação da influência das dispersões na suspensão NITPUG.

### 4.3.1 Estudo da influência da dispersão *curing paste*

Este estudo teve como objetivo avaliar o impacto da *curing paste*, uma vez que esta integra apenas a formulação NITPUG onde ocorrem problemas.

Para o efeito, o estudo consistiu em fazer a analogia com a formulação 11-435, que tem um bom desempenho, substituindo a *curing paste* pelas diferentes dispersões adicionadas separadamente. A formulação resultante encontra-se representada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Constituição da suspensão NITPUG sem dispersão *curing paste*.

| <b>NITPUG sem <i>curing paste</i></b> |
|---------------------------------------|
| Acrilonitrilo butadieno carboxilado   |
| Poliglicol                            |
| Lauril Éter Sulfato de Sódio          |
| Cera                                  |
| Dispersão de ZnO                      |
| Dispersão de S                        |
| Dispersão do acelerador               |
| Dispersão de TiO <sub>2</sub>         |
| Resina fenólica                       |
| Pigmento preto                        |
| Água destilada                        |
| Hidróxido de amónia                   |
| Espessante                            |

Foram produzidas quatro luvas à escala laboratorial, e armazenou-se a suspensão sobranete durante cinco semanas, tendo sido realizadas as análises do potencial zeta e tamanho de partículas de duas em duas semanas, bem como a análise vibracional para  $t = 0$  semanas e  $t = 4$  semanas. Os resultados foram comparados com os da suspensão NITPUG de referência, isto é, a habitualmente produzida.

Os valores do potencial zeta e tamanho de partículas resultantes encontram-se representados na Figura 4.18, cujos valores se encontram evidenciados na Tabela B.4 do Anexo B. Os resultados dos espectros da análise vibracional encontram-se sobrepostos na Figura 4.19.

## 4 Resultados e Discussão

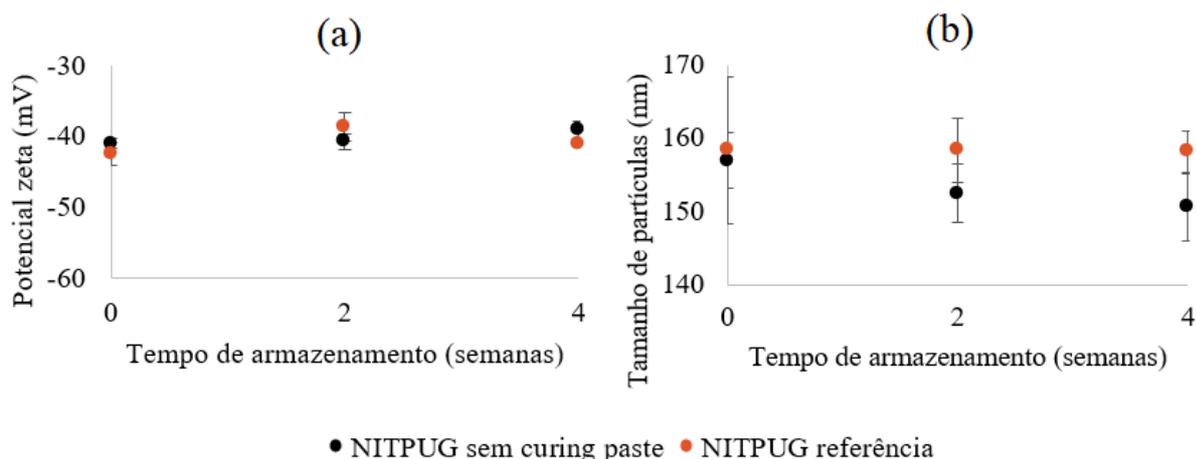


Figura 4.18. Estudo à escala laboratorial de duas suspensões NITPUG: de referência e sem dispersão de *curing paste*, substituindo pelas dispersões adicionadas separadamente. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).

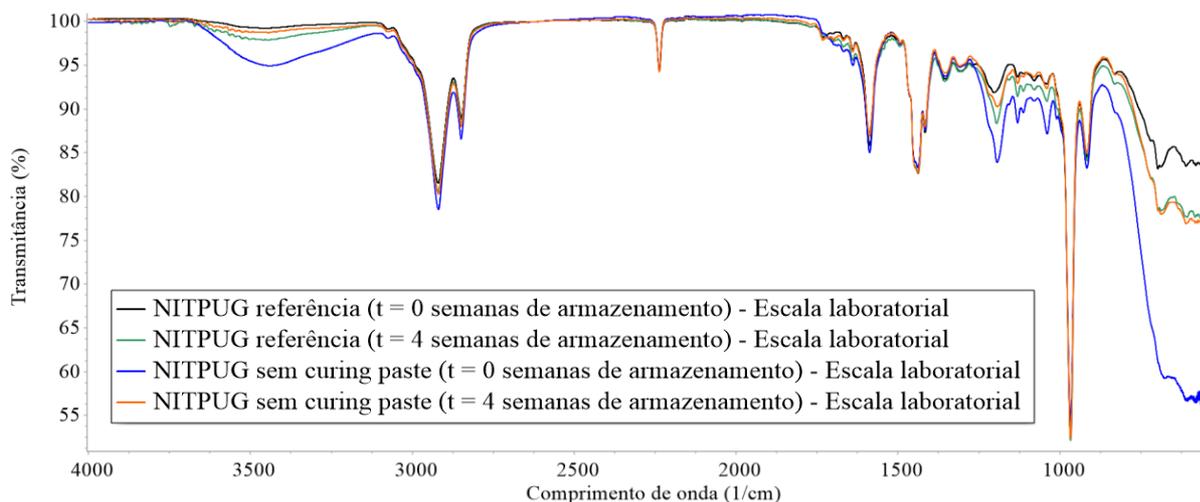


Figura 4.19. Espectros FTIR de duas suspensões NITPUG: de referência e sem dispersão de *curing paste*, substituindo pelas dispersões adicionadas separadamente (t = 0 e t = 4 semanas de armazenamento), à escala laboratorial.

Analisando a Figura 4.18 (a), pode constatar-se que a diferença dos valores do potencial zeta medidos para uma suspensão NITPUG de referência e uma que não integra a dispersão *curing paste* mas sim as dispersões com os agentes de vulcanização separadamente, não são relevantes, sendo a variação máxima observada de 4,8%.

Relativamente ao tamanho médio de partículas, o desvio padrão dos valores medidos para cada caso, indicam que a diferença observada na Figura 4.18 (b) entre as duas suspensões não é significativa, sendo a maior diferença entre os valores observados correspondente a uma variação de 4,9%, podendo ser desprezada.

Quanto aos espectros FTIR das formulações de referência e sem a dispersão *curing paste*, representados na Figura 4.19, não surgiram alterações relevantes nas bandas presentes, nem o aparecimento de novas bandas.

### **Conclusão do estudo à escala laboratorial da substituição da dispersão *curing paste* pelas dispersões isoladas na suspensão NITPUG**

As luvas produzidas laboratorialmente sem a *curing paste* não apresentaram defeitos, sendo o seu aspeto semelhante às produzidas com a suspensão de referência.

Por conseguinte, constatou-se que as diferenças entre a suspensão de referência e a que integrava as dispersões isoladamente em vez da *curing paste*, foram pouco significativas, não se refletindo no que acontece à escala industrial.

Assim, face ao semelhante desempenho das duas, seriam necessários ensaios experimentais à escala industrial. O estudo de base que foi aplicado à suspensão NITPUG deveria ser repetido para o caso da suspensão sem a dispersão *curing paste*, recorrendo às técnicas/parâmetros estudados. Para além disso, as luvas produzidas deveriam ser sujeitas a testes de qualidade, como por exemplo testes de abrasão, de modo a avaliar se o desempenho do material quando exposto a abrasão está em conformidade com os padrões da qualidade, face à modificação proposta.

#### 4.3.2 Estudo da influência da dispersão de dióxido de titânio

Uma vez que a dispersão de dióxido de titânio é englobada na formulação NITPUG e não faz parte da 11-435, este estudo teve como objetivo entender o impacto deste componente na suspensão que origina problemas. Para tal, procedeu-se à preparação de uma suspensão com os componentes elencados na Tabela 4.5, não tendo sido adicionada a dispersão de dióxido de titânio.

## 4 Resultados e Discussão

Tabela 4.5. Constituição da suspensão NITPUG sem dispersão de dióxido de titânio.

| NITPUG sem dispersão de TiO <sub>2</sub> |
|--|
| Acrilonitrilo butadieno carboxilado      |
| Poliglicol                               |
| Lauril Éter Sulfato de Sódio             |
| Cera                                     |
| Dispersão <i>Curing Paste</i>            |
| Resina fenólica                          |
| Pigmento preto                           |
| Água destilada                           |
| Hidróxido de amónia                      |
| Espessante                               |

Neste estudo, foram produzidas quatro luvas à escala laboratorial, armazenando-se a suspensão sobrando durante cinco semanas. Analisou-se o potencial zeta e o tamanho de partículas de duas em duas semanas, estando os resultados ilustrados na Figura 4.20. Os valores podem ser consultados na Tabela B.5 do Anexo B.

Foi também realizada a análise vibracional no início do armazenamento e na última semana (t = 0 semanas e t = 4 semanas, respetivamente). Estes resultados foram comparados com a formulação NITPUG de referência e encontram-se sobrepostos na Figura 4.21.

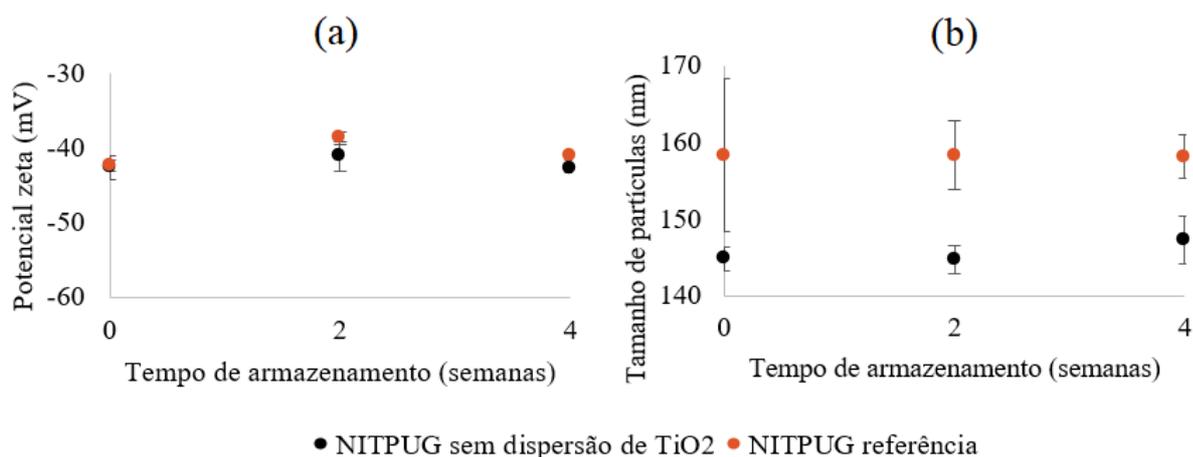


Figura 4.20. Estudo à escala laboratorial de duas suspensões NITPUG: de referência e sem dispersão de dióxido de titânio. Evolução ao longo do tempo de armazenamento de: (a) potencial zeta (à esquerda); (b) tamanho de partículas (à direita).

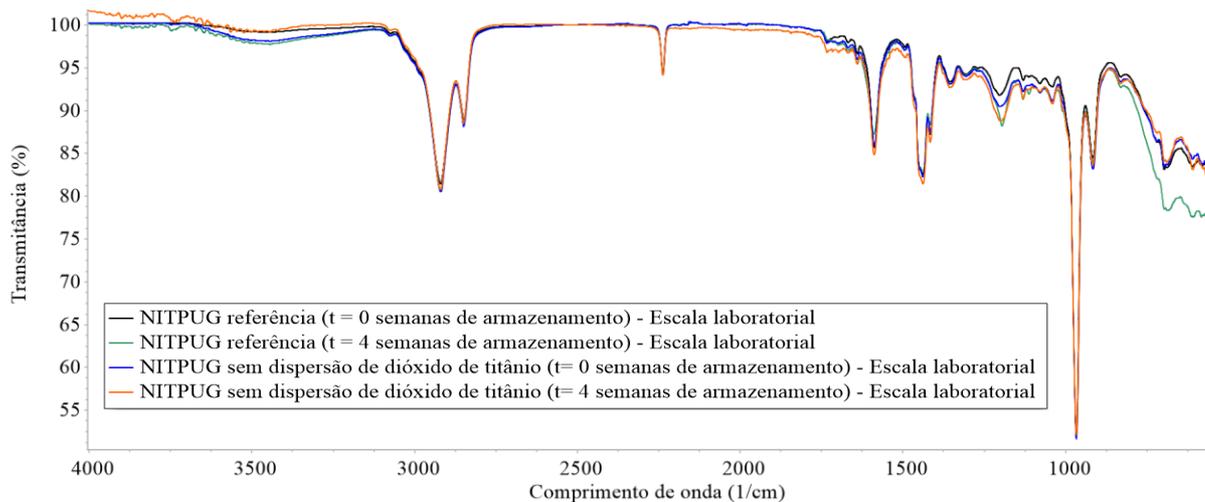


Figura 4.21. Espectros FTIR de duas suspensões NITPUG: de referência e sem dispersão de dióxido de titânio (t = 0 e t = 4 semanas de armazenamento), à escala laboratorial.

Pela Figura 4.20 (a), pode verificar-se que a diferença dos valores do potencial zeta medidos para uma formulação NITPUG de referência e uma que não integra a dispersão de dióxido de titânio não são relevantes, sendo a maior diferença observada correspondente a uma variação de 6,2%.

Relativamente ao tamanho médio de partículas, como se pode verificar pela Figura 4.20 (b), regista-se pela primeira vez uma discrepância entre as suspensões em análise, sendo que a maior diferença observada corresponde a uma variação de 9,4%.

Através de um registo de dados da Ansell, foi possível constatar que a dispersão de dióxido de titânio tem um tamanho médio de partículas de 755 nm, pelo que era espetável que ao retirar-se esta dispersão da suspensão, houvesse uma diminuição do tamanho médio das partículas.

Relativamente aos espectros FTIR das suspensões de referência e sem a dispersão de dióxido de titânio, pode verificar-se pela Figura 4.21 que não surgiram alterações relevantes nas bandas estudadas, nem o aparecimento de novas bandas.

### **Conclusão do estudo da não incorporação da dispersão de titânio na suspensão NITPUG, à escala laboratorial**

À semelhança do que foi verificado nos estudos da formulação com antioxidante (Secção 4.2.4) e da formulação sem a dispersão *curing paste* (Secção 4.3.1), as luvas produzidas sem a dispersão de titânio também não apresentaram defeitos visuais. Pode apenas mencionar-se a

## 4 Resultados e Discussão

diferença de cor e opacidade que não é a desejada para este artigo, no entanto com a remoção do dióxido de titânio, seria expectável.

Assim sendo, pode concluir-se que à escala laboratorial, a não adição da dispersão dióxido de titânio, não tem impacto químico na suspensão. No entanto, em termos processo/produto esta não é viável dados os requisitos de cor e opacidade, embora a sua quantidade possa ser otimizada. Assim sendo, para uma melhor análise seriam necessários ensaios de validação à escala industrial.

### 4.3.3 Análise da estabilidade das dispersões

Verificando que são as dispersões os constituintes que diferem entre as duas suspensões analisadas, procedeu-se ao estudo da estabilidade de todas as dispersões referidas, tanto das que são produzidas na Ansell (*in house*) como das que são fornecidas (*outsorce*).

Para este estudo, as amostras foram armazenadas durante três semanas e o potencial zeta foi analisado para  $t = 0$  semanas e  $t = 2$  semanas.<sup>6</sup>

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Potencial zeta das dispersões produzidas *in house* e *outsorce* no início e decorridas duas semanas de armazenamento.

| Produção         | Dispersão           | Potencial zeta (mV)                  |                                      |
|------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                  |                     | t = 0 semanas<br>de<br>armazenamento | t = 2 semanas<br>de<br>armazenamento |
| <i>In house</i>  | <i>Curing paste</i> | -25,6±0,4                            | -18,1±0,4                            |
| <i>In house</i>  | Óxido de zinco      | -33,1±0,8                            | -28,0±0,2                            |
| <i>In house</i>  | Dióxido de titânio  | -27,3±0,4                            | -25,6±1,0                            |
| <i>Outsource</i> | Enxofre             | -59,7±0,7                            | -51,1±0,5                            |
| <i>Outsource</i> | Acelerador          | -50,5±0,6                            | -44,1±0,8                            |

<sup>6</sup> As dispersões da Ansell foram realizadas na mesma semana pela equipa de produção, já as dispersões de enxofre e do acelerador não apresentam o mesmo tempo dado que estas são fornecidas à Ansell, o que foi tido em conta na sua análise.

Por análise da Tabela 4.6, pode verificar-se que as dispersões que são produzidas na Ansell têm uma baixa estabilidade, quando comparadas com as dispersões que são fornecidas. De acordo com Sornsanee *et al.* (2017), tanto a dispersão de *curing paste* como a de dióxido de titânio, dado os seus valores entre o intervalo de  $\pm 10$  a  $\pm 30$ , correspondem a um sistema desestabilizado, com tendência à aglomeração das partículas. O óxido de zinco apresenta igualmente uma estabilidade baixa (-33 mV), aproximando-se do valor para o qual o sistema se começa a considerar desestabilizado (-30 mV). (Sornsanee *et al.*, 2017; Malvern, 2015)

Por outro lado, é perceptível que as dispersões de enxofre e do acelerador, que são fornecidas, têm uma estabilidade boa. Estas duas últimas dispersões já foram sujeitas a condições de transporte, pelo que é de destacar que ainda assim apresentam uma boa estabilidade, quando comparadas com as dispersões que são realizadas *in house*.

Como é possível constatar na Figura 4.15, a *curing paste*, realizada *in house*, tem na sua constituição a dispersão de enxofre (realizada *outsourced*), que tem uma estabilidade boa. Ainda assim, é de notar o resultado da baixa estabilidade da *curing paste*.

Duas semanas após o início do estudo, o valor do potencial zeta de todas as dispersões diminui (em módulo) verificando-se que, as que são realizadas na Ansell, tendem a formar um sistema cada vez mais desestabilizado. Por outro lado, nas dispersões *outsourced*, no período de armazenamento analisado a sua estabilidade não é comprometida.

### **Conclusão do estudo da estabilidade das dispersões**

Este estudo permitiu concluir que as dispersões que são feitas pela Ansell têm uma baixa estabilidade.

Em suma, como conclusão geral do estudo da comparação das suspensões NITPUG/11-435 pode-se afirmar:

- i. A maior diferença entre as duas suspensões corresponde às dispersões que as constituem;
- ii. A formulação NITPUG contém duas dispersões: A *curing paste*, de baixa estabilidade, é constituída por uma mistura com os diferentes agentes de cura, não garantindo uma sequenciação reacional, isto é, os agentes de vulcanização são todos englobados numa só dispersão. A outra dispersão adicionada – dióxido de titânio, tem estabilidade baixa.
- iii. Na formulação de comparação, 11-435, são englobadas três dispersões que constituem os agentes de cura - uma produzida *in house* (estabilidade baixa) e

#### 4 Resultados e Discussão

duas que são fornecidas à Ansell (estabilidade boa). A adição decorre de forma sequencial com intervalo de tempo espaçado, permitindo uma reação “individual”.

Desta forma, pode concluir-se que:

**As dispersões podem ter um impacto negativo nas suspensões sendo, necessário otimizá-las do ponto de vista da estabilidade, sequenciação e através de um *benchmark* relativo ao modo de preparação/formulação dos fornecedores das dispersões.**

#### 4.4 Análise do processo à escala laboratorial/escala industrial da suspensão NITPUG

A percepção de que o problema na produção das luvas com revestimento NITPUG poderia incidir nas dispersões que apresentam baixa estabilidade, levou a refletir sobre os estudos realizados na Secção 4.2.4, 4.3.1 e 4.3.2. Todavia, nenhum destes ensaios refletiu os problemas que são denotados aquando da produção.

**“A simulação do processo à escala laboratorial não reflete o  
que acontece à escala industrial...  
Quais são os elementos-chave diferenciadores” ?**

Os elementos diferenciadores entre as duas escalas englobam as condições ambientais, a temperatura, a humidade, o não controlo da quantidade da solução de ácido na suspensão, possíveis erros de dosagem do regulador automático de pH... No entanto, desta análise foi possível convergir para dois elementos-chave, dado que são os que podem ser controlados nas duas escalas: a adição da solução de ácido e o ajuste do pH.

A Tabela 4.7 representa os dois elementos-chave mencionados, bem como a explicação da sua importância no processo e a diferenciação do que ocorre às escalas laboratorial e industrial.

#### 4 Resultados e Discussão

Tabela 4.7. Elementos-chave diferenciadores das escalas laboratorial/industrial, a sua importância no processo e justificação da diferença relativamente à escala.

|                        |                         | Elementos-chave   |  |
|------------------------|-------------------------|---|--|
|                        |                         | Solução de ácido  | Ajuste do pH   |
| Diferenciação à escala | Importância no processo | <i>Liners</i> hidrofílicos → A imersão dos <i>liners</i> na solução de ácido evita a penetração do revestimento de base aquosa na luva têxtil, atuando como um pré-coagulante.  | pH é um CTP → Abaixo da especificação é corrigido automaticamente na LP com hidróxido de amónia (NH <sub>4</sub> OH), de modo a não interferir com os CTQ's. |
|                        | Laboratório             | Produção de 4 luvas: <i>liner</i> mergulha na solução de ácido e depois na suspensão, que é posteriormente armazenada: contacto ácido/suspensão diminuto  | É realizada uma única aferição do pH   |
|                        | Produção <sup>7</sup>   | Ciclo de produção contínuo; doze moldes de luvas/barra, contacto sucessivo dos diferentes conjuntos de <i>liners</i> com solução de ácido. Na etapa seguinte são imersos na suspensão: maior contacto com a solução de ácido. | Durante um ciclo de produção o pH é ajustado automaticamente   |
|                        |                         | Os <i>settings</i> da LP são impossíveis de replicar à escala laboratorial (velocidades e manobras de imersão, modo de secagem)   |  |

Uma primeira análise para averiguar se estes fatores poderiam estar associados à formação de agregados da formulação NITPUG e à formação do reticulado do acrilonitrilo butadieno carboxilado que se deteta aquando do seu armazenamento, consistiu na realização de duas experiências em paralelo.

Tendo por base 100 g de látex, prepararam-se duas amostras com *curing paste* e pigmento preto, tendo em conta a proporção da formulação NITPUG.

De seguida, numa das amostras foi adicionada a solução de ácido e na outra hidróxido de amónia, em excesso. Destas duas experiências, resultou a formação de um reticulado, com um aspeto e textura idêntico ao que se forma aquando do armazenamento da suspensão em estudo, após produção industrial.

As Figuras 4.22 a 4.24 ilustram o reticulado que se formou à superfície no contentor de armazenamento da suspensão (após produção industrial) e os reticulados formados com as experiências de adição de hidróxido de amónia e da solução de ácido, respetivamente.

<sup>7</sup> O controlo dos consumos da solução de ácido e hidróxido de amónia nas LP não é realizado, pelo que não é possível ter uma estimativa da sua utilização no processo.



Figura 4.22. Reticulado formado aquando do armazenamento da formulação NITPUG (escala industrial)



Figura 4.23. Reticulado formado recorrendo ao excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (escala laboratorial)



Figura 4.24. Reticulado formado recorrendo ao excesso da solução de ácido (escala laboratorial)

A Figura 4.25 apresenta os espetros FTIR dos dois agregados formados no laboratório, comparando com o traço para o acrilonitrilo butadieno carboxilado.

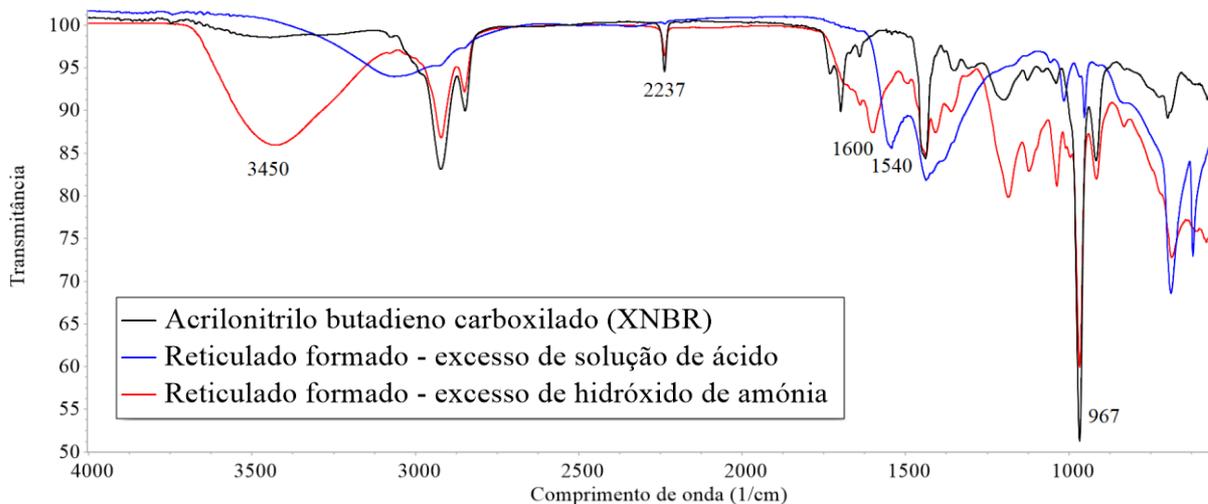


Figura 4.25. Espectros FTIR do acrilonitrilo butadieno carboxilado e dos reticulados, formados no laboratório, com a adição dos agentes de cura e excesso de solução de ácido e hidróxido de amónia.

É possível verificar diferenças entre os espetros, que indiciam que o  $\text{NH}_4\text{OH}$  e a solução de ácido atuaram sobre o látex, pelo que são dois parâmetros que devem ser controlados. De sublinhar que nesta análise exploratória, os dois compostos foram adicionados em excesso para melhor detetar alguma influência, o que se pode refletir na Figura 4.25. Assim, um estudo aprofundado deverá incluir a sua dosagem, como se adotou na etapa seguinte.

No caso do reticulado obtido com excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (**a vermelho**), é de notar a presença de duas bandas que se destacam: a  $3450\text{ cm}^{-1}$  e a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que podem estar associadas às

#### 4 Resultados e Discussão

vibrações de estiramento e dobramento, respetivamente, do N-H do grupo funcional das amidas. (Stuart, 2004)

Relativamente ao reticulado formado pelo excesso de ácido, a banda correspondente à ligação tripla do nitrilo ( $2237\text{ cm}^{-1}$ ) deixou de existir, aparecendo uma nova banda a  $1540\text{ cm}^{-1}$ , podendo estar associada, provavelmente, à quebra da ligação tripla do nitrilo, formando a dupla C=N. (Stuart, 2004) Para além disso, a intensidade da banda correspondente ao butadieno ( $967\text{ cm}^{-1}$ ) diminui abruptamente e há muitas ligações que deixam de existir, indicando que o ácido tem, de facto, bastante impacto no rearranjo molecular do látex.

Esta informação conduziu a um estudo com base em amostras de 100 g de látex, a que se adicionou cada uma das dispersões, tanto as produzidas *in house* como as *outsourced* (ver Figura 4.16) e que conduziu a seis amostras diferentes, uma vez que se usou látex para controlo.

Para cada composição/amostra, a massa x de componente adicionado permite reproduzir a proporção da formulação NITPUG para 100 g de látex, Tabela 4.8. Produziram-se duas amostras de cada composição (A a F), para avaliar o efeito da adição gradual da solução de ácido numa e de  $\text{NH}_4\text{OH}$  na outra. A adição foi realizada com recurso a uma bureta volumétrica de 50 ml e decorreu até ao surgimento de agregados ou mesmo total reticulação. Os resultados estão compilados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Descrição das experiências com a solução de ácido e hidróxido de amónia realizadas para uma proporção de cem gramas de látex e respetivos resultados.

| Experiência (Exp <sub>i</sub> )<br>(Exp=A a F; i=1,2)             | Resultados                                      |   |
|---|---|---|
|   | Solução de ácido<br>(i=1)                       | Hidróxido de amónia<br>(i=2)                  |
| A) 100 g látex  | 10 ml – Agregados<br>24 ml – Reticulação total  | Não formou agregados                          |
| B) 100 gramas látex + x gramas de dispersão <i>curing</i> paste   | 1 ml – Agregados<br>Reticulação total           | 4 ml – agregados<br>16 ml – Reticulação total |
| C) 100 gramas látex + x gramas de dispersão de óxido de zinco     | 1 ml – Agregados<br>10 ml – Reticulação total   | 4 ml – agregados<br>16 ml – Reticulação total |
| D) 100 gramas látex + x gramas de dispersão de dióxido de titânio | 3 ml – Agregados<br>10 ml – Reticulação total   | 25 ml – Agregação parcial                     |
| E) 100 gramas látex + x gramas de dispersão de enxofre            | 6 ml – Agregados<br>10 ml – Reticulação parcial | Não formou agregados                          |
| F) 100 gramas látex + x gramas de dispersão do acelerador         | 5 ml – Agregados<br>10 ml – Reticulação parcial | Não formou agregados                          |

### Experiências com a adição da solução de ácido

Como se pode verificar na Tabela 4.8, para a experiência A<sub>1</sub>) constatou-se que a adição da solução de ácido origina a coagulação do látex, isto é, com a adição de 10 ml surgiram agregados na amostra, verificando-se que o pH que estava inicialmente a 8,14 passou a 7,85. Com mais 14 ml de ácido, a amostra reticulou totalmente. As Figuras 4.26 a 4.28 representam as três fases mencionadas: a amostra inicialmente líquida, o surgimento de agregados e a reticulação total, respetivamente.

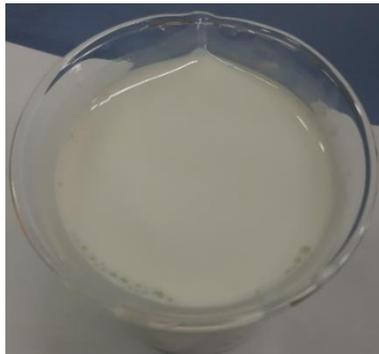


Figura 4.26. Látex líquido (início da experiência A<sub>1</sub>).

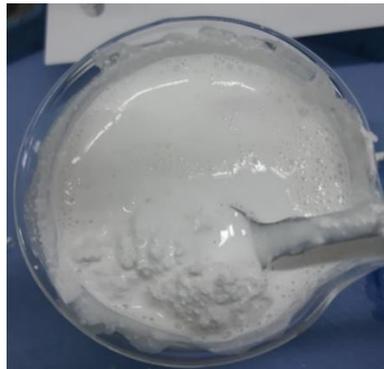


Figura 4.27. Surgimento de agregados com a adição de 10 ml de solução de ácido.



Figura 4.28. Reticulação total do látex com 24 ml de solução de ácido.

Este acontecimento pode ser explicado pela estabilidade do sistema coloidal, isto é, as partículas do látex, como verificado na Secção 4.1.2, apresentam carga elétrica negativa. Quanto é adicionada uma solução ácida ao sistema, a carga das partículas é neutralizada e as forças de repulsão entre as partículas deixam de existir, originando a sua coagulação, como representado na Figura 4.29. (Malvern, 2015)

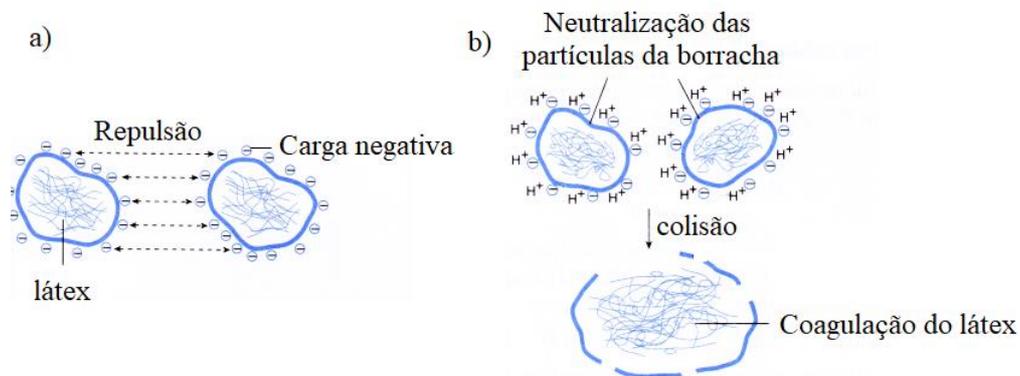


Figura 4.29. Processo de coagulação do látex. a) partículas carregadas negativamente com forças de repulsão entre elas; b) neutralização da carga das partículas por adição do ácido (H<sup>+</sup>), provocando a sua coagulação. (Adaptado de Veerendra, 2020)

## 4 Resultados e Discussão

Relativamente às experiências B<sub>1</sub>), C<sub>1</sub>), D<sub>1</sub>), E<sub>1</sub>) e F<sub>1</sub>), verificou-se que a adição das dispersões acelera este processo de coagulação, podendo verificar-se que, para as dispersões *curing paste* e óxido de zinco, é apenas necessário 1 ml da solução de ácido para que ocorra alguma agregação das partículas e 3 ml para o dióxido de titânio. Para essas três dispersões, com um total de 10 ml ocorreu coagulação total da amostra. Para as dispersões de enxofre e do acelerador, o aparecimento de agregados surgiu com a adição de uma maior quantidade da solução de ácido. Para além disso, ao contrário do que se verificou nas dispersões B<sub>1</sub> a D<sub>1</sub>, estas duas últimas (E<sub>1</sub> e F<sub>1</sub>) não atingiram uma coagulação total da amostra, apesar de ter sido adicionada a mesma quantidade da solução de ácido.

Estes resultados podem justificar-se pelo facto de as partículas das dispersões *in-house*, que apresentam baixa estabilidade, estarem menos “blindadas” pelo que, as forças repulsivas que evitam a sua coagulação, são mais facilmente quebradas. Por outro lado, como nas dispersões *outsourc*e a estabilidade é maior, é necessária uma maior quantidade do agente desestabilizador para ter o mesmo efeito, provavelmente pela diferença plausível da composição (surfactantes ou outros aditivos), que são desconhecidos pela Ansell.

### **Experiências com a adição de hidróxido de amónia**

Na experiência A<sub>2</sub>) verificou-se que a adição de 50 ml de NH<sub>4</sub>OH não teve impacto sobre o látex. Este resultado pode estar associado às ligações do hidróxido de amónia não serem tão fortes como as do grupo carboxílico presentes no ácido, sendo necessário a adição de uma maior quantidade de hidróxido de amónia para se verificar o mesmo efeito.

As experiências B<sub>2</sub>), C<sub>2</sub>) e D<sub>2</sub>) seguiram o mesmo padrão das B<sub>1</sub>), C<sub>1</sub>) e D<sub>1</sub>), sendo a única diferença a necessidade da adição de um maior volume de hidróxido de amónia para se verificar o mesmo efeito, muito possivelmente pelo facto mencionado anteriormente.

Na adição das dispersões de enxofre e do acelerador ao látex, não se verificou nenhuma alteração. Este resultado era de prever, na medida em que a sua boa estabilidade não permite que as ligações do hidróxido de amónia sejam fortes o suficiente para interferir com as forças de repulsão entre as partículas dispersas, não ocorrendo a sua agregação.

### **Conclusão da análise do processo às escalas laboratorial/industrial**

A análise do processo às escalas laboratorial/industrial, permitiu concluir que dentro dos vários elementos que podem diferenciar as condições das duas escalas, há essencialmente dois (os chave) que se podem destacar por serem variáveis controláveis: a solução de ácido e o hidróxido de amónia.

Foi possível verificar que o controlo do contacto da solução de ácido com o látex é crucial para o bom desempenho das suspensões químicas, dado que o seu não controlo potencia a desestabilização do sistema. Aliado a isso, denotou-se a importância da estabilidade das dispersões adicionadas sobre a coagulação do látex, que é mais suscetível a acontecer com as dispersões *in house* (sistemas com baixa estabilidade).

Em consequência, pode inferir-se que a utilização da solução de ácido no processo, em situações não controladas, leva à atuação do hidróxido de amónia, que tem um papel de “mediador” no sistema, isto é, compensa este excesso de ácido, através da correção automática do valor de pH. Por sua vez, como foi possível averiguar, se as dispersões não tiverem uma estabilidade adequada, as ligações deste componente desestabilizador são o suficiente para que as forças de atração das partículas dispersas sejam superiores às repulsivas e, consequentemente, ocorra agregação.

Assim, de modo a alcançar-se uma produção eficiente, constata-se que deve haver um compromisso entre os três fatores mencionados, que está evidenciado no triângulo da Figura 4.30.



Figura 4.30. Triângulo de compromisso para alcançar uma produção eficiente.

Em conclusão, quando este triângulo de compromisso é quebrado, o hidróxido de amónia que atua como um regulador, não vai conseguir compensar o consumo não controlado de ácido que, aliado ao facto da suspensão englobar dispersões instáveis potencia a sua agregação. Por sua vez, reflete-se numa produção defeituosa.

#### 4 Resultados e Discussão

Por outro lado, quando a suspensão é armazenada, esta já se encontra em condições débeis pelo que, o tempo de armazenamento vai, progressivamente, refletir essa fragilidade (contaminação de ácido, pH não conforme, viscosidade alterada), tornando a sua reutilização impossível/não viável.

Assim, face ao pressuposto, surgem as questões: Qual a importância da fórmula das dispersões? Terá impacto o tipo de surfactante que é utilizado nestas? Será o hidróxido de amónia o “mediador” ideal do meio ou haverá outro mais adequado? Neste sentido, as questões mencionadas pretendem-se ser respondidas com um trabalho de perspetivas futuras.

## CAPÍTULO 5

### PERSPETIVAS FUTURAS

---

Com a realização deste trabalho, foi possível estudar e identificar as causas que estão associadas aos problemas de produção e que se refletem num elevado prejuízo. Assim, este trabalho foi o incentivo para que, com a continuação de um trabalho futuro, estes problemas possam ser colmatados e, desta forma, alcançar um processo eficiente.

Uma proposta de trabalho a realizar a fim de responder às questões que ficaram pendentes seria a realização de um *benchmark* dos fornecedores das dispersões *outsourc*e e, desta forma, poder compará-las com as que são realizadas *in house*. Este estudo permitiria à Ansell ter conhecimento das fórmulas das dispersões *outsourc*e, de modo a ter a perceção das diferenças face às que são preparadas *in house* e, conseqüentemente, proceder à sua otimização.

Recorrendo às Fichas de Dados de Segurança das dispersões fornecidas verificou-se que, para o caso da dispersão de enxofre, a informação relativa à sua composição não é divulgada. Para a dispersão do acelerador, apenas é revelada a informação de que é constituída pelo acelerador e por uma solução de amónia <1%, o que já constitui uma diferença face às dispersões *in house*, e que teria que ser avaliada. Além disso, foi possível também ter conhecimento de que as dispersões *outsourc*e são constituídas por uma resina acrílica de estireno modificada, em oposição à tecnologia de surfactante tradicional. Esta informação constitui uma diferença significativa face às dispersões *in house* que, futuramente, deverá ser investigada.

É de notar que, numa perspetiva futura, esta análise face às tecnologias dos fornecedores exigirá esforço para alcançar informação detalhada, por motivos de confidencialidade industrial. Assim, é de notar que esta investigação terá que ser acompanhada por uma revisão bibliográfica.

Sugere-se também que, para todas as futuras alterações realizadas às dispersões *in house*, estas sejam validadas na suspensão através de um novo estudo, replicando o que foi realizado neste projeto. Mais explicitamente, recorrer às técnicas abordadas neste trabalho para estudar primeiramente a estabilidade das dispersões e, posteriormente, efetuar-se o acompanhamento da suspensão NITPUG (com as dispersões otimizadas), desde o fim do ciclo produtivo até ao período de armazenamento estudado.

Outra proposta de trabalho futuro está relacionada com o regulador de pH. Constatando que o hidróxido de amónia atua como um “mediador” do meio e que, em condições

#### 4 Perspetivas Futuras

desfavoráveis ao processo, tem um papel importante no triângulo de compromisso evidenciado na Figura 4.30, seria vantajoso analisar se este será o regulador ideal para o meio. Os reguladores de pH mais comuns, em meios constituídos por látex, são o hidróxido de amónia, que é atualmente utilizado, e o hidróxido de potássio (KOH). Um aspeto importante que difere nos dois é o facto do  $\text{NH}_4\text{OH}$  (conhecido como “álcali fugitivo”) ser volátil, já o KOH (conhecido como “álcali fixo”) não o é, sendo permanente o seu efeito no látex. (Hill, 2018) Desta forma, seria pertinente avaliar a possibilidade da substituição do hidróxido de amónia pelo KOH, caso se comprove que este traz um reforço ao triângulo de compromisso, sem que interfira com os outros fatores cruciais ao processo/produto.

Por fim, é de realçar que todas as tentativas de melhoria experimentadas teriam que ser validadas em ensaios à escala industrial, a fim de garantir que as luvas produzidas correspondem a todos os padrões de qualidade exigidos.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

---

O trabalho realizado em ambiente industrial, na Ansell Portugal, permitiu estudar as causas associadas ao prejuízo que algumas suspensões utilizadas no fabrico das luvas têm causado. O caso de estudo foi a suspensão NITPUG, a que atualmente origina mais problemas.

Este estudo, que foi dividido em quatro partes, possibilitou a recolha de informação e chegar a diferentes conclusões. Em primeiro lugar, foi possível constatar que o acrilonitrilo butadieno carboxilado, que é fornecido à Ansell, apresenta uma boa estabilidade e que as suas propriedades permitem que este se adapte às condições envolventes (ex. no transporte, na manipulação).

O estudo da suspensão ao longo do tempo de armazenamento, permitiu entender o impacto que o envelhecimento tem nas características físico-químicas das suspensões, e analisar a viabilidade de uma taxa de reutilização num novo ciclo de produção. Constatou-se que uma percentagem de 20 % não é um valor tecnicamente aceitável dado que esta se reflete numa produção de artigos com defeitos. Todavia, a incorporação de uma percentagem menor não é viável para a gestão das suspensões armazenadas.

Verificou-se que uma suspensão que integrou uma taxa de suspensão reutilizada apresentou um comportamento semelhante ou pior do que uma suspensão com tempo de armazenamento de duas a três semanas, que não inclui reutilizado. Por essa razão, concluiu-se que qualquer suspensão armazenada, independentemente do tempo, não permite a sua ideal reutilização. Esta constatação levou a redirecionar o âmbito do estudo para uma análise mais profunda às causas raízes desta suspensão não-conforme.

Desta forma, através de uma análise comparativa com outra suspensão da Ansell, foi possível concluir que as diferenças principais estavam nas dispersões. Concluiu-se que as dispersões *in house* são dispersões mais instáveis e que juntamente com os elementos-chave do processo (solução de ácido e hidróxido de amónia) provocam uma maior desestabilização da suspensão.

Por fim, concluiu-se que as causas raízes dos problemas associados à suspensão química em estudo estão no triângulo formado pela solução de ácido, pelas dispersões e pelo hidróxido de amónia.

Face aos resultados/ensinamentos retirados deste projeto, como tarefas futuras propõe-se: i) *Benchmark* das dispersões *outsourc*e, para vir a produzir dispersões *in house* mais

## 6 Conclusões

estáveis; ii) Estudo mais aprofundado do regulador de pH ideal ao meio em questão; iii) Melhor controlo dos parâmetros *critical to process*, através da influência da solução de ácido e do regulador de pH.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

Ansell, “Hyflex 11-421”, 2021c, acessado a 15/03/2021, Disponível em <https://www.ansell.com/pt/pt/products/hyflex-11-421>

Ansell, “Hyflex 11-423”, 2021d, acessado a 15/03/2021, Disponível em <https://www.ansell.com/pt/pt/products/hyflex-11-423>

Ansell, “Hyflex 11-425”, 2021e, acessado a 15/03/2021, Disponível em <https://www.ansell.com/pt/pt/products/hyflex-11-425>

Ansell, “Produtos”, 2021a, acessado em 11/03/2021, Disponível em <https://www.ansell.com/pt/pt/products>

Ansell, “Quem somos”, 2021b, acessado a 11/03/2021, Disponível em <https://www.ansell.com/gb/en/about-us/our-people>

Ansell, “Sustainability Report 2020”, 2020, acessado a 12/03/2021, Disponível em <https://www.ansell.com/-/media/projects/ansell/website/pdf/sustainability/ansell-sr-2020-new.ashx?rev=b1dbc67ed07540fea54b49ef76a7843b>

Barrios, S. U., Morera, J. A., Reyes, L., Manzanares, R. V., Verdejo, R., Manchado, M. A. L., Santana, M. H., “An effective and sustainable approach for achieving self-healing in nitrile rubber”, *European Polymer Journal*, 139 (2020), 1-10, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110032

Chudzik, J., Bielinska, D. M., Demchuk, Y., Astakhova, O., Jedrzejczyk M., Celichowski, G., “Influence of Modified Epoxy Resins on Peroxide Curing, Mechanical Properties and Adhesion of SBR, NBR and XNBR to Silver Wires—Part II: Application of Carboxy-Containing Peroxy Oligomer (CPO)”, *Materials*, 14 (2021), 1-20, DOI: 10.3390/ma14051285

Coran A., *Vulcanization*, Em Mark, J. E., Erman, B., Eirich, F. R., *Science and technology of rubber*, 3ª Edição, Elsevier, San Diego, 2005

Goldschmidt A., Streitberger, H., *Basics of Coating Technology*, 2ª Edição, BASF Coatings AG, Hannover, 2007

Hill, D. M., *The science and technology of latex dipping*, Smithers Rapra, Shawbury, 2018

Hunter, R. L., *Colloid Science*, Academic Press, Sydney, 1981

Khan, A. Y., Talegaonkar, S., Iqbal, Z., Ahmed, F. J., Khar, R. K., “Multiple emulsions: an overview”, *Current drug delivery*, 3 (2006), 429-443, DOI: 10.2174/156720106778559056

Krzeminska, S. M., Krzewicka, A. A. S., Leniart, A., Lipinska, L., Woluntarski, M., “Effects of curing agents and modified graphene oxide on the properties of XNBR composites”, *Polymer testing*, 83 (2020), 1-16, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106368

## Referências Bibliográficas

Lawszkowska, A., Zaborski, M., Boiteux, G., Gain, O., Marzec, A., Maniukiewicz, W., “Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminum layered double hydroxide (hydrotalcite)”, *Express Polymer Letters*, 8 (2014), 374-386, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.42

Malvern, “Zeta potencial – an introduction in 30 minutes”, 2021a, acessado a 24/04/2021, Disponível em <https://www.malvernpanalytical.com/br/learn/knowledge-center/technical-notes/TN101104ZetaPotentialIntroduction>

Malvern, “Espalhamento de luz Eletroforético (ELS)”, 2021b, acessado a 19/06/2021, Disponível em <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/electrophoretic-light-scattering>

Malvern, “Espalhamento de luz dinâmico (DLS)”, 2021c, acessado a 19/06/2021, Disponível em <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering?campaign>

Merck, “Cult dip combi”, 2021, acessado a 17/06/2021, Disponível em <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/product/mm/100778?gcl>

Mettler, “Análise Termogravimétrica (TGA)”, 2021, acessado a 29/05/2021, Disponível em [https://www.mt.com/int/pt/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric\\_Analysis.html](https://www.mt.com/int/pt/home/library/on-demand-webinars/lab-analytical-instruments/Thermogravimetric_Analysis.html)

Mohd, T. A., Jaafar, M. Z., Rasol, A. A., Ali, J., “Review: a new prospect of streaming potential measurement in alkaline-surfactant-polymer flooding”, *Chemical Engineering Transactions*, 56 (2017), 1183-1187, DOI: 10.3303/CET1756198

Nortegubisian, “Aprenda como inserir a melhoria contínua na cultura da empresa”, 2018, acessado a 14/05/2020, Disponível em <https://www.nortegubisian.com.br/blog>

Paran, S., Naderi, G., Mosallanezhad, H., Movahedifar, E., Formela, K., Saeb, M., “Microstructure and Mechanical Properties of Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber/Epoxy/XNBR-grafted Halloysite Nanotubes Nanocomposites”, *Polymers*, 12 (2020), 1192, DOI: 10.3390/polym12051192

Schramm, L. L., *Emulsions, foams and suspensions*, Wiley-VCH, Saskatoon, 2005

Shaw, D. J., *Introdução à química dos colóides e de superfícies*, Edgard Blucher, São Paulo, 1975

Sornsanee, P., Jitprarop, V., Tangboriboon, N., “Chemical composition, zeta Potential of rubber latex on glazed/unglazed porcelain hand mold surface effect to physical and mechanical properties of rubber latex gloves films”, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 12 (2017), 1629-1640, DOI: 10.3923/jeasci.2017.1629.1640

Stuart, B. H., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Sydney, 2004

Tyan, F. Y., “A study of the thermal ageing of carboxylated nitrile rubber latex thin films”, Dissertação de mestrado, Universiti Tunku Abdul Rahman, 2013, acessado a 11/05/2021, Disponível em [http://eprints.utar.edu.my/1866/1/A\\_Study\\_of\\_Thermal\\_Ageing\\_of\\_Carboxylated\\_Nitrile\\_Rubber\\_Latex\\_Thin\\_Films](http://eprints.utar.edu.my/1866/1/A_Study_of_Thermal_Ageing_of_Carboxylated_Nitrile_Rubber_Latex_Thin_Films)

UFSC, “Espectroscopia de Infravermelho”, 2021, acessado a 28/05/2021, Disponível em <https://policom.ufsc.br/espectroscopia-de-infravermelho/>

Veerendra, “Qual ácido é usado para coagular a borracha do látex?”, 2020, acessado a 10/06/2021, Disponível em <https://www.aplustopper.com/acid-used-coagulating-rubber-latex/>

## Referências Bibliográficas

## **ANEXOS**

---



**Anexo A** – Descrição detalhada das técnicas selecionadas para o estudo.

Este Anexo apresenta as características mais detalhadas das técnicas selecionadas e que não foram evidenciadas na Secção 3.1.

Tabela A.1. Descrição da medição dos parâmetros/utilização das técnicas: viscosidade, pH, TS, FTIR, potencial zeta, tamanho de partículas e TGA. (Malvern, 2021b; Malvern, 2021c)

| <b>Parâmetros/Técnicas</b> | <b>Descrição</b>  |
|----------------------------|---|
| Viscosidade                | Para a medição da viscosidade recorreu-se a um viscosímetro de <i>Brookfield DVI Viscometer</i> , com uma <i>spindle S3</i> , a uma velocidade de corte de 10 rpm.  |
| pH                         | O controlo do pH foi efetuado num medidor de pH ( <i>Hanna instruments</i> ), previamente calibrado.  |
| Tensão Superficial         | <p>Calcula-se previamente a densidade da suspensão química: numa balança analítica registou-se o valor do picnómetro vazio (P) e do picnómetro cheio com a suspensão (Pt).<br/>O valor da densidade (<math>\text{g/cm}^3</math>) obtém-se recorrendo à Equação 1.</p> $\text{Densidade} = \frac{(Pt - P)}{50} \quad (1)$ <p>Regista-se o valor da densidade no medidor de tensão superficial e, selecionando o método <i>Du Nouy ring</i>, efetua-se a medição da TS.</p>   |
| FTIR                       | Recorreu-se à técnica de amostragem não destrutiva de refletância total atenuada (ATR). Os espectros de infravermelho ( $4000$ a $550 \text{ cm}^{-1}$ ) das amostras à temperatura ambiente, $20^\circ\text{C}$ , foram registados usando um espectrómetro Frontier (FT-NIR/MIR) da Perkin Elmer, equipado com um detetor FR-DTGS e um divisor de feixe de KBr. O registo dos espectros foi efetuado com resolução $4.0 \text{ cm}^{-1}$ , com trinta e duas acumulações. Foi utilizado um acessório de amostragem da Perkin Elmer, módulo universal ATR (UATR - <i>Universal Attenuated Total Reflectance</i> ) com cristal de diamante/ZnSe, e foi aplicada uma força de 85 N, constante em todos os registos. As amostras foram analisadas sem qualquer tratamento. |

Tabela A.1. Descrição da medição dos parâmetros/utilização das técnicas: viscosidade, pH, TS, FTIR, potencial zeta, tamanho de partículas e TGA (continuação). (Malvern, 2021b; Malvern, 2021c)

| Parâmetros/Técnicas                    | Descrição   |
|--|---|
| Potencial zeta e tamanho de partículas | <p>O potencial zeta e tamanho médio de partículas foram medidos no Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments), com uma célula DTS1070 e de vidro, respetivamente. As amostras foram previamente diluídas em água ultrapura (0,5/100) e foram realizadas 10 réplicas para cada uma das amostras, com 100 <i>runs</i> cada, sendo no final considerado o valor da sua mediana, considerando o valor do desvio padrão do conjunto de medições.</p> <p>O valor do potencial zeta é obtido utilizando a técnica de Espalhamento de Luz Eletroforético (ELS), onde é injetada a amostra na célula que possui dois elétrodos, que criam um campo elétrico que permite a movimentação das partículas que têm carga e que se deslocam em direção ao eletrodo de carga oposta, com uma velocidade conhecida como mobilidade, relacionada com o seu potencial zeta. O valor do tamanho médio de partículas recorre ao Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) que, devido ao movimento <i>browniano</i> das partículas em suspensão, faz com que a luz <i>laser</i> seja espalhada com intensidades diferentes. A análise dessas oscilações de intensidade resulta na velocidade do movimento <i>browniano</i> que, através de uma relação (Stokes-Einstein), determina o tamanho de partículas.</p> |
| TGA                                    | <p>Recorreu-se ao TGA termogravimetria da TA Instruments (modelo Q500), calibrado a 10°C/min com níquel. As amostras foram analisadas em cadinhos de platina; Curvas obtidas nas seguintes condições: gama de temperaturas: 25-600°C, taxa de aquecimento: 10°C/min, caudais de purga da balança e da amostra de 40 e 60 ml N2/min, respetivamente.</p>   |

**Anexo B** – Valores obtidos do potencial zeta e tamanho de partículas ao longo do estudo.

Este Anexo apresenta a mediana dos valores obtidos, ao longo do tempo, do potencial zeta e tamanho de partículas, para cada um dos estudos, bem como o desvio padrão associado a cada conjunto de medições.

Tabela B.1. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas do acrilonitrilo butadieno carboxilado, ao longo do tempo de armazenamento.

| <b>Tempo de armazenamento (semanas)</b> | <b>Potencial zeta (mV)</b> | <b>Desvio Padrão (mV)</b> | <b>Tamanho de partículas (nm)</b> | <b>Desvio Padrão (nm)</b> |
|---|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 0                                       | -47,2                      | 1,4                       | 144,6                             | 1,4                       |
| 1                                       | -43,9                      | 1,6                       | 137,6                             | 0,5                       |
| 2                                       | -44,4                      | 1,1                       | 141,9                             | 1,0                       |
| 3                                       | -45,0                      | 1,2                       | 140,7                             | 0,8                       |
| 4                                       | -46,1                      | 2,4                       | 141,2                             | 0,6                       |

Tabela B.2. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas do NITPUG, ao longo do tempo de armazenamento e do caso NITPUG II (produção defeituosa com 20% de NITPUG, com t = 1,5 semanas de armazenamento).

|           | <b>Tempo de armazenamento (semanas)</b> | <b>Potencial zeta (mV)</b> | <b>Desvio Padrão (mV)</b> | <b>Tamanho de partículas (nm)</b> | <b>Desvio Padrão (nm)</b> |
|-----------|---|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| NITPUG    | 0                                       | -44,4                      | 0,7                       | 156,5                             | 1,7                       |
|           | 1                                       | -36,9                      | 1,1                       | 159,0                             | 2,4                       |
|           | 2                                       | -36,8                      | 0,7                       | 163,5                             | 2,5                       |
|           | 3                                       | -41,0                      | 0,9                       | 161,5                             | 2,4                       |
|           | 4                                       | -40,5                      | 0,6                       | 161,7                             | 2,8                       |
| NITPUG II | 0                                       | -36,5                      | 0,8                       | 167,0                             | 2,0                       |

Tabela B.3. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas da experiência realizada ao NITPUG com antioxidante, comparando com a de referência.

|                  | <b>Tempo de armazenamento (semanas)</b> | <b>Potencial zeta (mV)</b> | <b>Desvio Padrão (mV)</b> | <b>Tamanho de partículas (nm)</b> | <b>Desvio Padrão (nm)</b> |
|------------------|---|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Com antioxidante | 0                                       | -41,2                      | 1,7                       | 161,0                             | 2,8                       |
|                  | 2                                       | -40,4                      | 1,3                       | 154,2                             | 3,6                       |
|                  | 4                                       | -40,2                      | 1,4                       | 151,6                             | 3,9                       |
| Referência       | 0                                       | -42,4                      | 1,6                       | 158,4                             | 10,0                      |
|                  | 2                                       | -38,7                      | 2,0                       | 158,4                             | 4,4                       |
|                  | 4                                       | -41,0                      | 0,5                       | 158,2                             | 2,9                       |

Tabela B.4. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas da experiência realizada ao NITPUG sem a sem a dispersão *curing paste*, comparando com a de referência.

|                                   | <b>Tempo de armazenamento (semanas)</b> | <b>Potencial zeta (mV)</b> | <b>Desvio Padrão (mV)</b> | <b>Tamanho de partículas (nm)</b> | <b>Desvio Padrão (nm)</b> |
|-----------------------------------|---|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Sem dispersão <i>curing paste</i> | 0                                       | -41,0                      | 0,7                       | 157,0                             | 3,8                       |
|                                   | 2                                       | -40,7                      | 1,1                       | 152,5                             | 4,0                       |
|                                   | 4                                       | -39,1                      | 1,3                       | 150,6                             | 4,6                       |
| Referência                        | 0                                       | -42,4                      | 1,6                       | 158,4                             | 10,0                      |
|                                   | 2                                       | -38,7                      | 2,0                       | 158,4                             | 4,4                       |
|                                   | 4                                       | -41,0                      | 0,5                       | 158,2                             | 2,9                       |

Tabela B.5. Mediana e desvio padrão dos valores (10 réplicas) do potencial zeta e tamanho de partículas da experiência realizada ao NITPUG sem a dispersão dióxido de titânio, comparando com a de referência.

|                                  | <b>Tempo de armazenamento (semanas)</b> | <b>Potencial zeta (mV)</b> | <b>Desvio Padrão (mV)</b> | <b>Tamanho de partículas (nm)</b> | <b>Desvio Padrão (nm)</b> |
|----------------------------------|---|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Sem dispersão dióxido de titânio | 0                                       | -42,6                      | 0,7                       | 144,9                             | 1,5                       |
|                                  | 2                                       | -41,1                      | 0,8                       | 144,8                             | 1,9                       |
|                                  | 4                                       | -42,8                      | 0,6                       | 147,3                             | 3,1                       |
| Referência                       | 0                                       | -42,4                      | 1,6                       | 158,4                             | 10,0                      |
|                                  | 2                                       | -38,7                      | 2,0                       | 158,4                             | 4,4                       |
|                                  | 4                                       | -41,0                      | 0,5                       | 158,2                             | 2,9                       |