
Mestrado Integrado em Engenharia Química

Funcionalização de estruturas têxteis com propriedades de repelência e impermeabilidade

Dissertação de Mestrado

de

Ana Rita Teixeira Fernandes

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal



Orientador na FEUP: Prof. Fernando Pereira

Coordenador no CITEVE: Eng. Gilda Santos



Departamento de Engenharia Química

julho 2019

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a equipa do Departamento de Tecnologia e Engenharia do CITEVE pela simpatia que demonstraram para comigo desde o primeiro dia. Agradeço à minha coordenadora, Eng. Gilda Santos, por todo o acompanhamento prestado durante esta etapa. Deixo um agradecimento especial, a Helena Vilaça e a Filipa Gomes por estarem sempre disponíveis para me ajudar e por todo o conhecimento que partilharam comigo. Ao Manuel Carvalho, agradeço pela boa disposição, por todo o conhecimento transmitido nas técnicas de tinturaria e por todas as palavras encorajadoras. À Filipa Oliveira, agradeço por todo o apoio e motivação que me transmitiu durante estes meses.

Ao Professor Fernando Pereira, pelo auxílio, simpatia e disponibilidade para esclarecer as minhas dúvidas. À Eng. Patrícia Ramalho, por toda a amabilidade e disponibilidade que demonstrou para comigo.

Aos meus amigos, por todos os momentos partilhados ao longo deste percurso. Foi um prazer ter-vos ao meu lado. Para vocês, todo o amor do mundo.

Não poderia deixar de agradecer à Catarina, à Inês e à Helena por serem as amigas de todas as horas.

Por fim, deixo o maior agradecimento aos meus pais, ao meu irmão e a minha avó, porque sem eles nada disto era possível. O meu maior objetivo é deixar-vos orgulhosos.

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo projeto nº 24523: *TexBoost - Less Commodities more Specialities*, financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI). Este trabalho foi ainda suportado por: Laboratório Associado LSRE-LCM - UID/EQU/50020/2019 - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).



Resumo

A *Opuntia ficus indica*, também denominada por figueira-da-índia, é conhecida como uma planta de crescimento espontâneo, que começa a ser cada vez mais divulgada tanto a nível mundial como a nacional devido às inúmeras aplicações que esta apresenta. Porém, um dos grandes problemas associados à cultura desta espécie tem a ver com o manuseamento. As plantas desta espécie possuem espinhos com alguma dimensão que podem facilmente perfurar a pele. Os frutos apresentam picos muito finos, denominados gloquídeos, que se desprendem facilmente e penetram na pele causando vários problemas de saúde. Estes perigos podem ser reduzidos com um equipamento de proteção individual adequado ao exercício das funções do trabalhador.

O objetivo deste trabalho passa pelo desenvolvimento de uma solução têxtil com características de impermeabilidade e repelência, de forma a não comprometer a respirabilidade do substrato têxtil bem como a suas propriedades mecânicas.

Desta forma, foi realizada uma otimização individual das propriedades e posteriormente foram combinadas de forma a atingir os objetivos pretendidos. Numa primeira etapa, foram impregnados no substrato têxtil vários produtos repelentes. Posteriormente, o substrato têxtil foi revestido por uma espuma microporosa com o intuito de produzir um acabamento impermeável e ao mesmo tempo respirável.

Após estas otimizações individuais, foram combinados os produtos de cada uma das otimizações e foi avaliado o seu desempenho.

Deste processo de otimização resultou uma solução onde se obtiveram boas características de respirabilidade e repelência. A resistência à perfuração do substrato têxtil foi quase duplicada. No entanto, as propriedades de impermeabilidade ficaram um pouco aquém dos objetivos.

Palavras Chave (Tema): *Opuntia ficus indica*, Têxteis técnicos, Vestuário de Proteção, Funcionalização, Revestimento.

Abstract

Opuntia ficus indica, also known as prickly pear, is known as a spontaneous growth plant, which is becoming increasingly widespread, both worldwide and nationally due to its numerous applications. However, one of the major problems associated with the cultivation of this species has to do with handling. These plants have thorns of considerable length that can easily pierce the skin. Its fruits have very thin prickles, called glochids, that detach easily and penetrate the skin causing several health problems. These hazards can be minimized with personal protective equipment suitable for the performance of the worker's duties.

The objective of this work is to develop a textile solution with characteristics of impermeability and repellency, in order to not compromise the breathability of the textile substrate as well as its mechanical properties.

This way, an individual optimisation of the properties was carried out and later they were combined in order to achieve the desired goals. In a first stage, several repellent products were impregnated into the textile substrate. Afterwards, the textile substrate was coated by a microporous foam in order to produce a waterproof and breathable finish at the same time.

After these individual optimisations, the products of each optimisation were combined and their performance evaluated.

This optimisation process resulted in a solution where good breathability and repellency characteristics were obtained. The perforation resistance of the textile substrate was almost doubled. However, its impermeability properties did not meet the objectives.

Keywords: *Opuntia ficus indica*, Technical textiles, Protective clothing, Functionalisation, Coating.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 1 de julho de 2019

Ana Rita Teixeira Fernandes

(Ana Rita Teixeira Fernandes)

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	3
1.3	Contributos do Trabalho.....	3
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Têxteis técnicos.....	5
2.1.1	Têxteis técnicos como vestuário de proteção	6
2.1.2	Vestuário de proteção para agricultura em ambientes extremos	6
2.2	Métodos de funcionalização.....	7
2.2.1	Impregnação	8
2.2.2	Revestimento	8
2.2.3	Revestimento por espuma	10
2.3	Propriedades funcionais	11
2.3.1	Repelência	11
2.3.2	Impermeabilidade.....	13
2.4	Soluções em desenvolvimento.....	15
3	Materiais e Métodos	16
3.1	Materiais.....	16
3.1.1	Substrato têxtil.....	16
3.1.2	Repelentes	17
3.1.3	Fixador	18
3.1.4	Espuma.....	18
3.1.5	Espumantes	18
3.1.6	Estabilizador de Espuma	19
3.2	Métodos	19
3.2.1	Formulações.....	19

3.2.2	Foulard	20
3.2.3	Batedeira	20
3.2.4	Racla	20
3.2.5	Secadeira	20
3.2.6	Prensa	21
3.2.7	Viscosímetro	21
3.2.8	Medidor de pH	22
3.2.9	Máquina de Lavar	22
3.3	Métodos de Avaliação	22
3.3.1	Medição do ângulo de contacto	22
3.3.2	Medição da impermeabilidade	23
3.3.3	Medição da respirabilidade	23
3.3.4	Medição da perfuração e rasgo	24
4	Resultados e Discussão.....	26
4.1	Ensaio para conferir repelência.....	26
4.1.1	Testes com vários produtos a uma concentração fixa	26
4.1.2	Variação da concentração dos diferentes produtos.....	28
4.1.3	Repetição das soluções promissoras no novo lote de tecido	32
4.2	Ensaio para conferir impermeabilidade	34
4.2.1	Revestimento por espuma	35
4.3	Solução combinada	37
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Limitações e trabalhos futuros	45
6.3	Apreciação Final	46
7	Referências	47
Apêndice A - Equipamentos utilizados.....		51
A.1	Foulard.....	51

A.2	Batedeira	51
A.3	Racla.....	52
A.4	Secadeira	52
A.5	Prensa.....	53
A.6	Viscosímetro	53
A.7	Medidor de pH	54
A.8	Máquina de lavar	54
A.9	Medição dos ângulos de contacto	55
A.10	Medição da impermeabilidade.....	55
A.11	Medição da respirabilidade.....	56
A.12	Medição da perfuração e rasgo	56
Apêndice B - Valores experimentais		57
B.1	- Taxas de expressão para os diferentes tecidos	57
B.2	- Medição dos ângulos de contacto para diferentes concentrações.....	58
B.3	- Taxas de expressão dos tecidos do novo lote	65
B.4	- Medição dos ângulos de contacto para o novo lote.....	65
B.5	- Medição dos ângulos de contacto para solução combinada	69
B.6	- Resultados dos ensaios de respirabilidade e impermeabilidade para a otimização das características de impermeabilidade	73
B.7	- Resultados dos ensaios de respirabilidade, impermeabilidade e perfuração e rasgo, para a otimização da solução combinada	74

Notação e Glossário

A	Área	m^2
H	Calor	W
$m_{inicial}$	Massa do tecido antes do processo de impregnação	g
m_{final}	Massa do tecido após o processo de impregnação	g
p_a	Pressão parcial do vapor de água	Pa
p_s	Pressão de saturação do vapor de água	Pa
R_{et}	Resistência ao vapor de água oferecida pela amostra	$m^2 \cdot Pa \cdot W^{-1}$
R_{et0}	Resistência ao vapor de água oferecida pela placa	$m^2 \cdot Pa \cdot W^{-1}$

Letras gregas

θ	Ângulo de contacto	$^\circ$
σ	Desvio padrão	
γ	Energia de superfície	$mN \cdot m^{-1}$

Índices

sv	Interface sólido-vapor
sl	Interface sólido-líquido
lv	Interface líquido-vapor
total	Componente total
d	Componente dispersiva
p	Componente polar

Lista de Siglas

C3	Solução combinada com o Repelente 3
C4	Solução combinada com o Repelente 4
CITEVE	Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal
DIM	Diiodometano
EG	Etilenoglicol
EN	Norma Europeia
EPI	Equipamento de Proteção Individual
EUA	Estados Unidos da América
ISO	Organização Internacional de Normalização
NP	Norma Portuguesa
P15	Solução prensada a 15 °C
P30	Solução prensada a 30 °C
P60	Solução prensada a 60 °C
P90	Solução prensada a 90 °C
PFOA	Ácido perfluorooctanóico
PFOS	Ácido perfluorooctanossulfónico
PU	Poliuretano

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A família *Cactacea* (cato) possui cerca de 40 géneros e aproximadamente 2000 espécies de plantas. *Opuntia* é o maior género dentro da família dos catos [1-3].

Os catos são originários das regiões áridas e semiáridas do hemisfério ocidental [1]. Estas plantas são extremamente adaptáveis, desenvolvem-se em solos com textura pobre, com níveis de pH variáveis, mesmo assim apresentam uma taxa de utilização hídrica muito eficiente. No entanto, devido à sua grande adaptabilidade, desenvolvem-se facilmente em áreas com baixa precipitação como na região do Mediterrâneo, África, Europa, Estados Unidos, México, Austrália e também na Índia [2,3].

A espécie *Opuntia ficus-indica*, vulgarmente conhecida como figueira-da-índia é uma planta que pode ser caracterizada por três segmentos distintos: os cladódios, o fruto e a flor. Na Figura 1, pode observar-se os diferentes segmentos da planta.

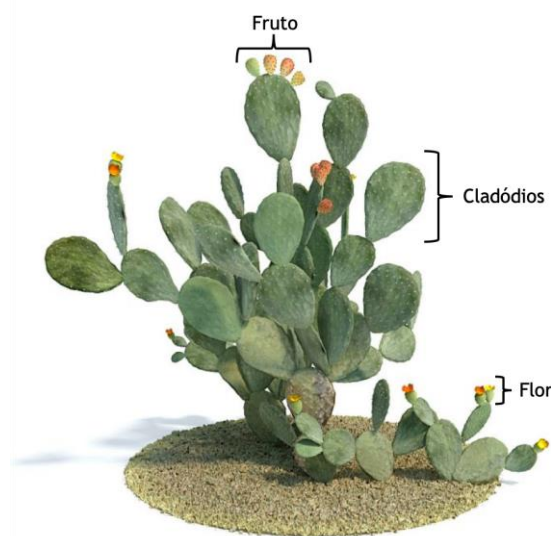


Figura 1 - Segmentos da *Opuntia ficus-indica* (Adaptado de [4]).

Esta espécie de catos é das mais valorizadas agronomicamente, uma vez que produz frutos comestíveis. Os cladódios são utilizados como vegetais na alimentação humana e muitos dos seus compostos químicos são utilizados para fins medicinais e cosméticos. Para além disso, esta espécie serve ainda de alimento para animais e como corante natural [3,5].

Normalmente, os segmentos designados por cladódios encontram-se envolvidos por espinhos que tem dimensões compreendidas entre 8 e 10 cm. Contudo, existem algumas espécies que não possuem espinhos [1].

Os frutos vulgarmente conhecidos por figos da Índia são consumidos como frutas frescas, sumos e doces. É nestes frutos que se encontram pequenos espinhos, denominados por gloquídeos com um comprimento que varia entre 2-3 mm [1,6]. Quanto ao fruto, podemos referir o seu uso no tratamento de várias doenças, como arteriosclerose, diabetes, gastrite e hiperglicemia [7].

As flores são utilizadas na medicina tradicional na forma de infusão com efeito benéfico no trato gastrointestinal e urinário e estudos indicam a sua utilização para a prevenção do cancro da próstata [7].

Tem sido observado um crescimento a nível mundial na produção desta planta. Este crescimento é justificado tanto pelas suas características como pelo seu nível de aproveitamento quase integral. Embora em Portugal a figueira-da-Índia seja maioritariamente conhecida como uma planta de crescimento espontâneo, começa a ser cada vez mais divulgada. Nos últimos anos, começou a despertar bastante interesse tanto para os consumidores como para os produtores [8].

Um dos grandes problemas associados à cultura desta espécie tem a ver com o manuseamento. As plantas desta espécie possuem espinhos com alguma dimensão que podem facilmente perfurar a pele. Os frutos apresentam picos muito finos, denominados gloquídeos, que se desprendem facilmente e penetram na pele. Quando não são removidos, provocam dermatites de contacto. Normalmente, os sintomas desapareceram após a remoção mecânica destes pequenos espinhos com pinça [3]. No entanto, os gloquídeos apresentam terminações angulares o que faz com que estes permaneçam na pele mesmo após a remoção [1]. Quando os gloquídeos entram em contacto com os olhos podem também provocar conjuntivite [9].

Estes perigos derivam da inexistência de vestuário que permita uma boa proteção à perfuração e à fixação de gloquídeos, sem comprometer a respirabilidade, facilidade de movimentos e gestão de humidade necessárias.

O presente trabalho encontra-se integrado num projeto mobilizador denominado por TexBoost - *Less Commodities more Specialities*. Este projeto engloba um conjunto de iniciativas de investigação e desenvolvimento entre várias empresas do sector têxtil e vestuário.

O objetivo deste trabalho consiste na funcionalização de estruturas têxteis com revestimentos, de forma a desenvolver vestuário de proteção que seja adequado para os trabalhadores que estão em contacto com a figueira-da-Índia. Para colmatar as necessidades destes trabalhadores, pretende-se que as estruturas têxteis possuam boas propriedades mecânicas e que apresentem impermeabilidade e repelência de forma a evitar a adesão de gloquídeos.

1.2 Apresentação da Empresa

O Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal (CITEVE) foi fundado em 1989 em Vila Nova de Famalicão. É uma organização sem fins lucrativos e a sua missão é apoiar o desenvolvimento das capacidades técnicas e tecnológicas das indústrias têxtil e do vestuário, através do fomento e da difusão da inovação, da promoção da melhoria da qualidade e do suporte instrumental à definição de políticas industriais para o sector.

O CITEVE presta vários serviços a empresas do sector Têxtil e do Vestuário, serviços que incluem ensaios laboratoriais, certificação de produtos, consultoria técnica e tecnológica, investigação e desenvolvimento, formação e moda e design.

Para além dos serviços prestados em Portugal, o CITEVE tem ainda delegações comerciais no Brasil, Tunísia, Argentina, Paquistão, Chile e México.

1.3 Contributos do Trabalho

O presente trabalho contribui para o desenvolvimento de um produto de vestuário técnico de proteção para profissionais agrícolas que trabalham com plantas da espécie *Opuntia*, de forma a reduzir a crescente incidência de problemas de saúde resultantes da sua atividade profissional.

Todos os processos descritos nesta dissertação foram realizados por mim. Numa fase inicial foram estudadas as propriedades com que se pretendia funcionalizar o substrato têxtil. De seguida, foram escolhidos os produtos de forma a otimizar o substrato têxtil com as características pretendidas. O desenvolvimento e preparação das formulações, a aplicação, a secagem, a prensagem, a cura e os testes de solidez à lavagem foram realizados nos equipamentos do Departamento de Tecnologia e Engenharia do CITEVE.

Quanto à avaliação do ângulo de contacto e a energia de superfície do substrato têxtil, foram efetuadas as respetivas medições nos equipamentos do Laboratório Associado de Processos de Separação e Reação - Laboratório de Catálise e Materiais (LSRE-LCM), no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Por sua vez, os testes de perfuração e rasgo, de respirabilidade e de impermeabilidade foram realizados nos Laboratórios de Física Têxtil e Laboratórios de Conforto e Fogo do CITEVE. Estes laboratórios são certificados, assim sendo apenas pude assistir à realização dos ensaios.

1.4 Organização da Tese

A dissertação encontra-se dividida em vários capítulos, sendo eles:

Introdução: neste capítulo é explicada a problemática que motiva a realização da presente dissertação;

Contexto e Estado da Arte: são explicados os conceitos necessários para suportar teoricamente o trabalho desenvolvido;

Materiais e Métodos: neste capítulo são apresentados os materiais que foram utilizados no desenvolvimento e/ou otimização do produto, bem como, os métodos utilizados na preparação e análise das soluções desenvolvidas;

Resultados e Discussão: Os resultados serão discutidos de acordo com os conceitos teóricos previamente descritos;

Conclusões: são analisadas as principais ilações que se conseguem retirar do trabalho desenvolvido;

Avaliação do trabalho realizado: neste capítulo pretende-se avaliar se a solução encontrada está de acordo com os objetivos do trabalho e que sugestões de melhoria é que existem para trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

A indústria têxtil e do vestuário é considerada uma indústria tradicional. Contudo, com o impulso tecnológico sentido em todos os setores esta realidade tem sido alterada e a indústria têxtil não é exceção [10].

A combinação do progresso tecnológico com o progresso químico elevou a produção de têxteis para um nível superior. O progresso no campo da química oferece desafios crescentes no acabamento e no revestimento de substratos têxteis, a fim de ampliar e adaptar sua funcionalidade às necessidades. Como consequência desses desenvolvimentos, tem sido sentida uma evolução na aplicação e formulação de soluções têxteis. Além disso, novas tecnologias de aplicação estão disponíveis para criar soluções mais eficientes e sustentáveis [10].

2.1 Têxteis técnicos

Os têxteis técnicos são projetados com características especializadas de forma a criar soluções práticas, económicas e de alto desempenho. Estes distinguem-se dos têxteis utilizados nos setores da moda, arte e decoração por fornecerem propriedades técnicas e funcionais. A principal característica dos têxteis técnicos é a função e não a estética [11-13].

A aplicabilidade deste tipo de têxteis estende-se a várias áreas como o desporto, a medicina, a proteção, a agricultura, a construção, entre outros. Uma vasta gama deste tipo de têxteis pode ser desenvolvida a partir de fibras técnicas ou através de acabamentos funcionais de fibras convencionais [11,13].

Tem sido notada uma crescente preocupação relativamente à sustentabilidade e reciclagem dos têxteis técnicos nas diversas áreas de aplicação. Um dos maiores desafios que a reciclagem destes têxteis enfrenta é o facto da maioria das fibras utilizadas não serem biodegradáveis. Para colmatar esse problema, existe um grande foco na investigação de materiais sustentáveis e biodegradáveis [11].

A nível mundial, tem sido notado um aumento na procura destes têxteis, representando o setor que mais cresce a nível mundial nas indústrias têxtil e de vestuário. Tal deve-se aos avanços na tecnologia médica, à expansão dos setores de construção e à consciencialização sobre a segurança [14,15]. Quanto ao mercado português, mais de 10 % das empresas têxteis portuguesas estão a produzir têxteis técnicos, que contribuem com 25 % das exportações totais [16]. Espera-se que este mercado continue a crescer no sentido de desenvolver produtos que combinem os desenvolvimentos mais recentes na área dos materiais avançados com os avanços tecnológicos [14].

2.1.1 Têxteis técnicos como vestuário de proteção

O vestuário de proteção, também conhecido como equipamento de proteção individual (EPI), é utilizado para proteger os trabalhadores de diversos perigos. Os perigos solucionados pelo EPI incluem a proteção contra cortes, impactos, abrasão, explosões, chamas, variações severas de temperatura, alta voltagem, poeiras e partículas prejudiciais, e ambientes com riscos nucleares, biológicos, materiais químicos e perigosos [11].

A demanda do vestuário de proteção tem aumentado e a força motriz é a crescente preocupação na redução do risco e garantia de segurança, saúde e proteção do trabalhador. Diversos fatores, como os padrões governamentais, as políticas e a legislação mais restritiva, têm contribuído para a introdução de equipamentos e medidas para a prevenção de diversos acidentes e situações de risco em locais de trabalho [11].

Os têxteis técnicos são utilizados na produção de uma extensa variedade de vestuário de proteção para pessoas que trabalham em situações de risco [11]. Através da utilização de fibras naturais, fibras sintéticas específicas, fibras de alto desempenho, nanofibras e outros materiais funcionais, obtiveram-se excelentes desempenhos na proteção e conforto do vestuário de proteção em várias condições ambientais [11].

2.1.2 Vestuário de proteção para agricultura em ambientes extremos

Para os profissionais agrícolas que trabalham em contacto com a *Opuntia ficus indica* é fundamental o uso de equipamentos de proteção individual (EPI) durante a plantação, a manutenção e a colheita dos frutos. Muitas das lesões provocadas por este tipo de atividade agrícola podem ser evitadas ou significativamente reduzidas, se os profissionais utilizarem um EPI adequado para o exercício das suas funções [11].

No decorrer do projeto onde se encontra inserido o tema da presente dissertação, foi efetuado um estudo para perceber quais eram as soluções que os profissionais da área utilizavam para minimizar os danos relacionados com o contacto com os espinhos e/ou gloquídeos.

O vestuário de proteção que os profissionais agrícolas utilizam habitualmente é um vestuário impermeável tipo oleado, usualmente utilizado pelos pescadores, de forma a conferir proteção aos espinhos. No entanto, este vestuário exibe uma gramagem superior a $320 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ que é bastante superior à recomendada para vestuário de trabalho. Esta peça apenas resiste a cerca de 3 utilizações e não apresenta respirabilidade, isto é, os valores de resistência ao vapor de água são bastante superiores a $40 \text{ m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{W}^{-1}$ (é recomendável que estes valores não sejam superiores a $30 \text{ m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{W}^{-1}$) [17]. Além deste vestuário são utilizadas outras peças como fatos com proteção a pesticidas, manguitos impermeáveis com ou sem proteção a produtos químicos, máscaras para proteção a pesticidas e luvas.

Após este estudo, concluiu-se que não existe nenhuma solução no mercado que reúna as funcionalidades necessárias para a responder às necessidades de proteção, ergonomia e conforto do utilizador. Pretende-se que a solução têxtil encontrada seja multifuncional. Deve reunir características de repelência à água, impermeabilidade, respirabilidade, resistência à perfuração e rasgo.

2.2 Métodos de funcionalização

A funcionalização de materiais têxteis pode ser definida como um processo que fornece propriedades funcionais aos materiais têxteis e ao vestuário. As propriedades funcionais podem ser adicionadas em três momentos diferentes: na própria fibra através de novas técnicas de produção onde são adicionados aditivos antes da etapa de fiação da fibra, no fio através da produção de fios combinados e revestidos, e no substrato têxtil através de acabamentos [18].

O processo de acabamento oferece uma última oportunidade para incorporar no substrato têxtil as características pretendidas [12,19]. Os acabamentos podem ser divididos em duas categorias: os acabamentos mecânicos e os acabamentos químicos [20].

Os acabamentos mecânicos, também designados por acabamentos secos, são obtidos através de vários equipamentos que alteram fisicamente os tecidos. Estes acabamentos podem alterar as dimensões tecido, a aparência da superfície ou o toque. Muitos destes acabamentos são processos térmicos. Os processos mecânicos executados a nível industrial incluem a calandragem, a escovagem, o corte, a laminagem, entre outros [21,22].

Através da adição de produtos químicos a um substrato têxtil obtêm-se acabamentos químicos. Os acabamentos químicos têm sido amplamente utilizados devido à capacidade de adicionarem diversas funcionalidades ao substrato têxtil. Cerca de 40 % dos produtos químicos utilizados no setor têxtil está relacionado com acabamentos. Recorrendo a estes acabamentos são conseguidas propriedades como repelência a água e a óleos, retardância à chama, impermeabilidade, incorporação de cor, entre outras [20].

A formulação dos acabamentos químicos é crucial para serem conseguidas as funcionalidades pretendidas. Durante o processo de formulação devem ser tidos em conta fatores como, a fibra e estrutura do substrato têxtil, os requisitos de desempenho e durabilidade, o preço e o impacto ambiental dos produtos utilizados [20,21]. Os acabamentos químicos podem ser obtidos a partir de diversos métodos como esgotamento, impregnação, revestimento por pasta e por espuma, entre outros [20].

Porém, os acabamentos mecânicos e os acabamentos químicos têm uma relação de complementaridade. Normalmente, os acabamentos mecânicos são influenciados pelos produtos químicos utilizados na funcionalização do substrato têxtil. Assim como, para obter os

resultados pretendidos, os acabamentos químicos necessitam de processos mecânicos adequados. A atribuição de acabamento químico ou mecânico depende se as características que se pretende melhorar são mecânicas ou químicas [22].

No âmbito desta dissertação os métodos utilizados foram a impregnação e o revestimento por espuma. Estes vão ser discutidos em maior pormenor na próxima secção.

2.2.1 Impregnação

Um dos métodos mais utilizados para conferir acabamentos químicos é a impregnação. A primeira etapa deste processo consiste na submersão do tecido numa solução que contém o acabamento funcional. Posteriormente, para uniformizar o acabamento, o tecido impregnado passa entre dois rolos sob pressão, onde é espremido até atingir a taxa de expressão pretendida [23-26]. A taxa de expressão é um indicador importante na quantificação da solução que é retida pelo tecido. Esta pode ser calculada através da Equação 1 [22].

$$\text{Taxa de expressão (\%)} = \frac{m_{\text{tecido molhado}} - m_{\text{tecido seco}}}{m_{\text{tecido seco}}} \times 100 \% \quad (1)$$

A taxa de expressão depende de vários fatores como o tipo de fibra, a estrutura do tecido, a porosidade, a pressão aplicada durante o processo e o tempo de imersão na solução [23-25].

Para finalizar este processo, o tecido sofre uma secagem de forma a eliminar a água em excesso. Após a etapa de secagem, de modo a garantir que o acabamento se fixa ao substrato têxtil este sofre uma cura térmica [23]. Na Figura 2, observa-se a representação do processo de impregnação, secagem e cura.

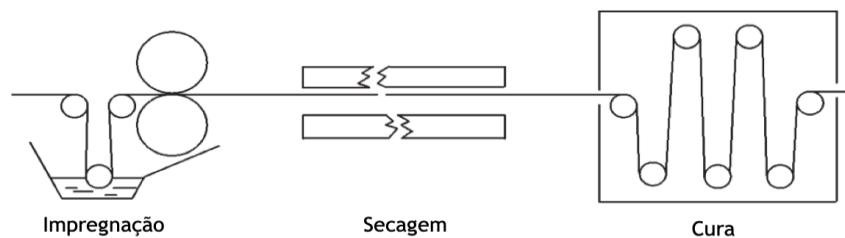


Figura 2 - Representação do processo de impregnação dos acabamentos no substrato têxtil (Adaptado de [22]).

2.2.2 Revestimento

O revestimento é um processo cada vez mais importante para gerar têxteis técnicos com valor acrescentado, uma vez que, amplia e aperfeiçoa o desempenho funcional dos têxteis. Com o aumento da demanda da multifuncionalidade têxtil este processo encontra-se em expansão [26].

O revestimento é um processo no qual uma ou várias camadas poliméricas são diretamente aplicadas na superfície de um substrato [27-29]. Este é normalmente aplicado na forma líquida,

incluindo soluções, emulsões e dispersões. Uma posterior evaporação da fase dispersa leva a formação de uma película contínua na superfície do substrato [30].

Os materiais utilizados nos revestimentos devem garantir as propriedades desejáveis no produto final e serem compatíveis com a técnica de revestimento utilizada. Assim, para ir ao encontro dos requisitos, as formulações dos revestimentos resultam em misturas complexas com diversos componentes. Um dos componentes mais importantes é o ligante [29,31]. O ligante adere à superfície proporcionando a ligação entre a formulação e o substrato têxtil. Os ligantes que normalmente são utilizados na formulação de revestimentos têxteis são polímeros orgânicos que sofrem uma polimerização durante o processo de revestimento [29].

Para além dos ligantes, existem outros aditivos e agentes tensoativos que modificam as propriedades dos revestimentos como, os espessantes que alteram a reologia da formulação, os fixadores que promovem uma melhor reticulação, os emulsionantes que contrariam a separação de fases, os pigmentos e outros compostos [29,30].

Várias técnicas de revestimento foram desenvolvidas no sentido de viabilizar economicamente o revestimento de diferentes substratos. Embora estas técnicas dependam do substrato e dos compostos utilizados na formulação do revestimento, todas elas pretendem garantir um objetivo comum, que é um revestimento uniforme, estável, com uma boa adesão e com a espessura desejada [30]. As técnicas de revestimento mais relevantes são: racla flutuante, racla sobre rolo e racla sobre tapete. Porém, a técnica de revestimento mais comum é a racla sobre rolo [29,30].

2.2.2.1 Racla sobre rolo

Nesta técnica de revestimento, a racla encontra-se suspensa por cima de um rolo. A racla não entra em contacto com o substrato, existindo assim uma lacuna entre o substrato e a racla. Assim, à medida que o tecido se desloca para a frente, o revestimento é raspado pela racla e a formulação é espalhada uniformemente sobre a superfície [29,31]. Na Figura 3 encontra-se a representação esquemática desta técnica.

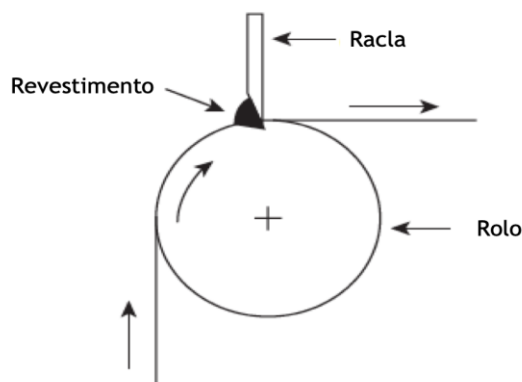


Figura 3 - Representação da técnica de revestimento racla sobre rolo (Adaptado de [29]).

O espaço entre o rolo e a racla pode ser ajustado, permitindo um controlo preciso da espessura de revestimento aplicada. No entanto, variações na espessura do substrato tornam a espessura do revestimento não uniforme. Para evitar este problema, o substrato deve ser mantido sobre tensão. De forma a garantir que o revestimento não passa através do tecido, é necessário controlar a viscosidade do material de revestimento [31].

A quantidade de revestimento aplicada e o nível de penetração no substrato são influenciados pela geometria e flexibilidade da racla, o ângulo de aplicação e a reologia do fluido de revestimento [30].

2.2.3 Revestimento por espuma

O revestimento por espuma foi desenvolvido nos EUA durante o final da década de 1970, como uma alternativa mais ecológica à impregnação [21]. Este processo envolve a preparação de espuma usando uma solução ou uma dispersão aquosa. A sua aplicação no substrato é conseguida através da técnica de revestimento previamente descrita, racla sobre rolo [32].

A formulação de uma espuma consiste no ligante polimérico, no agente espumante, no espessante e, se necessário, um agente de reticulação também denominado por fixador. Os polímeros que são normalmente utilizados neste tipo de revestimento são emulsões acrílicas, poliuretanos e borrachas [32].

A espuma é obtida através da incorporação de ar na formulação e a densidade da mesma depende da quantidade de ar que é incorporada [32].

Após o revestimento do substrato com a espuma, este passa por processos de secagem, prensagem e cura. As condições de prensagem da espuma determinam as propriedades do material revestido, como a resistência à abrasão, a respirabilidade e a solidez à lavagem. A prensagem da espuma em condições de pressão e temperatura elevadas resulta num revestimento com baixa respirabilidade, alta durabilidade e muito boa impermeabilidade. As condições de prensagem para obter um revestimento impermeável e respirável ainda não se encontram muito bem determinadas na literatura [32].

As maiores vantagens que a aplicação de revestimento por espuma apresentam são a redução do consumo energético devido à rápida secagem, a aplicação unilateral e a redução do consumo de produtos químicos. No entanto, este revestimento também tem algumas limitações como dificuldades na estabilidade e reprodutibilidade das espumas, os custos dos revestimentos por espuma geralmente são mais elevados do que o revestimento por pasta, as propriedades de resistência à lavagem e à abrasão são limitadas a não ser que esta seja prensada a alta temperatura e pressão [21,31,32].

2.3 Propriedades funcionais

2.3.1 Repelência

Uma ampla gama de processos laboratoriais e industriais explora o fenômeno de repelência a líquidos. Ao nível da indústria têxtil, as propriedades de repelência a água e a óleos têm grande importância, tanto em vestuário do quotidiano como em vestuário técnico [22].

Os materiais têxteis podem ser divididos em materiais hidrofílicos que são caracterizados pela absorção e retenção de água, e materiais hidrofóbicos que são materiais que repelem a água [33].

O processo de molhagem é dinâmico e espontâneo. Neste ocorre a migração de um líquido sobre uma superfície sólida no sentido de alcançar o equilíbrio termodinâmico. A molhagem de sólidos é influenciada pela tensão superficial do líquido e pela energia livre de superfície [30].

A capacidade que um substrato têxtil apresenta relativamente a absorção ou repelência de um líquido, é definida pela tensão superficial que existe entre a gota do líquido e a superfície do substrato têxtil [33]. No sentido de avaliar a repelência de um líquido numa superfície, geralmente são feitos estudos que envolvem a medição do ângulo de contacto [34,35]. Na Figura 4, encontram-se as tensões de interface típicas da superfície que levam a determinação do ângulo de contacto [34].

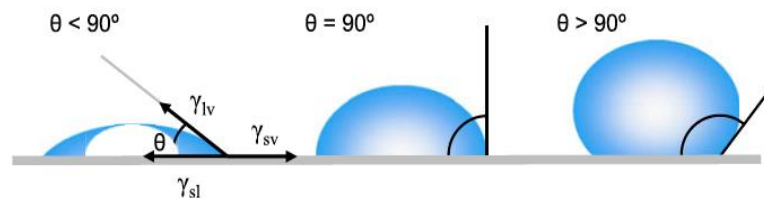


Figura 4 - Ilustração de ângulos de contacto sobre uma superfície lisa ideal [33].

A linha de interface onde coexistem as fases três fases, sólido, líquido e vapor, é denominada por linha de contacto trifásica [34,35]. Através da equação descrita por Thomas Young em 1805, é possível avaliar as forças na direção tangencial da linha de contacto trifásica e determinar o ângulo de contacto entre uma superfície sólida ideal e uma gota de líquido [34-36].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

A Equação 2 é geralmente referida como a equação de Young. As variáveis γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} representam as tensões superficiais das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respetivamente. A variável θ é definida como o ângulo de contacto de equilíbrio [34,36].

Teoricamente, os valores do ângulo contacto variam entre 0° e 180° [33]. Quando o ângulo de contacto é menor que 90° a superfície apresenta características hidrofílicas, isto é, o fluido espalha-se sobre a superfície. Porém, quando o ângulo de contacto é superior a 90° a superfície

apresenta características hidrofóbicas. Neste caso, o fluido minimiza o seu contacto com a superfície e mantém-se na forma de gota. Uma superfície pode ser considerada superhidrofóbica quando o ângulo de contacto é superior a 150° . Estes comportamentos podem ser observados na Figura 4 [33-35]. Devido à complexidade das superfícies, o ângulo de contacto observado experimentalmente pode ou não ser igual ao ângulo de contacto previsto pela equação de Young. A interpretação dos dados do ângulo de contacto através da equação de Young pode ser enganosa, uma vez que a topografia da superfície não é considerada [35].

A repelência de um tecido é definida como a resistência que este oferece à penetração por um líquido. Essa resistência é influenciada por parâmetros como, a natureza química da superfície das fibras devido à existência de grupos polares e apolares, a geometria e rugosidade da superfície das fibras, o espaçamento capilar no tecido e a existência de impurezas ou tensioativos existentes no tecido [33-36].

A água, sendo um líquido polar, tem interações intermoleculares fortes o que resulta numa tensão superficial bastante elevada ($72,75 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ a 20°C). Os óleos têm uma tensão superficial baixa (entre 20 e $31 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ a 20°C), uma vez que as interações entre moléculas apolares são fracas. As superfícies hidrofóbicas e oleofóbicas são caracterizadas por apresentarem uma baixa energia de superfície, ou seja, a energia de superfície do substrato tem de ser inferior à tensão superficial tanto da água como do óleo. Deste modo, é compreensível que alguns dos acabamentos utilizados para repelir água não são adequados para repelir óleo [26,37].

Os principais acabamentos aplicados para conferir repelência a água são os silicones. No entanto, para conferir repelência à água e ao óleo, são utilizados de acabamentos químicos constituídos por compostos fluorados, também designados por fluorocarbonos [26,37,38]. O grupo funcional aniónico e a natureza dipolar das ligações carbono-flúor contribuem com propriedades tensioativas destes compostos, criando uma superfície molecular hidrofóbica e oleofóbica que confere as propriedades desejadas de repelência à água e ao óleo ao substrato [38].

Os fluorocarbonos exibem uma excelente estabilidade química e térmica, baixa reatividade e efeitos consideráveis na redução da tensão superficial. A estabilidade química e térmica contribui para a solidez do acabamento da superfície [37].

A eficácia dos efeitos de repelência varia com o comprimento da cadeia e o tipo de grupos terminais das cadeias laterais fluoradas [39]. Através da Figura 5, conclui-se que a tensão superficial diminui rapidamente com o aumento da extensão da cadeia. No entanto, para cadeias superiores a 9 carbonos a tensão superficial crítica não diminui significativamente [37].

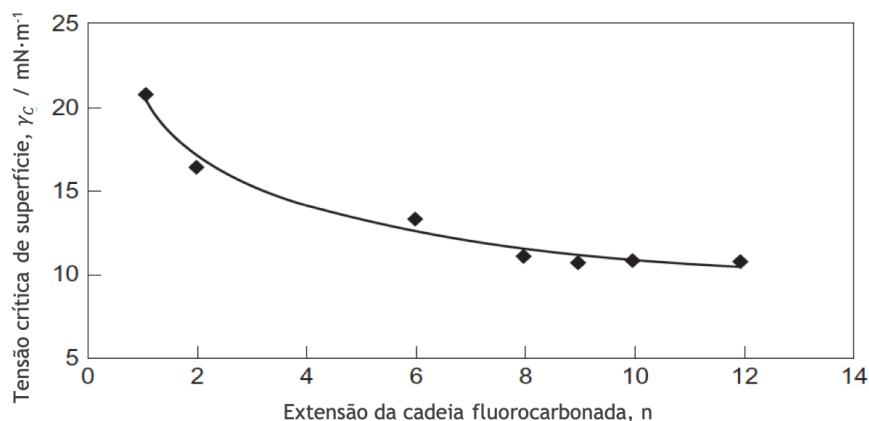


Figura 5 - Efeito da extensão da cadeia carbonada na tensão superficial (Adaptado de [37]).

Os produtos repelentes utilizados no acabamento têxtil são principalmente constituídos por polímeros de fluorocarbono de cadeia longa (C8) [37,38].

A utilização de fluorocarbonos levanta algumas preocupações ambientais, uma vez que a degradação das cadeias fluoradas origina compostos perigosos. Os compostos mais preocupantes são o ácido perfluorooctanóico (PFOA) e o ácido perfluorooctanossulfônico (PFOS). Estes são conhecidos pela sua persistência e bioacumulação. Estes compostos foram detetados, em níveis muito baixos, em água potável e no sangue humano. Para além disso, efeitos adversos foram observados em ensaios laboratoriais com ratos [37,38].

Muitas alternativas têm sido propostas para substituir os fluorocarbonos de cadeia longa. Uma das alternativas encontradas, foram fluorocarbonos de cadeia curta (C6 e C4), uma vez que quanto menor o tamanho da cadeia fluorada mais rapidamente esta se decompõe no meio ambiente. Estes fluorocarbonos de cadeia curta são 40 vezes menos bioacumuláveis que o PFOA. No entanto, à medida que o tamanho da cadeia fluorada diminui o desempenho do acabamento fica comprometido [37,38]. Outras substâncias livres de fluorocarbonos, como ceras e silicones, também têm sido estudadas com o intuito de desenvolver soluções têxteis mais sustentáveis. Até ao momento, nenhuma destas alternativas iguala o desempenho dos fluorocarbonos de cadeia longa (C8) [37-39].

2.3.2 Impermeabilidade

Os materiais têxteis que impedem a absorção e a penetração de água no tecido sob uma elevada pressão, são denominados por materiais impermeáveis [26,40]. Para um tecido ser considerado impermeável, este deve suportar uma pressão hidrostática equivalente a 100 cm de coluna de água [31]. Tradicionalmente, a impermeabilização dos substratos têxteis é conseguida através de revestimentos poliméricos contínuos [26,31,41]. Esses revestimentos impossibilitam a passagem de fluidos através do substrato têxtil, uma vez que os poros do substrato ficam

bloqueados. Assim, visto que os revestimentos não são porosos, os substratos tornam-se também impermeáveis à passagem de ar e vapor de água [26,33].

Para se obterem soluções têxteis que vão ao encontro das necessidades dos utilizadores, é necessário encontrar um equilíbrio entre os dois casos extremos de impermeabilidade total e respirabilidade total. Embora a impermeabilidade e a respirabilidade sejam dois conceitos mutuamente contraditórios, atualmente conseguem combinar-se [40,42]. Com os avanços tecnológicos, surgiram soluções têxteis impermeáveis e respiráveis que conseguem proporcionar ao utilizador um maior nível de conforto físico e termofisiológico, mesmo em condições adversas [26,40,41].

Existem várias abordagens para projetar um tecido respirável, dependendo da sua aplicação final [31,40,41]. Os tecidos respiráveis e impermeáveis podem ser obtidos através de estruturas têxteis como uma construção compacta, de membranas poliméricas microporosas e/ou hidrofílicas e de revestimentos microporosos de filmes poliméricos e/ou hidrofílicos, geralmente poliuretano (PU), aplicado diretamente no tecido [28,40,42].

Um revestimento microporoso pode ser definido como uma estrutura fina, constituída por uma rede de pequenos orifícios (poros) interconectados numa estrutura polimérica impermeável. Os poros são pequenos demais para permitir a passagem de pequenas gotas de água (moléculas com diâmetro de, aproximadamente, $100\ \mu\text{m}$), mas grandes o suficiente para permitir a passagem do vapor de água (moléculas com diâmetro inferior a $4 \times 10^{-4}\ \mu\text{m}$) [39-41]. Na Figura 6, encontra-se a representação esquemática de um revestimento impermeável e respirável.

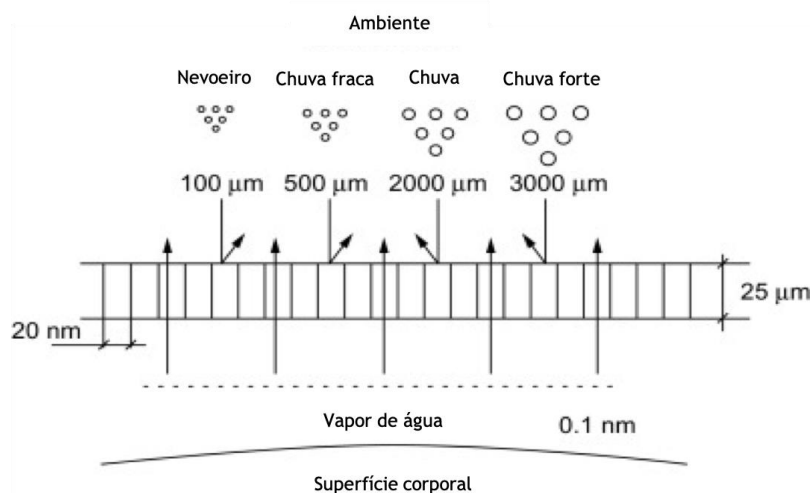


Figura 6 - Representação de um revestimento impermeável e respirável (Adaptado de [31]).

Os tecidos microporosos respiráveis geralmente têm uma camada de poliuretano hidrofílico ou um acabamento repelente à água (fluorcarbono ou silicone), para garantir um desempenho consistente e evitar que os poros sejam contaminados [28].

Os revestimentos hidrofílicos não são altamente hidrofílicos. São copolímeros constituídos por segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, onde as porções hidrofóbicas fornecem propriedades de resistência à água, enquanto a parte hidrofílica permite a permeabilidade ao vapor de água. No entanto, esses revestimentos têm uma transmissão de vapor de água limitada [28,40].

A ausência de espaços abertos e macroporos nos revestimentos fornecem proteção contra o vento e a água. As estruturas químicas do polímero e espessura do filme aplicado podem ditar a permeabilidade do substrato funcionalizado. Os revestimentos hidrofílicos têm vantagens sobre outros tipos de revestimento em termos de preço, simplicidade de processo e maiores velocidades de produção [28].

2.4 Soluções em desenvolvimento

A solução têxtil que está a ser desenvolvida neste projeto é uma solução combinada constituída por uma camada interna e uma camada externa.

A camada interna foi desenvolvida para ter o efeito de segunda pele. Todas as malhas foram desenhadas de forma a permitir um elevado conforto térmico, gestão de humidade, respirabilidade e ergonomia nos movimentos.

A camada externa está a ser desenvolvida com o intuito de conferir maior proteção mecânica aos picos e/ou gloquídeos. Numa fase inicial, foi realizado um levantamento das necessidades dos utilizadores finais, com o objetivo de definir quais as funcionalidades mais relevantes para o exercício da sua função. Na fase seguinte, foi realizado um estudo no sentido de obter uma estrutura têxtil com boas propriedades de resistência à perfuração e ao rasgo. Desse estudo, resultou o substrato têxtil que se pretende funcionalizar com propriedades de repelência e impermeabilidade, com boas propriedades mecânicas e sem comprometer a respirabilidade.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Substrato têxtil

O substrato têxtil utilizado foi um tecido. O tecido é uma estrutura têxtil que se obtém através do entrelaçamento de fios perpendiculares entre si. Os fios que se apresentam no sentido do comprimento são denominados por fios de teia. Por sua vez, os fios que atravessam a teia a toda largura são denominados por fios de trama [43].

Os fios são constituídos por fibras que podem ser naturais ou sintéticas. Neste caso, o substrato têxtil é constituído por fibras sintéticas. As principais vantagens das fibras sintéticas são a sua durabilidade, a sua resistência à rutura e a uma vasta gama de produtos químicos, são fáceis de secar uma vez que tem uma baixa absorção de humidade e não encolhem quando submetidas a lavagens [44].

A teia do substrato têxtil é constituída por poliéster. Existem diferentes tipos de poliéster, no entanto todos eles são produzidos por reação de condensação e todos eles contêm grupo funcional éster [45]. As fibras de poliéster são caracterizadas por uma baixa absorção de humidade devido à sua hidrofobicidade, uma grande facilidade em acumular cargas eletrostáticas na superfície, uma boa resistência ao alongamento, uma excelente resistência à tração, à abrasão e a produtos químicos [44,45].

A trama é constituída por poliamida 6,6 Cordura®. A fibra de poliamida Cordura® é três vezes mais resistente do que o poliéster e duas vezes mais resistente do que a poliamida padrão [46].

A poliamida 6,6, também conhecida como nylon 6,6, é produzida através de uma reação entre um diácido e uma diamina. As principais características desta fibra são excelente resistência à tração, à abrasão e à maioria dos produtos químicos, boa recuperação elástica e elevado trabalho para atingir a rutura da fibra [44].

Para além das fibras que constituem o tecido, a maneira como estas se entrelaçam vai ter uma grande influência na resistência mecânica do mesmo. A estrutura do tecido é definida através da repetição de um padrão que se denomina por debuxo. Neste substrato têxtil, o debuxo é uma sarja 2/1. Na Figura 7, pode observar-se o debuxo. Os quadrados pretos correspondem à passagem da teia por cima da trama. Consequentemente, os quadrados brancos correspondem à passagem da trama por cima da teia [43].

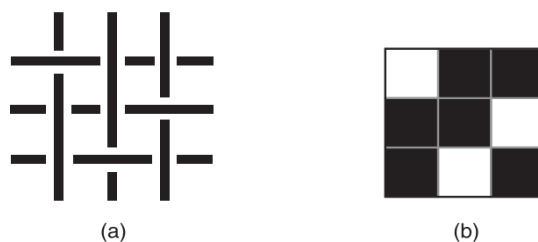


Figura 7 - Debuxo sarja 2/1: (a) estrutura da sarja, (b) diagrama de tecelagem da sarja [43].

Para se obter uma estrutura de sarja, o primeiro fio da teia entrelaça-se com o primeiro fio da trama, o segundo fio da teia com o segundo fio de trama e assim sucessivamente. Com a progressão do entrelaçamento, são construídos tecidos denominados de sarjas, que exibem uma linha diagonal (com um ângulo de 45°) dirigida da esquerda para a direita [31].

3.1.2 Repelentes

Com o intuito de funcionalizar o substrato têxtil com características de repelência foram testados quatro produtos diferentes. Dois dos produtos testados têm fluorocarbonos na sua formulação. Os outros dois produtos são soluções mais sustentáveis ao nível ambiental, uma vez que a sua formulação é isenta de fluorocarbonos.

- Repelente 1

O Repelente 1 é uma dispersão de fluorocarbonos de cadeia curta (C6) sem PFOA, que tem a finalidade de produzir acabamentos com repelência a água e a óleo. O carácter da dispersão é não iónico e apresenta valores de pH entre 4,0 e 5,0. Este produto pode ser aplicado em fibras naturais, fibras sintéticas e em misturas destes dois tipos de fibras. Quando aplicado em meio ácido, este repelente é compatível com outros produtos de carácter catiónico, não iónico e aniónico.

- Repelente 2

O Repelente 2 é uma dispersão de compostos constituídos por gorduras modificadas e parafinas, que tem a finalidade de produzir acabamentos com repelência a água para fibras celulósicas e para as suas combinações com fibras sintéticas. Este produto não contém PFOS nem PFOA e apresenta uma boa biodegradabilidade. O carácter da dispersão é ligeiramente catiónico e o pH é cerca de 5,0.

- Repelente 3

O Repelente 3 é uma dispersão de compostos poliméricos e parafinas, que tem a finalidade de produzir acabamentos com repelência a água para fibras sintéticas. Este produto não confere repelência a óleos. O carácter da dispersão é ligeiramente catiónico e apresenta valores de pH entre 4,0 e 6,0.

- Repelente 4

O Repelente 4 é uma dispersão de fluorocarbono de cadeia curta (C6) sem PFOA e PFOS, que tem a finalidade de produzir acabamentos com características de repelência a água e a óleo. Este produto pode ser aplicado em fibras naturais, fibras sintéticas e em misturas destes dois tipos de fibras. O carácter da dispersão é aniónico e apresenta um valor de pH de cerca de 4,5.

3.1.3 Fixador

- Fixador 1

O Fixador 1 é um agente de reticulação, isento de formaldeído utilizado para melhorar a eficiência de formulações de poliuretano e de dispersões de produtos constituídos por fluorocarbonos. Este produto é uma dispersão aquosa de poliuretano e o carácter desta dispersão é não iónico. A adição deste produto nas formulações pode melhorar a resistência dos efeitos de repelência óleo e água. No caso de produtos à base de poliuretano, a resistência e a durabilidade são melhoradas. Este produto tem uma boa compatibilidade com outros produtos de carácter catiónico, não iónico e aniónico e não contém PFOA nem PFOS.

3.1.4 Espuma

- Ligante 1

O Ligante 1 é uma emulsão aquosa de poliuretano (PU) e é utilizada para produzir espumas microporosas. Neste trabalho entende-se por espumas microporosas as espumas que têm poros na zona dos micrómetros (conceito diferente da recomendação da IUPAC para definição de sólidos microporosos, aplicada apenas para materiais com poros inferiores a 2 nm). É um produto com um carácter aniónico e apresenta valores de pH entre 8,5 e 10,0. Para se alcançar a solidez desejada, este pode ser misturado com um agente de reticulação. A mistura do Ligante 1 com um agente de reticulação, origina uma espuma estável. É recomendada a incorporação de ar na formulação até se atingirem densidades entre 180 g·L⁻¹ e 260 g·L⁻¹. A aplicação deste produto é feita através da técnica de racla sobre rolo, que se encontra descrita na secção 2.2.2.1.

3.1.5 Espumantes

- Espumante 1

O Espumante 1 é um agente que auxilia a formação de espuma. É um produto biodegradável, tem um pH de aproximadamente 7 e o seu carácter é aniónico.

- Espumante 2

O Espumante 2 é um agente que auxilia a formação de uma espuma fina e cremosa. Este produto contribui para o aumento de estabilidade da espuma, tem um pH entre 6,0 e 8,0 e o seu carácter é aniónico.

3.1.6 Estabilizador de Espuma

- Estabilizador 1

O Estabilizador 1 é uma pasta viscosa constituída por uma combinação de agentes tensoativos. Este produto tem um pH de cerca de 10 e tem um carácter não iónico. Normalmente, é utilizado na formulação de revestimento por espuma com o intuito de garantir a estabilidade da formulação.

3.2 Métodos

3.2.1 Formulações

3.2.1.1 Formulação das impregnações

Em primeiro lugar, foi definida a formulação para a obtenção das características pretendidas. Foram realizadas impregnações com diferentes repelentes no sentido de perceber qual dos produtos teria o melhor desempenho ao nível de repelência no substrato têxtil em estudo.

A formulação da solução é comum para os diferentes repelentes utilizados. Esta é constituída por um repelente, um fixador, por ácido acético 60 % (m/m) para ajustar o pH da solução para os valores recomendados pelo fornecedor e água.

A título de exemplo, para a preparação de 250 mL de uma solução com uma concentração de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, colocaram-se num balão volumétrico 12,5 g de um dos repelentes. De seguida, adicionaram 1,25 g do Fixador 1 e 0,25 g de ácido acético 60 % (m/m). Por fim, adicionou-se água até perfazer o volume total do balão. A solução foi devidamente homogeneizada.

3.2.1.2 Formulação das espumas

A formulação da pasta de revestimento foi obtida através da mistura de diferentes componentes. Este revestimento deve ter um aspeto homogéneo e uma viscosidade entre $1,5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ e $3,0 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$.

Numa primeira etapa, foi estudada uma formulação com o intuito de conferir impermeabilidade ao substrato têxtil. Para a preparação desta formulação foram preparadas 100 g de pasta. As quantidades necessárias encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1- Quantidade de produto utilizado na formulação de revestimentos por espuma

Produto	Quantidade (g)
Espuma 1	82
Estabilizador 1	5
Fixador 1	10
Espumante 1	2
Espumante 2	1

Após a otimização dos produtos de repelência estes foram adicionados à formulação anterior, com o objetivo de produzir uma solução combinada.

3.2.2 Foulard

O equipamento onde foram aplicadas as formulações das impregnações é denominado por *foulard*. O processo de impregnação foi explicado previamente na secção 2.2.1. Um dos parâmetros que o equipamento permite controlar é a pressão que os dois rolos vão exercer sobre o substrato têxtil. Esta pressão vai ter influência na taxa de expressão. A pressão utilizada em todos os ensaios foi 2 bar.

Este processo ocorreu no equipamento disponível, *Werner Mathis HVF Type*. Na Figura A. 1 do Apêndice A pode observar-se o equipamento.

3.2.3 Batedeira

Para produzir uma espuma é necessária incorporação de ar na formulação. A nível laboratorial, este processo foi realizado com recurso a uma batedeira.

Para fazer uma aplicação através da técnica de racla sobre rolo, foram colocadas 50 g da formulação num gobelé e foi incorporado ar até se atingir um volume de 200 mL. Assim, a densidade da espuma obtida foi de cerca de $250 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para todos os ensaios. Na Figura A. 2 do Apêndice A pode observar-se o equipamento usado, *Moulinex prep'line 450 W*.

3.2.4 Racla

A aplicação do revestimento por espuma foi conseguida através da técnica racla sobre rolo que se encontra descrita na secção 2.2.2.1.

O equipamento utilizado, *Coating Device Type SV Werner Mathis AG*, é uma racla cuja dimensão é 38 cm x 36 cm, no entanto a área útil para a aplicação de revestimentos é de cerca de 28 cm x 26 cm. Para se garantir que a superfície era revestida de uma forma contínua e homogénea, foram efetuados alguns ensaios até se obter uma espessura constante. A espessura obtida foi de cerca de 0,5 mm. O equipamento utilizado pode observar-se na Figura A. 3 do Apêndice A.

3.2.5 Secadeira

Nos acabamentos químicos, a água é utilizada nas formulações com o intuito de distribuir uniformemente produtos químicos na superfície e no interior das fibras e tecidos. Após a aplicação dos acabamentos, é necessário que a água evapore [24].

Os solventes devem ser removidos sem introduzir defeitos e afetar adversamente o desempenho do revestimento [47,48]. Embora o conceito de secagem seja simples, esta etapa está na origem de alguns dos problemas associados ao aspeto e à resistência mecânica dos revestimentos. Durante a etapa de secagem, há um elevado consumo energético que afeta significativamente tanto o custo de acabamento como o meio ambiente [24].

A cura também é um tratamento térmico, geralmente a uma temperatura bastante superior à da secagem. O mesmo equipamento utilizado para secar o tecido também é utilizado para a cura, desde que o equipamento seja capaz de atingir temperaturas de cura. Em muitos acabamentos, a secagem e a cura são feitas em duas etapas sucessivas. No entanto, cada uma das etapas terá as suas próprias condições individuais especificadas [24].

Após a impregnação ou a aplicação das espumas no substrato têxtil, as amostras foram secas a uma temperatura de 100 °C. Para as amostras impregnadas, o tempo de secagem definido foi de 10 min enquanto que para as espumas foi de apenas 5 min.

Nas amostras impregnadas, após a secagem procedeu-se à cura da formulação no substrato. Definiu-se uma temperatura de 150 °C e um tempo de 5 min. Relativamente às amostras revestidas por espumas, após a secagem estas sofreram uma prensagem. Após a prensagem, as amostras sofreram um processo de cura durante um período de 3 min à temperatura de 150 °C.

Tanto a secagem como a cura ocorrem no mesmo equipamento. A secadeira utilizada para estes processos foi a *LTE Werner Mathis AG*. O equipamento encontra-se na Figura A. 4 do Apêndice A.

3.2.6 Prensa

A prensagem é um processo mecânico que consiste na aplicação de calor e pressão sobre a superfície do substrato têxtil. O objetivo deste processo é melhorar o toque do tecido. Além disso, faz com que o aspeto do revestimento seja mais uniforme [49].

As amostras revestidas por espumas foram prensadas após a secagem. Estas foram prensadas a uma pressão de 4 bar durante 30 s. A temperatura de prensagem foi alterada de forma a perceber como este parâmetro pode influenciar a respirabilidade e impermeabilidade do substrato têxtil. Para otimizar este parâmetro, realizaram-se experiências com temperaturas de prensagem de 15 °C, 30 °C, 60 °C e 90 °C. O equipamento utilizado foi a prensa *MACPI*, que pode ser observada na Figura A. 5 do Apêndice A.

3.2.7 Viscosímetro

Na formulação dos revestimentos por espuma, é importante controlar a viscosidade de forma a perceber se esta se encontra dentro das recomendações do fornecedor.

O equipamento utilizado para determinar a viscosidade do revestimento foi o *Brookfield DVE Viscosimeter* e a haste do viscosímetro utilizada foi a HA5. Para um intervalo de temperatura entre 20 e 25 °C e uma velocidade de rotação de 100 rpm, os valores obtidos para a viscosidade do revestimento variam entre 1,72 Pa·s e 1,98 Pa·s. Na Figura A. 6 do Apêndice A, pode observar-se o viscosímetro utilizado nas medições.

3.2.8 Medidor de pH

Na realização das formulações utilizadas para impregnações foi necessário controlar o pH para verificar se os valores se encontravam de acordo com os recomendados. Em todas as formulações, foi adicionado ácido acético 60 % (m/m) de forma a manter o pH das soluções entre 4,0 e 6,0. A adição de uma pequena quantidade de ácido acético garante que qualquer alcalinidade residual do tecido seja neutralizada e a formulação do acabamento seja estabilizada [37].

A quantidade de ácido acético adicionado, em todas as formulações, foi cerca de 1 mL. O equipamento utilizado para medir o pH das soluções foi o *WTW Multi 340i*. Na Figura A. 7 do Apêndice A pode observar-se o equipamento utilizado.

3.2.9 Máquina de Lavar

A solidez à lavagem do substrato têxtil funcionalizado é um fator importante na validação da solução desenvolvida. Para garantir um bom desempenho da solução encontrada, é importante que esta não perca as suas funcionalidades quando submetida a lavagens.

No sentido de avaliar a solidez à lavagem, foram realizados vários ciclos de lavagem a uma temperatura de 40 °C e com uma duração de 30 min. Cada uma das amostras foi colocada individualmente num recipiente de 400 mL, e em cada um dos recipientes foram adicionados 200 mL de detergente. Foram utilizados 4 g de detergente padrão não fosfatado por litro de água. Na Figura A. 8 do Apêndice A, pode-se observar o *Labomat Werner Mathis AG* que foi o equipamento utilizado para simular as lavagens das amostras.

3.3 Métodos de Avaliação

3.3.1 Medição do ângulo de contacto

Na secção 2.3.1, foi referido que uma das formas de avaliar a repelência a água e/ou óleo de uma superfície, é conseguida através da medição dos ângulos de contacto.

Com o objetivo de avaliar a hidrofobicidade e a oleofobicidade das amostras foram realizados ensaios utilizando três líquidos com polaridades diferentes. Foi utilizado um líquido polar, a água ($\gamma = 72,80 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), um líquido moderadamente polar, o etilenoglicol ($\gamma = 48,00 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), e um líquido apolar, o diiodometano ($\gamma = 50,80 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$).

Com recurso ao equipamento *Attension Theta*, foram medidos os ângulos de contacto e as respetivas energias de superfícies. Na Figura A. 9 do Apêndice A, pode-se observar o equipamento utilizado na realização das medições.

O processo de medição consiste em colocar uma gota sobre a superfície e esta é registada pela câmara de vídeo do equipamento. Para medir o ângulo de contacto, ajusta-se a linha de base

de acordo com a superfície do substrato têxtil e posteriormente o valor é determinado pelo *software*. As medições têm uma duração de 10 s e o volume de líquido utilizado são 3 µL. Para cada amostra e para cada um dos líquidos, foram efetuadas entre três e quatro medições.

A energia de superfície de um sólido não pode ser medida diretamente. O valor de energia de superfície de uma amostra é calculado a partir dos ângulos de contacto dos diferentes líquidos. É necessário ter conhecimento prévio dos valores de tensão superficial dos líquidos usados [50].

O modelo utilizado para determinar a energia livre de superfície foi o Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (modelo OWRK). Este modelo assume que a energia de superfície é o resultado da soma de duas componentes, a componente polar e a componente dispersiva [50].

3.3.2 Medição da impermeabilidade

Para determinar as características de impermeabilidade do substrato têxtil foram realizados ensaios seguindo a norma EN ISO 811:2018. Estes ensaios foram realizados nos Laboratórios de Física Têxtil do CITEVE, no equipamento *FX3000 HYDROTESTER III*. Na Figura A. 10 do Apêndice A, encontra-se o equipamento em questão.

Segundo a norma EN ISO 811:2018, este ensaio determina a resistência do tecido à passagem de água. As condições de operação deste ensaio foram uma temperatura de 20 ± 2 ° C e uma taxa de aumento de pressão de $10,0 \pm 0,5$ cm H₂O·min⁻¹. O tamanho das amostras testadas foi de 100 x 100 mm². O ensaio termina quando são observadas três gotas de água no substrato testado. Foram realizados três ensaios e o resultado é dado pela média.

3.3.3 Medição da respirabilidade

Para determinar a respirabilidade das amostras foram realizados ensaios seguindo a norma ISO 11092:2014. Os ensaios foram realizados nos Laboratórios de Conforto e Fogo do CITEVE. Esta norma é utilizada para determinar a resistência ao calor e ao vapor de água em condições estacionárias.

O ensaio utiliza uma placa aquecida que tem uma temperatura constante que corresponde à temperatura da pele humana. A amostra de tecido é colocada na placa e o fluxo de calor da placa para o ambiente é medido. Deste ensaio é importante retirar o valor da resistência ao vapor de água, R_{et} . Os resultados são calculados através da Equação 3 [51,52].

$$R_{et} = \frac{(p_s - p_a)}{\frac{H}{A}} - R_{et0} \quad (3)$$

As variáveis da Equação 3 são: R_{et} que corresponde à resistência ao vapor de água oferecida pela amostra, p_s corresponde à pressão de vapor de saturação na superfície da placa de aquecimento, p_a corresponde à pressão de vapor parcial do ambiente, $\frac{H}{A}$ corresponde ao fluxo de calor e R_{et0} corresponde à resistência ao vapor de água oferecida pela placa.

As condições de operação são temperatura ambiente de 35 °C, humidade relativa 40 % e a velocidade do ar 1 m·s⁻¹. São realizadas três medições e determinam-se as resistências ao calor e ao vapor de água. Na Figura A. 11 do Apêndice A, encontra-se o equipamento utilizado para determinar a respirabilidade do tecido.

O valor obtido para a resistência ao vapor de água classifica a respirabilidade do substrato têxtil. Na Tabela 2, encontra-se a relação entre o R_{et} e o nível de respirabilidade do tecido.

Tabela 2 - Avaliação da respirabilidade através dos valores de R_{et} (Adaptado de [17])

Intervalo de R_{et} (m ² ·Pa·W ⁻¹)	Desempenho esperado
0-6	Respirabilidade muito boa ou extrema.
6-13	Boa respirabilidade.
13-20	Respirabilidade satisfatória.
20-30	Ligeiramente respirável.
>30	Não respirável.

3.3.4 Medição da perfuração e rasgo

As características mecânicas do substrato têxtil foram determinadas através de ensaios de perfuração e rasgo, realizados nos Laboratórios de Física Têxtil do CITEVE. Como não existem normas que especifiquem os requisitos para a peça de vestuário em desenvolvimento, a norma escolhida no âmbito do projeto foi a NP EN 388:2018. Esta norma é utilizada para determinar o desempenho de luvas de proteção contra riscos mecânicos. O equipamento utilizado para medir estas propriedades foi *Hounsfield*. Na Figura A. 12 do Apêndice A, pode observar-se o equipamento utilizado para a realização dos testes de perfuração e rasgo.

Segundo a norma NP EN 388:2018, a resistência ao rasgo é definida como a força necessária para propagar um rasgo num provete retangular com um corte a meio ao longo do seu comprimento. São testados quatro provetes, dois na direção da teia e dois na direção da trama. As dimensões do provete são (100 ± 10) mm x (50 ± 5) mm e é feito um corte de 50 ± 5 mm na direção longitudinal, a 25,0 ± 2,5 mm da extremidade. A resistência ao rasgo para cada provete é definida pelo pico mais alto registado e a classificação é determinada pelo menor dos quatro valores.

Segundo a mesma norma, a resistência à perfuração é determinada pela força exercida por uma ponta de aço para perfurar um provete fixo num mecanismo de retenção. Os provetes testados são circulares com o diâmetro de pelo menos 40 mm. Tal como no teste de resistência ao rasgo,

são testados quatro provetes e a classificação é determinada pelo menor valor registado. As classificações relativas aos níveis de perfuração e rasgo definidos pela norma encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Requisitos da norma NP EN 388:2018

Ensaio	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5
Resistência ao rasgo (N)	10	25	50	75	-
Resistência à perfuração (N)	20	60	100	150	-

4 Resultados e Discussão

No desenvolvimento de uma solução combinada é necessário começar por otimizar cada uma das funcionalidades pretendidas. Na etapa final, reúnem-se as funcionalidades previamente otimizadas e é feita a avaliação da solução em relação às características pretendidas. Se esta não satisfizer os requisitos é necessário realizar uma nova otimização.

4.1 Ensaio para conferir repelência

4.1.1 Testes com vários produtos a uma concentração fixa

O ponto de partida para a obtenção da solução têxtil pretendida foi a otimização das características de repelência a água e/ou óleo do substrato têxtil. Como foi referido na secção 3.2.1, foram estudadas as formulações e de seguida procedeu-se a impregnação das mesmas no tecido.

Tendo em conta a problemática ambiental associada ao uso dos acabamentos com fluorocarbonos de cadeia longa (C8), foram utilizados produtos com cadeias mais curtas (C6) uma vez que estes são bastante mais biodegradáveis. Para além destes produtos, foram também testados outros livres de fluorocarbonos. No entanto, estes não têm repelência a óleos.

Os quatro produtos repelentes que foram utilizados têm recomendações de gamas de concentrações diferentes. Na Tabela 4 encontram-se as gamas de concentrações recomendadas pelos fornecedores.

Tabela 4 -Gamas de concentrações recomendadas para os diferentes produtos

Repelentes	Concentrações recomendadas (g·L ⁻¹)
1	Entre 30 e 80
2	Entre 50 e 100
3	Entre 50 e 100
4	Entre 30 e 50

Desta forma, para saber a percentagem de solução que fica impregnada no tecido, foi medida a massa do mesmo antes e após a etapa de impregnação. Através da Equação 1 referida na secção 2.2.1, foram medidas as taxas de expressão das amostras. Foram testadas diferentes pressões de operação, 0,5 bar, 1 bar e 2 bar, e estudou-se a sua influência na taxa de expressão. Com a diminuição da pressão verificou-se um ligeiro aumento da taxa de expressão.

No entanto, sabe-se que o aumento da pressão durante o processo resulta numa taxa de expressão menor, porém a penetração do acabamento no tecido e no interior das fibras é maior [24]. Assim, definiu-se uma pressão de operação de 2 bar e as amostras sofreram duas passagens

no equipamento. Na Tabela 5 encontram-se as taxas de expressão obtidas para os diferentes repelentes.

Tabela 5 - Massas dos tecidos antes e após impregnação e a respetiva taxa de expressão

	m_{inicial} (g)	m_{final} (g)	Taxa de expressão (%)
Repelente 1	47,35	73,60	55,4
Repelente 2	41,40	64,80	56,5
Repelente 3	47,03	72,81	54,8
Repelente 4	40,04	61,45	53,5

Analisando a Tabela 5, verifica-se que os valores da taxa de expressão para os diferentes produtos variaram entre 53 % e 57 %. Sabe-se que, o tipo de fibras e a estrutura do tecido têm uma grande influência na taxa de expressão [37]. Para as fibras naturais os valores das taxas de expressão normalmente variam entre 70 % e 90 %. Enquanto que para as fibras sintéticas os valores são bastante mais baixos, uma vez que estas não são tão absorventes como as fibras naturais. Este comportamento ocorre porque a estrutura das fibras naturais permite ligações mais fortes com as moléculas de água. Nas fibras sintéticas os valores das taxas de expressão variam entre 50 % e 60 %. Como o substrato têxtil é constituído apenas por fibras sintéticas, os valores obtidos encontram-se dentro do intervalo.

Com o intuito de comparar o desempenho dos quatro produtos, foram medidos os ângulos de contacto para os três líquidos referidos na secção 3.3.1. Assim, após a medição dos mesmos foi determinada a energia de superfície para cada acabamento. Na Tabela 6, encontram-se os valores obtidos para os ângulos de contacto dos diferentes líquidos, a energia de superfície de cada acabamento e o desvio padrão associado a cada medição. Os valores detalhados de todas as medições encontram-se na Tabela B.2, Tabela B.3, Tabela B.4 e Tabela B.5 do Apêndice B.

Tabela 6 - Medições dos ângulos de contacto e das energias de superfície para os diferentes produtos com uma concentração de 50 g·L⁻¹

	θ_{H_2O} (°)	θ_{EG} (°)	θ_{DIM} (°)	γ^{total} (mN·m ⁻¹)
Repelente 1	153 ± 1	138 ± 1	133 ± 1	1,41 ± 0,13
Repelente 2	137 ± 1	142 ± 1	28 ± 1	51,9 ± 1,6
Repelente 3	140 ± 1	119 ± 3	32 ± 3	50,1 ± 2,4
Repelente 4	153 ± 1	149 ± 3	145 ± 1	0,42 ± 0,02

Avaliando os resultados da Tabela 6, percebeu-se que todos os produtos têm características hidrofóbicas. Nas medições com água, para os repelentes 1 e 4 obtiveram-se ângulos de contacto com valores superiores a 150°. Para os repelentes 2 e 3 também se obtiveram bons resultados, porém não se conseguiram atingir características de superhidrofobicidade que foram conseguidas pelos repelentes 1 e 4. Relativamente às medições efetuadas com o diiodometano, para os Repelente 2 e 3, os valores dos ângulos de contacto obtidos não são

representativos dos valores reais, uma vez que a gota de líquido foi absorvida ao longo do tempo de ensaio, ou seja, não estava estática sobre a superfície.

Analisando as energias de superfície, conclui-se que os produtos de repelência 2 e 3 não possuem características oleofóbicas, dado que os valores da energia de superfície total são superiores à tensão superficial dos óleos (estes variam entre 21 e 30 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Os resultados obtidos estão de acordo com o que seria esperado teoricamente, visto que os repelentes 2 e 3 não possuem fluorocarbonos na sua formulação.

Desta forma, estes são incapazes de repelir óleos. Nesta fase, o Repelente 2 foi excluído do processo de otimização devido ao comportamento observado durante a medição dos ângulos de contacto. Quando foram efetuadas estas medições, a gota de água manteve-se na superfície do tecido durante os 10 s da medição. Porém, poucos segundos após o tempo do ensaio o substrato têxtil começou a absorver a gota de água. Este comportamento não foi observado nos tecidos impregnados com os outros produtos o que levou à eliminação do Repelente 2 do processo de otimização.

4.1.2 Variação da concentração dos diferentes produtos

Após a etapa de avaliação das características dos diferentes produtos para uma concentração fixa, procedeu-se a variação da concentração dos diferentes repelentes dentro da gama recomendada. Foram estudadas diferentes concentrações com o objetivo de perceber a influência do aumento da concentração na hidrofobicidade e/ou oleofobicidade. Segundo outros trabalhos científicos, concluiu-se que a solidez dos acabamentos constituídos por fluorocarbonos é mais influenciada pela concentração do que pelo controlo da taxa de expressão, isto é, controlo da pressão utilizada durante o processo de impregnação [37]. Na Figura 8, encontra-se a variação do ângulo de contacto, utilizando água como líquido de medição, para diferentes concentrações de repelentes.

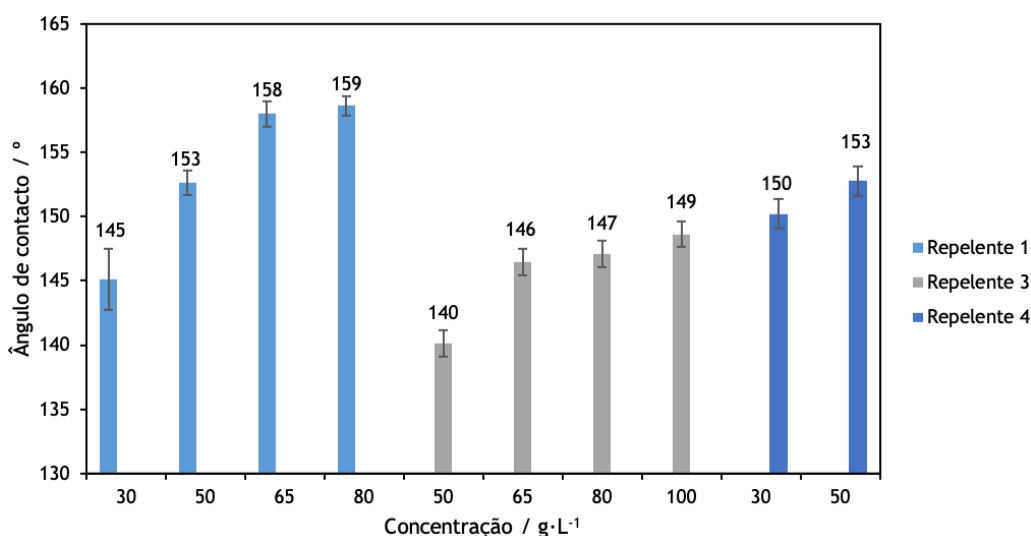


Figura 8 - Comparação do repelente 1, 3 e 4 para diferentes concentrações.

É de notar, que os valores de taxas de expressão destes ensaios vão ao encontro dos valores obtidos previamente. Estes variam entre, aproximadamente, 53 % e 57 %. Os valores das taxas de expressão, bem como a temperatura de operação e o pH da solução encontram-se na Tabela B.1 do Apêndice B.

Analisando a Figura 8, conclui-se que para todos os produtos repelentes a hidrofobicidade do substrato têxtil aumentou quando a concentração do mesmo aumentou. Estes valores estão de acordo com o esperado, porque mantendo as condições operatórias constantes, com o aumento da concentração do acabamento espera-se que o ângulo de contacto também aumente. Além disso, verificou-se que para se conseguir obter um ângulo de contacto de cerca de 145° utilizou-se uma concentração do Repelente 1 igual a $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ enquanto que para o Repelente 3 foi necessária uma concentração de $65 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Com estes resultados, podemos concluir que, para se obter o mesmo ângulo de contacto é necessário utilizar uma quantidade de repelente sem fluorocarbonos mais de duas vezes superior à quantidade de repelente com fluorocarbonos.

De forma a avaliar o desempenho dos vários produtos, foram feitas comparações entre o Repelente 1 e o Repelente 4 e entre o Repelente 1 e o Repelente 3.

4.1.2.1 Comparação entre formulações constituídas por fluorocarbonos

No gráfico apresentado na Figura 9, foram comparados os desempenhos de dois produtos com fluorocarbonos através da medição de ângulos de contacto, utilizando como líquido a água.

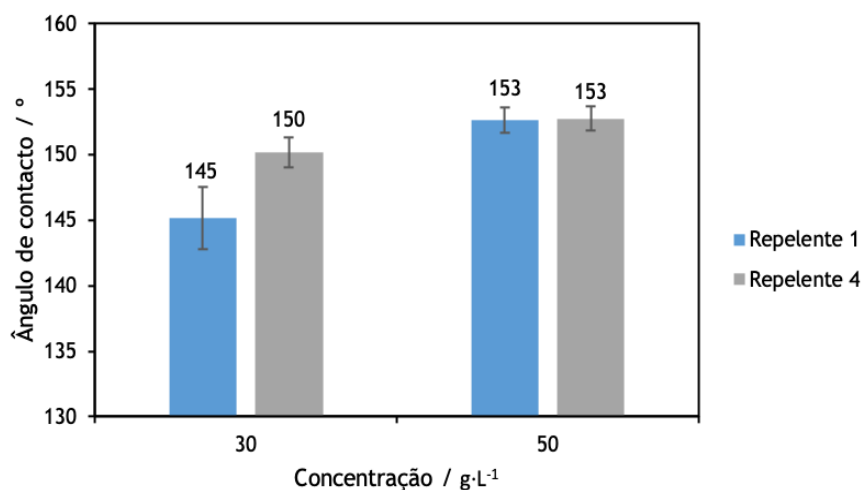


Figura 9 - Comparação dos ângulos de contacto medidos para os repelentes 1 e 4.

Avaliando a Figura 9, pode observar-se que para uma concentração de repelente de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ o desempenho do Repelente 4 é superior ao desempenho do Repelente 1. Quando a concentração aumentou para $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ o ângulo de contacto aumentou em ambos. Neste caso, o aumento foi mais notório no Repelente 1. Desta análise pode ainda concluir-se que, para ambas as concentrações, o desempenho do Repelente 4 foi superior ao desempenho do Repelente 1.

4.1.2.2 Comparação entre formulações com e sem fluorocarbonos

De seguida, foi realizada a comparação entre um produto com fluorocarbonos e outro sem fluorocarbonos na sua formulação. A comparação dos resultados encontra-se na Figura 10.

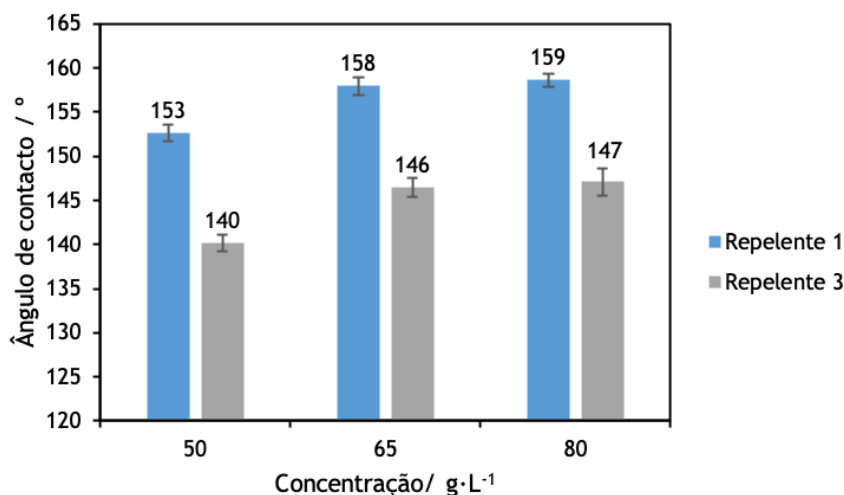


Figura 10 - Comparação dos ângulos de contacto medidos para os repelentes 1 e 3.

Através da Figura 10, é possível comparar o desempenho do Repelente 1 (que contém fluorocarbono) com o do Repelente 3 (que não contém fluorocarbono). Tal como foi observado anteriormente, com o aumento da concentração verificou-se o aumento do ângulo de contacto. No entanto, para as concentrações de 65 g·L⁻¹ e de 80 g·L⁻¹ em ambos os produtos, o aumento do valor do ângulo de contacto não foi muito significativo. Os valores obtidos para o Repelente 1 são superiores aos valores obtidos para o Repelente 3. Assim, conclui-se que o desempenho do Repelente 1 é superior ao Repelente 3.

Com o intuito de estudar as propriedades de hidrofobicidade e de olefobicidade foram determinados os valores das energias de superfície. Para os acabamentos com fluorocarbonos (Repelente 1 e Repelente 4) variam entre 0,42 mN·m⁻¹ e 1,41 mN·m⁻¹. Porém, para os acabamentos sem fluorocarbonos (Repelente 3) as energias de superfície variam entre 50,1 mN·m⁻¹ e 56,3 mN·m⁻¹. Os valores são semelhantes aos previamente obtidos. Os valores detalhados destas medições e dos respetivos desvios podem ser consultados na Tabela B.5 do Apêndice B.

4.1.2.3 Avaliação da solidez à lavagem

De forma a avaliar a solidez à lavagem do acabamento, as amostras impregnadas com os diferentes repelentes foram submetidas a 10 ciclos de lavagem, seguindo o processo referido na secção 3.2.10. Após a lavagem e secagem das amostras, foram avaliados os ângulos de contacto das amostras ao fim de 1, 5 e 10 lavagens. Na Tabela B.6 e na Tabela B.7 do Apêndice B, podem ser consultados as medições dos ângulos de contacto para os diferentes ciclos de lavagem. Para esta avaliação apenas foram realizadas medições com água.

Na Figura 11, encontram-se os resultados obtidos para os diferentes produtos e para os vários ciclos de lavagem.

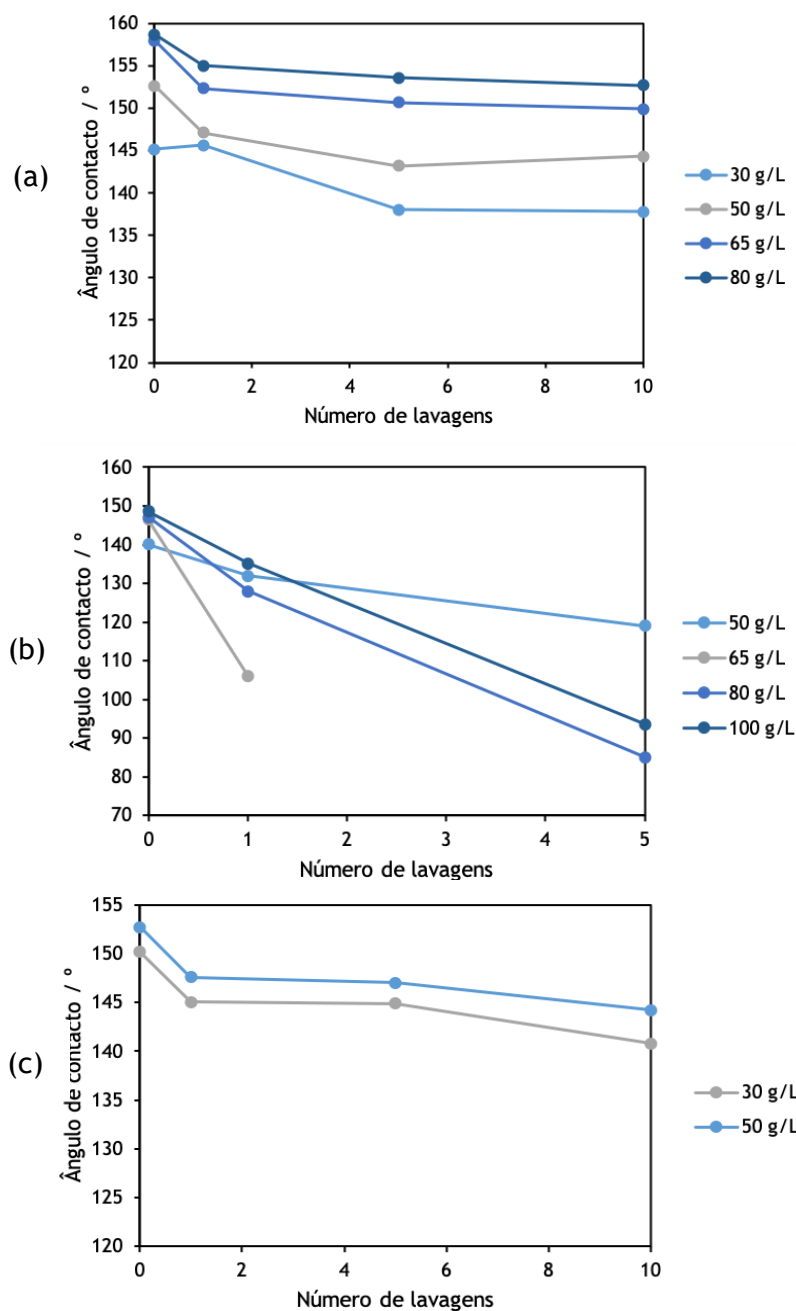


Figura 11 - Avaliação da solidez à lavagem para os diferentes repelentes utilizando como líquido de medição a água (H_2O): (a) Repelente 1, (b) Repelente 3 e (c) Repelente 4.

Através da análise da Figura 11, é possível concluir que as características de repelência de todos os produtos foram afetadas pelas lavagens. Relativamente, ao Repelente 1 e Repelente 4, os acabamentos sofrem um decréscimo no ângulo de contacto ao fim da primeira lavagem. Nas lavagens posteriores, para ambos os repelentes, continuaram a ser observados decréscimos não muito significativos.

Quanto ao Repelente 3, a solidez à lavagem foi bastante má. Através da Figura 11 (b), podem ser observados decréscimos acentuados nos valores dos ângulos de contacto com o aumento do número de ciclos de lavagem. Em alguns casos, após a primeira lavagem o substrato têxtil perdeu as suas características hidrofóbicas. Segundo dados da literatura, produtos de repelência que possuem parafinas na sua formulação, normalmente geram acabamentos hidrofóbicos uniformes, mas a sua durabilidade à lavagem e limpeza a seco são bastante limitadas. Embora sejam acabamentos com um custo relativamente baixo, a sua fraca solidez limita a aplicação dos mesmos [32].

Após a análise detalhada dos ensaios, concluiu-se que o produto de repelência que teve melhor desempenho foi o Repelente 4.

Como foi referido na secção 2.3.1, os fluorocarbonos são substâncias bioacumuláveis que provocam muitos danos no ecossistema e na saúde. Embora, os fluorocarbonos de cadeia curta (C6) sejam menos bioacumuláveis do que os de cadeia longa (C8), as concentrações utilizadas não devem ser superiores a $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [39].

De um modo geral, verificou-se um aumento da hidrofobicidade com o aumento da concentração de repelente. Relativamente ao Repelente 4, esse aumento não justifica o uso de soluções mais concentradas, uma vez que o resultado obtido para as menores concentrações é bastante satisfatório para o fim a que se destina esta aplicação. Assim, tendo em conta a problemática ambiental e avaliação de desempenho, um dos produtos escolhidos para ser posteriormente adicionado à solução combinada foi o Repelente 4 com uma concentração de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Para além do Repelente 4, achou-se relevante comparar o desempenho que a formulação sem fluorocarbonos poderia ter na solução combinada. Assim, tendo em conta as limitações associadas ao Repelente 3 e analisando o seu desempenho para diferentes concentrações, este também seguiu para a etapa da formulação da solução combinada com uma concentração de $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.1.3 Repetição das soluções promissoras no novo lote de tecido

Durante o processo de otimização houve uma mudança de lote do substrato têxtil. De forma a garantir que os resultados previamente otimizados eram reprodutíveis neste novo lote, foram realizados novos ensaios. Foram repetidas as otimizações para o Repelente 3 com uma concentração de $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e para o Repelente 4 com uma concentração de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.1.3.1 Comparação das propriedades mecânicas dos diferentes lotes

Um dos objetivos do desenvolvimento desta solução têxtil é garantir que o substrato funcionalizado possui boas características mecânicas. Para garantir que este novo lote não tinha propriedades mecânicas inferiores ao lote anterior, foram realizados ensaios de perfuração e

rasgo conforme o procedimento descrito na secção 3.3.4. Na Tabela 7, encontram-se os resultados obtidos para os ensaios mecânicos.

Tabela 7 - Valores obtidos para a os ensaios mecânicos segundo a NP EN 388:2018

	Resistência à perfuração (N)	Nível	Resistência ao rasgo (N)		Nível
			Teia	Trama	
Tecido Antigo	34,5	1	49,6	55,2	2
	36,8				
	42,1				
	37,8				
Tecido Novo	38,1	1	52,5	57,4	3
	46,9				
	45,0				
	35,6				

Segundo os critérios normativos, o menor valor obtido para o ensaio de resistência à perfuração e de resistência ao rasgo, irá ditar o nível de desempenho da amostra. Comparando os menores valores obtidos nestes ensaios, tanto o novo lote como o antigo lote apresentam um desempenho de nível 1 em relação à perfuração. Para a resistência ao rasgo, o novo lote apresentou uma ligeira melhoria nos resultados. Desta forma, do antigo lote para o novo lote observou-se um aumento no nível de resistência ao rasgo, passando de nível 2 para nível 3.

4.1.3.2 Comparação das características hidrofóbicas entre os lotes

Neste novo lote, foram repetidos os acabamentos com o Repelente 3 para uma concentração de $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e com o Repelente 4 para uma concentração de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Procedeu-se à impregnação destes no novo lote de tecido e as taxas de expressão obtidas variaram entre 55 % e 56 %. Na Figura 12, encontra-se a comparação entre os ângulos de contacto medidos nos dois acabamentos, utilizando como líquido de medida a água.

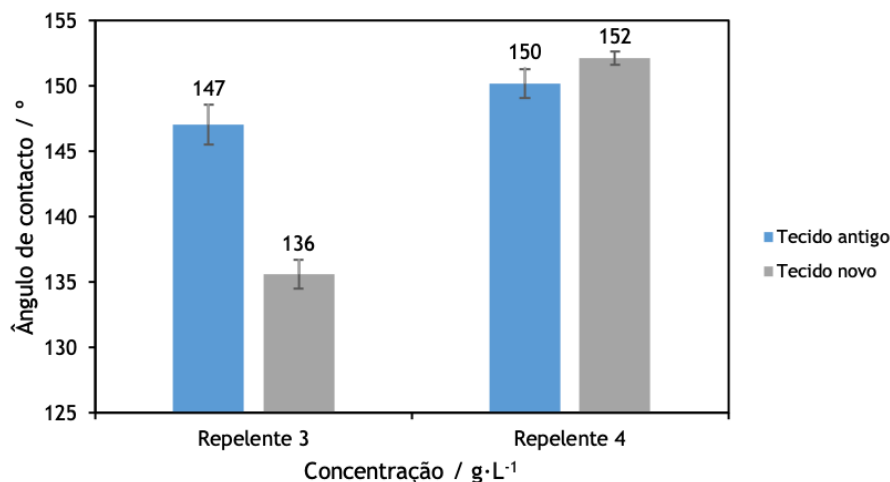


Figura 12 - Comparação dos ângulos de contacto entre o tecido antigo e o tecido novo.

Avaliando a Figura 12, observa-se que para o Repelente 4 as características obtidas foram semelhantes em ambos os tecidos. Em relação ao Repelente 3, pode-se concluir que para o novo tecido o valor correspondente ao ângulo de contacto foi inferior ao valor obtido no tecido antigo.

4.1.3.3 Avaliação da solidez à lavagem no novo lote

A avaliação da solidez à lavagem também foi repetida nas amostras do novo tecido. Nesta avaliação foram realizados 20 ciclos de lavagem. Na Figura 13, encontram-se a representação dos valores dos ângulos de contacto para os dois acabamentos.

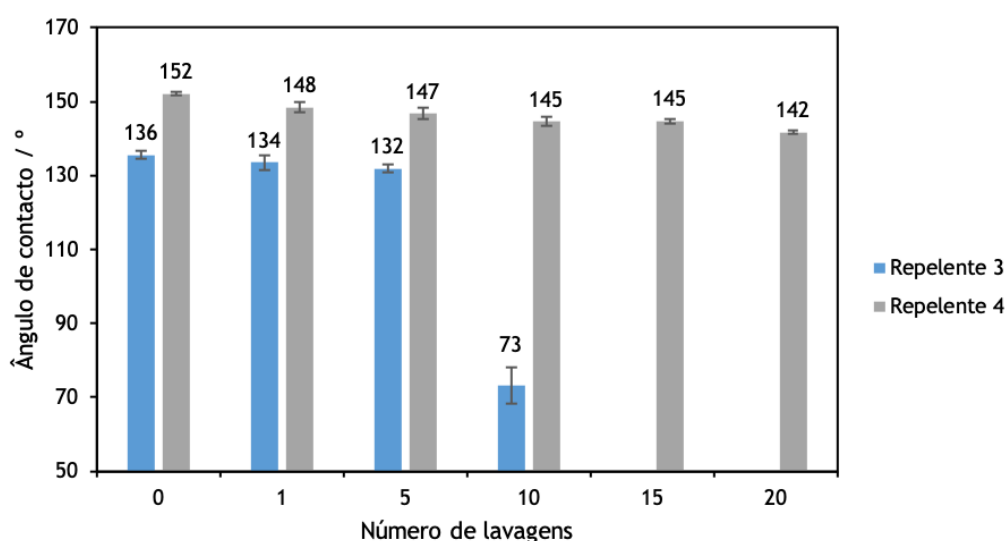


Figura 13 - Avaliação dos ângulos de contacto para os diferentes ciclos de lavagens.

Analisando a Figura 13, conclui-se que o desempenho dos acabamentos no novo lote tecido foi bastante uniforme até ao quinto ciclo de lavagem. Como era esperado, a consistência do Repelente 4 ao longo dos ciclos de lavagem foi bastante superior quando comparada com o Repelente 3. A solidez à lavagem do Repelente 3 foi bastante mais consistente neste tecido do que no tecido antigo. Isto é, para a mesma concentração de produto no tecido anterior ao fim de 5 lavagens acabamento perdeu as características hidrofóbicas. Neste novo tecido, verifica-se que ao fim das 10 lavagens o acabamento também perde as propriedades hidrofóbicas. No entanto, o ângulo de contacto medido neste tecido é superior ao medido no tecido antigo.

Desta forma, conclui-se que a otimização que foi realizada no tecido antigo pode ser aplicada ao tecido do novo lote.

4.2 Ensaios para conferir impermeabilidade

Como foi referido na secção 2.3.2, o acabamento têxtil é uma das opções utilizadas para conferir funcionalidades ao substrato têxtil. No desenvolvimento de têxteis técnicos e funcionais, tem sido notada uma crescente importância em conferir características de

impermeabilidade ao substrato têxtil, sem comprometer a respirabilidade. Para este fim, estudaram-se três possíveis abordagens.

A primeira abordagem, foi a utilização de membranas microporosas. Esta solução é bastante promissora uma vez que as membranas são estruturas leves, o seu custo é baixo e através delas conseguem ser obtidos bons resultados tanto para a respirabilidade como para a impermeabilidade. No entanto, esta hipótese foi excluída uma vez que o substrato têxtil vai estar em contacto com picos e/ou gloquídeos. A partir do momento que estes perfuram a membrana o desempenho desta solução têxtil fica totalmente comprometido.

Outra das abordagens estudadas foi o revestimento por uma pasta polimérica. Normalmente, estes revestimentos oferecem boa resistência à abrasão e boas características de impermeabilidade. Porém, o revestimento por pasta não é poroso. Assim, após o revestimento todos os poros do substrato têxtil ficam bloqueados pela pasta, comprometendo totalmente a respirabilidade do mesmo. Desta forma, esta opção também foi eliminada.

Por último, estudou-se o revestimento através de espumas microporosas. Este tipo de revestimento tem propriedades semelhante às membranas microporosas [54]. Além disso, parece uma alternativa viável para o fim a que se destina o produto.

4.2.1 Revestimento por espuma

Para a formulação do revestimento foi utilizado um ligante polimérico à base de poliuretano. Os poliuretanos são constituídos por segmentos cristalinos e segmentos amorfos, através da manipulação destes segmentos é possível conferir diferentes propriedades de adesão, resistência à tração, dureza, resistência ao rasgo, alongamento e alterar as temperaturas de transição vítrea. Sendo assim, estes são ativamente estudados devido à sua extensa gama de aplicação [55,56].

Como foi referido na secção 2.2.3, as condições necessárias para obter uma espuma respirável e impermeável ainda não se encontram especificadas na literatura. É sabido que, quando são utilizadas pressões e temperaturas elevadas, na etapa de prensagem, os revestimentos apresentam boas características de impermeabilidade. No entanto, a respirabilidade dos tecidos fica comprometida [32]. Ao nível industrial são utilizadas pressões baixas, que variam entre 3 bar e 4 bar [26].

Desta forma, com o objetivo de produzir uma solução impermeável e respirável foi feito um estudo da influência da temperatura na etapa de prensagem.

4.2.1.1 Efeito da temperatura de prensagem

Para estudar o efeito da temperatura na prensagem das amostras, foram realizados ensaios onde a pressão e o tempo de prensagem foram mantidos constantes. Assim, foi aplicada uma

pressão de 4 bar durante 30 s. Os ensaios foram realizados para temperaturas de 15 °C, 30 °C, 60 °C e 90 °C. Para avaliar o desempenho das amostras foram realizados testes de respirabilidade e de impermeabilidade.

Na Figura 14 encontram-se os resultados obtidos para nos ensaios de respirabilidade. Para avaliar este parâmetro foram feitos ensaios segundo a norma ISO 11092:2014 descrita na secção 3.3.3. Através destes ensaios foram determinadas as resistências à transferência de vapor de água. A nomenclatura utilizada para identificação das amostras é expressa pela sigla PX, onde X corresponde à temperatura de prensagem.

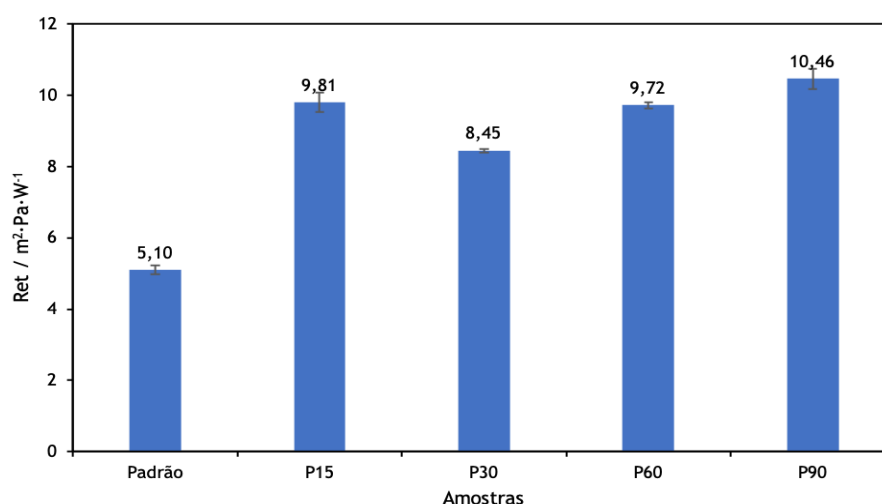


Figura 14 - Avaliação da resistência à transferência de vapor de água (R_{et}) para as diferentes amostras.

Analisando a Figura 14, pode inferir-se que após o revestimento do substrato têxtil, os valores de resistência a transferência do vapor de água aumentaram para valores superiores a 50 %. No entanto, comparando os valores obtidos com os da Tabela 2 verifica-se que o substrato têxtil revestido apresenta boas características de respirabilidade. Além disso, outra conclusão que se pode retirar é que o aumento da temperatura de prensagem não teve um impacto significativo na respirabilidade do substrato têxtil revestido.

Na secção 2.3.2, referiu-se que um tecido pode ser considerado impermeável quando consegue suportar uma pressão equivalente a 100 cm de coluna de H₂O sem aparecerem três gotas na superfície do substrato têxtil. A impermeabilidade conferida ao substrato têxtil foi avaliada através do teste da pressão hidrostática realizado segundo a norma EN ISO 811:2018. Na Figura 15, encontram-se os valores médios obtidos para cada amostra. A identificação das amostras foi previamente referida.

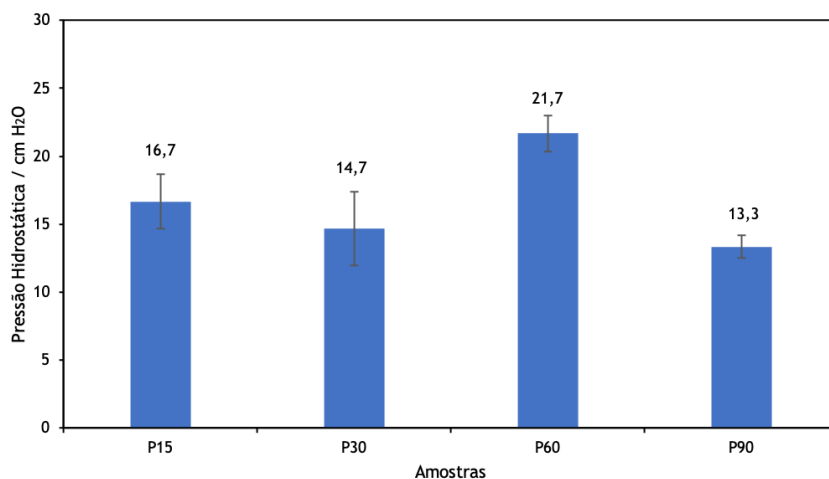


Figura 15 - Valores da pressão hidrostática suportada pelas amostras prensadas a diferentes temperaturas.

Avaliando os resultados obtidos, conclui-se que os valores da pressão hidrostática ficam bastante aquém do que era pretendido. Além disso, para as diferentes temperaturas de prensagem os valores são bastante próximos e não se consegue encontrar nenhuma tendência. Durante o processo de aplicação do revestimento, observou-se que este não foi uniforme ao longo de todo o tecido. A falta de uniformidade na aplicação poderá ter contribuído para que os resultados anteriores não demonstrassem uma tendência.

Os ensaios de pressão hidrostática são bastante mais agressivos do que as condições de utilização do substrato têxtil. Desde modo, deveriam ter sido realizados testes mais semelhantes às condições de utilização da solução desenvolvida.

Contudo, da análise dos resultados anteriores, a amostra prensada a 60 °C (amostra P60) parece ter um desempenho ligeiramente superior às outras amostras. Desta forma, a temperatura de prensagem que prossegui para o desenvolvimento da solução combinada foi 60 °C.

4.3 Solução combinada

A solução combinada resulta da junção das otimizações previamente descritas. O objetivo da combinação destas soluções é obter uma solução com propriedades de repelência e impermeabilidade.

Através de dados da literatura, sabe-se que devido ao tamanho dos poros pode ser difícil manter a água fora dos filmes microporosos durante um longo período de tempo, sendo que muitas vezes são adicionados acabamentos repelentes de forma a aumentar o desempenho de impermeabilidade da solução obtida [26,55].

Da primeira etapa de otimização, resultaram as soluções que conferem repelência ao tecido. Estas soluções foram o Repelente 3 com uma concentração de $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e o Repelente 4 com uma concentração de $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Relativamente a solução de impermeabilidade, foi testado apenas um ligante à base de PU. Neste caso, foi feita uma otimização no sentido de definir a temperatura de prensagem da espuma. O valor para o qual se obtiveram melhores resultados foi $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Assim, nesta etapa foram preparadas duas soluções combinadas, uma com o Repelente 3 e outra com o Repelente 4. Para preparar as soluções combinadas foram adicionadas a formulação referida na secção 3.2.1.2., aproximadamente, $8,5 \text{ g}$ de Repelente 3 e 3 g de Repelente 4, respetivamente. Desta forma, a concentração destes repelentes na solução combinada foi de, aproximadamente, 8% (m/m) e 3% (m/m). A nomenclatura utilizada para identificação das amostras é expressa pela sigla CX, onde X corresponde ao número do repelente utilizado.

Desta forma, o substrato têxtil foi revestido com as novas formulações. Com o intuito de avaliar o desempenho das mesmas foram efetuados vários testes.

Para avaliar a respirabilidade destas soluções foram efetuadas medições da resistência à transferência do vapor de água (R_{et}). Na Figura 16, encontram-se representados os valores médios obtidos para as soluções combinadas e para o tecido padrão. Para a obtenção destes valores foram realizadas três medições, os resultados obtidos bem como o desvio padrão encontram-se na Tabela B.21 do Apêndice B.

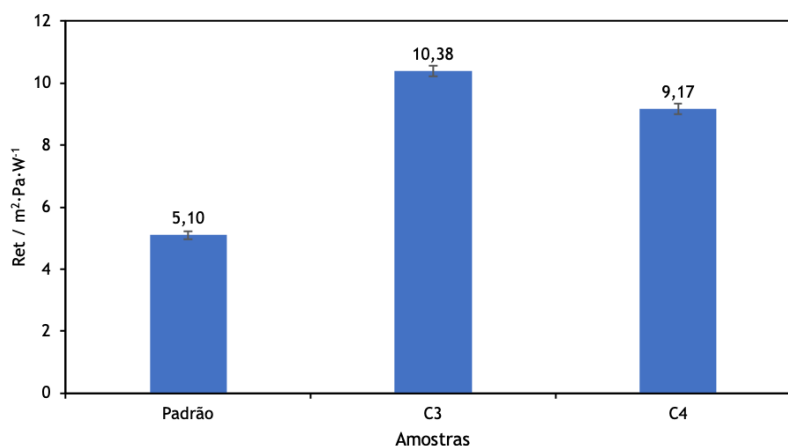


Figura 16 -Valores da resistência à transferência do vapor de água das soluções (R_{et}) combinadas e do padrão.

Analisando a Figura 16, pode-se concluir que, tal como foi verificado previamente, com o revestimento do substrato têxtil houve um aumento da resistência à transferência do vapor de água. Os valores obtidos para as duas formulações são ligeiramente diferentes. Esta ligeira incoerência, pode ser justificada pelo facto da densidade da espuma não ser totalmente constante ao longo dos ensaios. Desta forma, uma ligeira alteração na quantidade de ar incorporado na

formulação pode ter levado a algumas diferenças ao nível da distribuição dos microporos influenciando os valores da R_{et} . Como referido anteriormente, o equipamento onde foi aplicado o revestimento encontrava-se descalibrado. Assim, o revestimento não foi espalhado na superfície de uma forma totalmente uniforme. Os desvios observados podem estar aliados a estas limitações. No entanto, estes resultados encontram-se dentro da gama de valores previamente obtidos e avaliando os valores de R_{et} , pode concluir-se que o substrato têxtil revestido apresenta uma boa respirabilidade.

Com o intuito de avaliar a impermeabilidade conferida ao substrato têxtil, efetuaram-se medições da pressão hidrostática suportada pelo tecido revestido. Na Figura 17, encontram-se os valores da pressão hidrostática para ambos os acabamentos. Na Tabela B.22 do Apêndice B, podem ser observados os valores mais detalhados.

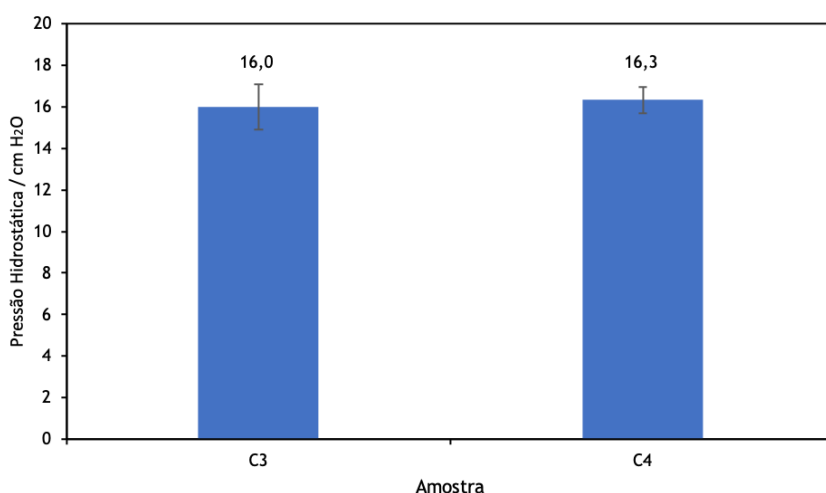


Figura 17 - Valores referentes à pressão hidrostática suportada pelas soluções combinadas.

Através da análise da Figura 17, pode inferir-se que os resultados obtidos para ambas as soluções são semelhantes. No entanto, estes não estão de acordo com o que seria esperado. Como foi referido anteriormente, informações na literatura revelam que os repelentes são adicionados de forma a aumentar a impermeabilidade do substrato revestido [26,55].

Contudo, após a mistura do ligante com o Repelente 3 (Amostra C3) e com Repelente 4 (Amostra C4) observou-se um ligeiro decréscimo relativamente à solução sem repelente prensada a 60 °C. Desta forma, pode concluir-se que é necessário realizar um estudo mais aprofundado para a otimizar aplicação deste revestimento no tecido para garantir características de impermeabilidade.

Quanto aos resultados referentes à resistência à perfuração e ao rasgo, em ambos os ensaios foram medidas as forças máximas suportadas pelo substrato têxtil. Os valores obtidos para os ensaios mecânicos foram avaliados segundo a norma NP EN 388:2018.

Tabela 8 - Valores obtidos para as soluções combinadas através dos ensaios mecânicos segundo a NP EN 388:2018

	Resistência à perfuração (N)	Nível	Resistência ao rasgo (N)		Nível
			Teia	Trama	
C3	88,5	2	47,6	48,2	2
	75,2		49,2	47,2	
	77,4		48,7	46,4	
	76,8		45,5	46,8	
C4	76,6	2	43,4	43,8	2
	71,7		43,1	44,9	
	73,0		47,6	45,4	
	77,8		44,7	47,4	

Comparando os menores valores obtidos nestes ensaios com os menores valores do tecido padrão (Tabela 7), conclui-se que a resistência à perfuração do tecido foi aumentada para cerca do dobro. Assim, tanto para a solução C3 como para a solução C4 os tecidos aumentaram o desempenho de nível 1 para nível 2. Contudo, os resultados referentes à resistência ao rasgo sofreram uma ligeira diminuição. Desta forma, do tecido padrão para as soluções combinadas observou-se uma diminuição no nível de resistência ao rasgo, passando de nível 3 para nível 2.

No entanto, os valores de perfuração são bastante satisfatórios. Tendo em conta o fim a que se destina este substrato têxtil é de grande interesse que o revestimento ofereça uma barreira mecânica à perfuração. Assim, os danos causados pela perfuração dos picos na pele dos trabalhadores podem ser reduzidos. Desta forma pode concluir-se que a nível mecânico a solução apresentou resultados bastante satisfatórios para o objetivo da solução têxtil. Pode ainda inferir-se que, o desempenho mecânico da solução C3 foi ligeiramente superior ao desempenho da solução C4.

Finalmente, foi efetuada uma avaliação da solidez à lavagem dos acabamentos. As amostras C3 e C4 foram submetidas a um total de 20 ciclos de lavagem. Na Figura 18, encontram-se os valores dos ângulos de contacto para os dois acabamentos. O líquido utilizado para estas medições foi a água e os resultados experimentais detalhados encontram-se na Tabela B.17 do Apêndice B.

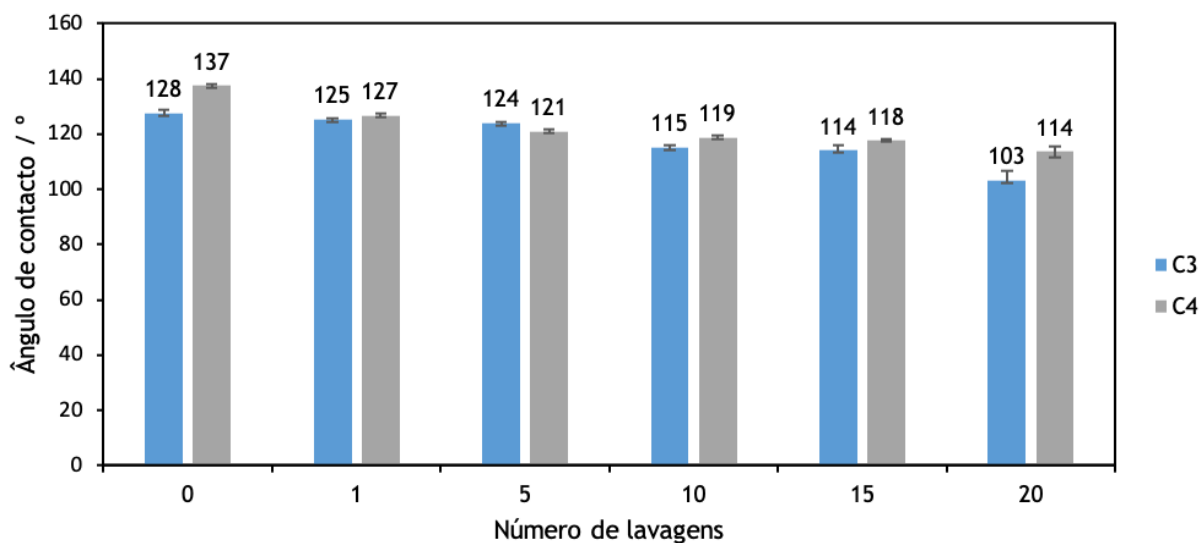


Figura 18 - Avaliação da solidez à lavagem para as soluções C3 e C4.

Analisando a Figura 18, conclui-se que o nível de hidrofobicidade apresentado pelos acabamentos ao longo dos ciclos de lavagem foi satisfatório. Em ambos os acabamentos até à quinta lavagem não foram registadas grandes variações nos ângulos de contacto. No entanto, com a progressão das lavagens o acabamento C3 sofreu uma redução de hidrofobicidade mais significativa do que o acabamento 4. Outra conclusão pode ser retirada é que, quando o repelente sem fluorocarbonos é misturado com o ligante, este apresenta uma solidez à lavagem superior à obtida quando foi apenas impregnado no substrato têxtil. Para além disso, até ao décimo quinto ciclo de lavagem o desempenho do repelente com e sem fluorocarbono é bastante semelhante. Embora, a solução sem fluorocarbonos (C3) tenha sempre valores de ângulos de contacto ligeiramente menores.

Ao fim das 20 lavagens verificou-se que o revestimento se encontrava danificado. Em certas partes da amostra a espessura deste tinha diminuído drasticamente.

Após esta observação decidiu-se fazer um ensaio preliminar para avaliar a adesão do acabamento ao substrato. Este teste consistiu em colar um pedaço de fita cola sobre o substrato revestido. De seguida, puxou-se a fita cola para perceber se o acabamento perdia a adesão ao substrato têxtil. O teste terminou quando pequenos pedaços de revestimento ficaram colados na fita cola. O maior problema associado a esta análise é o facto da força exercida durante o processo não ser constante nem quantificada. No entanto conclui-se que, ao fim de cerca de 20 ciclos, o acabamento começava a descolar do substrato têxtil.

Existem várias hipóteses que podem justificar a reduzida adesão do acabamento ao substrato têxtil. As espumas por si só têm alguns problemas associados como, a falta de estabilidade, a falta de reprodutibilidade e a sua adesão varia consoante o tipo de fibras utilizadas [25].

As características do tecido podem limitar a seleção da técnica de revestimento e afetar as condições ótimas do processo. As estruturas têxteis abertas e os poros do substrato têxtil afetam a adesão do revestimento, a formação do filme de revestimento e a força de adesão entre as camadas. Quando um tecido tem uma estrutura aberta, o revestimento penetra mais rapidamente na estrutura promovendo a adesão do mesmo ao substrato em questão. No entanto, a baixa penetração do revestimento em estruturas apertadas pode resultar na baixa adesão do mesmo [56]. Desta forma, a adesão do substrato têxtil poderá ter sido comprometida pelo facto de este ter uma estrutura muito fechada. Aliando-se o facto de que as fibras que constituem o tecido serem sintéticas e à partida não serem tão absorventes como as fibras naturais.

Uma das etapas que tem um grande impacto na adesão do acabamento ao substrato é a etapa de cura. É durante esta etapa que o polímero sofre uma reticulação entre a fibra e o substrato têxtil. Ao longo do desenvolvimento destas soluções, verificaram-se alguns problemas na secadeira. A falta de uniformidade da secagem, bem como um processo de cura defeituoso podem ter provocado uma falta de adesão ao substrato.

Desta forma, após a análise de todos os resultados conclui-se que este acabamento precisa de uma otimização mais profunda.

5 Conclusões

Para a obtenção de um substrato têxtil com características de impermeabilidade e repelência foram realizadas várias etapas de otimização. Na primeira etapa, foram analisados quatro repelentes com o objetivo de otimizar as características de repelência do tecido. Foram realizados ensaios para uma concentração fixa e posteriormente foi avaliado o efeito da concentração nas características de repelência. Verificou-se que um aumento na concentração de repelente aumenta as características de hidrofobicidade do substrato. Os acabamentos constituídos por fluorocarbonos têm um melhor desempenho do que as soluções livres de fluorocarbonos, uma vez que para se obter um ângulo de contacto semelhante foi necessária uma maior quantidade de Repelente 3 do que de Repelente 1.

A nível de solidez à lavagem, nos acabamentos fluorados o comportamento também foi bastante mais sólido do que para os acabamentos livres de fluorocarbonos. Os Repelentes 1 e 4 resistiram a 20 lavagens e o decréscimo observado foi pouco significativo. Relativamente às soluções livres de fluorocarbonos, ao fim de 10 lavagens o acabamento perdeu as suas características de repelência a água. Nesta fase foram escolhidos os repelentes que prosseguiram para a etapa da formulação da solução combinada.

Para conferir impermeabilidade ao substrato têxtil, foi aplicado um revestimento por espuma. O maior desafio relativo a este revestimento era manter a respirabilidade do tecido enquanto se conferiam características de impermeabilidade. Uma das etapas que pode influenciar a respirabilidade e a impermeabilidade do tecido é a prensagem. Desta forma, manteve-se a pressão constante e foi variada a temperatura de prensagem entre 15 °C e 90 °C com o intuito de estudar o impacto que esta pode ter na obtenção das características pretendidas. Após a avaliação dos resultados, percebeu-se que a variação de temperatura não teve uma influência muito significativa. Obtiveram bons resultados relativamente à respirabilidade. No entanto, a impermeabilização do tecido ficou aquém das expectativas.

Dentro dos valores obtidos no estudo da influência da temperatura de prensagem, a solução que parecia ser mais adequada foi a amostra prensada à temperatura de 60 °C. Desta forma, esta temperatura de prensagem foi selecionada para prosseguir para a etapa de desenvolvimento da solução combinada.

Na última etapa, foram formuladas duas soluções combinadas. A solução C3 onde foram adicionadas cerca de 8,5 g de Repelente 3 e a solução C4 onde foram adicionada cerca de 3 g de Repelente 4.

Após o revestimento do substrato têxtil com as formulações C3 e C4 foram realizados vários ensaios para avaliar o desempenho. Os valores obtidos para as duas soluções combinadas foram

bastante semelhantes. Com estes revestimentos, obtiveram-se resultados de R_{et} inferiores a $11 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{W}^{-1}$, o que significa que após o revestimento o tecido tem uma boa respirabilidade. Além disso, a resistência a perfuração quase duplicou após a aplicação dos revestimentos e garantiu-se uma hidrofobicidade mesmo após 20 lavagens. No entanto, não foram atingidos níveis satisfatórios de impermeabilidade e foram verificados problemas de adesão do revestimento.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

A presente dissertação teve como principal objetivo a funcionalização de um substrato têxtil com propriedades de repelência e impermeabilidade. Além disso, pretendia-se que a respirabilidade do substrato têxtil não fosse comprometida e que fossem garantidas boas propriedades mecânicas. A abordagem adotada consistiu na otimização das características de repelência e das características de impermeabilidade, para depois estas serem combinadas.

Relativamente às propriedades de repelência, foram obtidos resultados bastante satisfatórios e além disso avaliou-se o desempenho e a solidez de dois tipos de produtos diferentes.

Para a obtenção de propriedades de impermeabilidade foram pensadas várias alternativas, tendo sido escolhido o revestimento por espuma. Nesta etapa, foram estudados parâmetros que podiam influenciar a impermeabilidade do substrato.

Por último, foram avaliadas as propriedades das soluções combinadas. Nesta etapa foi conseguida uma solução com boas características de hidrofobicidade, boas propriedades mecânicas e uma boa respirabilidade. Embora as propriedades de impermeabilidade do substrato ficassem aquém dos objetivos, foram retiradas algumas conclusões importantes que podem ser úteis em futuros trabalhos.

6.2 Limitações e trabalhos futuros

Durante o desenvolvimento deste projeto surgiram algumas limitações. A falta de calibração da racla levou a que os revestimentos não tivessem uma espessura constante ao longo de todo o substrato têxtil. Além disso, a secadeira também apresentou problemas de funcionamento. Desta forma a reprodutibilidade das soluções ficou comprometida. A otimização das condições de aplicação dos revestimentos implicou várias horas de trabalho, comprometendo assim a realização de um maior número de ensaios. Adicionalmente, ao longo do desenvolvimento foi difícil definir que nível de impermeabilidade seria adequado ao uso do substrato têxtil. O ensaio que mais se assemelhava às condições reais era o teste de Bundesmann, no entanto devido a uma avaria no equipamento dos laboratórios do CITEVE foi impossível realizar este teste.

Os trabalhos futuros relativos ao desenvolvimento deste projeto deverão debruçar-se na etapa de funcionalização do substrato com de características de impermeabilidade. Devido à estrutura compacta do substrato têxtil, o revestimento pode ser considerado um grande desafio. Em primeiro lugar, deveriam ser avaliadas várias soluções para melhorar a adesão do revestimento ao substrato têxtil.

Para se alcançar a impermeabilidade do tecido deverá ser estudada a influência de alguns fatores que não foram explorados na presente dissertação. Deverão ser aplicados outros ligantes poliméricos de forma a inferir a sua influência na solução final. Para além disso, as condições de prensagem devem ser submetidas a um estudo mais aprofundado, isto é, aumentar a gama de temperaturas em estudo e posteriormente verificar se a pressão também influencia este processo.

Como se trata de um problema específico e não existem normas para este tipo de vestuário, deverão ser realizados testes de campo com o utilizador final para validar a solução em desenvolvimento.

6.3 Apreciação Final

O presente trabalho tem alguns resultados interessantes para o desenvolvimento deste tipo de vestuário de proteção. Embora não se tenham conseguido atingir os valores de impermeabilidade pretendidos, o substrato têxtil foi revestido por uma espuma onde a respirabilidade não foi comprometida. Além disso, obtiveram-se boas propriedades de repelência e boas propriedades mecânicas.

Esta dissertação permitiu expandir o meu conhecimento numa área diferente e ter a oportunidade de estar em contacto com a realidade empresarial.

7 Referências

- [1] D. G. Barceloux, *Medical Toxicology of Natural Substances: Foods, Fungi, Medicinal Herbs, Plants, and Venomous Animals*, John Wiley & Sons, pp. 837-840, 2008.
- [2] G. Singh, “An overview of cactus pear research and development in India”, *Acta Hortic.* 728, pp. 43-50, 2006.
- [3] F. C. Stintzing and R. Carle, “Cactus stems (*Opuntia* spp.): a review on their chemistry, technology, and uses,” *Molecular nutrition & food research*, vol. 49, no. 2, pp. 175-94, 2005.
- [4] “*Opuntia ficus indica* Plant 54 AM61 Archmodels - Evermotion”, Evermotion.org, 2019. [Online]. Disponível em: https://evermotion.org/shop/show_product/opuntia-ficus-indica-plant-54-am61-archmodels/963. [Acedido: 02-03-2019].
- [5] A. Ben Salem-Fnayou, H. Zemni, A. Nefzaoui, and A. Ghorbel, “Micromorphology of cactus-pear (*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill) cladodes based on scanning microscopies”, *Micron*, vol. 56, pp. 68-72, 2014.
- [6] A. S. Abud, M. H. Pires, E. R. Pansarin, “Microscopic analysis of glochidia of *Opuntia ficus-indica* (L.) Mill . (Indian *Opuntia*) occurring in food”, *Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)*, vol. 69, no. 4, pp. 580-583, 2010.
- [7] F. José, “A cultura da Figueira-da Índia (*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill) no Alentejo: estudo de dois compassos de plantação”, Instituto Politécnico de Beja. Escola Superior Agrária, 2014.
- [8] S. Coelho, P. Reis, “Economia da cultura da figueira-da-índia”, J.A. Passarinho (Ed.), “*A cultura da figueira-da-índia e a valorização agro-industrial do fruto*”, INIAV, IP, Lisboa, 41-55, 2016.
- [9] T. A. M. Odat, M. J. Al-Tawara, E. H. Hammouri, “Prickly pear spine keratoconjunctivitis”, *Middle East African journal of ophthalmology*, vol. 21, no. 1, pp. 61-5, 2014
- [10] T. Stegmaier, “Recent advances in textile manufacturing technology”, *The Global Textile and Clothing Industry*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 113-130, 2012.
- [11] R. Paul, “High Performance Technical Textiles: An Overview”, *High Performance Technical Textiles*, 1ª ed., John Wiley & Sons, pp. 1-10, 2019.
- [12] R. S. Kumar, S. Sundaresan, “Mechanical finishing techniques for technical textiles”, *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 135-153, 2013.
- [13] K. Canavan, “Applications of Textile Products”, *Textiles and Fashion*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 531-545, 2015.

- [14] B. J. McCarthy, “An overview of the technical textiles sector”, *Handbook of Technical Textiles*, 2ª ed., vol. 1, Woodhead Publishing, pp. 1-20, 2016.
- [15] “Trans-Pacific Partnership”, *International Trade Administration*, 2016. [Online]. Disponível em: <https://www.trade.gov/topmarkets/textiles.asp>. [Acedido: 22-03-2019].
- [16] <http://www.atp.pt/fotos/editor2/2017/brochura%20technicaltextiles%20new%20editing.pdf> , [Acedido: 22-03-2019].
- [17] H. Z. Özek, “Development of waterproof breathable coatings and laminates”, *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 25-72, 2018.
- [18] L. Almeida, “Functionalisation of Textiles - Future Perspective”, *Congrès International de la Recherche Appliquée aux Textiles*, Monastir, 2006.
- [19] R. Paul, “Functional finishes for textiles: an overview”, *Functional Finishes for Textiles*, 1ª ed, Woodhead Publishing, pp. 1-14, 2015.
- [20] M. Mohsin, Q. U. A. Malik, “Functional Finishing of Textile Materials and Its Psychological Aspects”, *Advanced Textile Engineering Materials*, John Wiley & Sons, pp. 31-54, 2018.
- [21] M. Montazer, T. Harifi, “Introduction: Textile finishing”, *Nanofinishing of Textile Materials*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 1-17, 2018.
- [22] W. D. Schindler and P. J. Hauser, “Introduction to chemical finishing”, *Chemical Finishing of Textiles*, Woodhead Publishing, pp. 1-6, 2004.
- [23] A. K. Roy Choudhury, “Various ecofriendly finishes”, *Principles of Textile Finishing*, Woodhead Publishing, pp. 467-525, 2017.
- [24] A. K. Roy Choudhury, “Introduction to finishing”, *Principles of Textile Finishing*, Woodhead Publishing, pp. 1-19, 2017.
- [25] M. Joshi and B. S. Butola, “Application technologies for coating, lamination and finishing of technical textiles”, *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 355-411, 2013.
- [26] R. Conway, “Technical textile finishing”, *Handbook of Technical Textiles*, 2ª ed., vol. 1, Woodhead Publishing, pp. 189-210, 2016.
- [27] W. D. Schindler and P. J. Hauser, “Chemical finishing processes”, *Chemical Finishing of Textiles*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 7-28, 2004.
- [28] Kunal Singha, “A Review on Coating & Lamination in Textiles: Processes and Applications”, *American Journal of Polymer Science*, vol. 2, no. 3, pp. 39-49, 2012.

- [29] A. Mukhopadhyay, V. Kumar, “A Review on Designing the Waterproof Breathable Fabrics Part I: Fundamental Principles and Designing Aspects of Breathable Fabrics”, vol. 37, no. 3, *Journal of Industrial Textiles*, 2008.
- [30] E. Shim, “Coating and laminating processes and techniques for textiles”, *Smart Textile Coatings and Laminates*, 2ª ed., Woodhead Publishing, pp. 11-45, 2019.
- [31] A. K. Sen, *Coated textiles: Principles and Applications*, Second Edition, New York: Crc Press, 2008.
- [32] W. Fung, “Production methods”, *Coated and Laminated Textiles*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 83-148, 2002.
- [33] C. Loghin, L. Ciobanu, D. Ionesi, E. Loghin, and I. Cristian, “Introduction to waterproof and water repellent textiles”, *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 3-24, 2018.
- [34] Y. Yuan, T. Randall Lee, “Contact Angle and Wetting Properties”, Surface Science Techniques. Springer Series in Surface Sciences, vol. 51, Springer, Berlin, Heidelberg, 2013.
- [35] H. Z. Özek, “Development of waterproof breathable coatings and laminates”, *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 25-72, 2018.
- [36] J. Kim and S.-O. Choi, “Superhydrophobicity”, *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 267-297, 2018.
- [37] U. Sayed and P. Dabhi, “Finishing of textiles with fluorocarbons”, *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 139-152, 2014.
- [38] J. M. Conder, R. A. Hoke, W. Wolf, M. H. Russell, R. C. Buck, “Are PFCAs Bioaccumulative? A Critical Review and Comparison with Regulatory Criteria and Persistent Lipophilic Compounds | Environmental Science & Technology”, *Environmental Science & Technology*, pp.995-1003, 2008.
- [39] M. Montazer and T. Harifi, “Water-repellent textile nanofinishes”, *Nanofinishing of Textile Materials*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 183-195, 2018.
- [40] L. Hunter, J. Fan, “Waterproofing and breathability of fabrics and garments”, *Engineering Apparel Fabrics and Garments*, 1ª ed., Woodhead Publishing, pp. 283-308, 2009.
- [41] J. Sheng, J. Zhao, X. Yu, L. Liu, J. Yu, and B. Ding, “Electrospun Nanofibers for Waterproof and Breathable Clothing”, *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, 1ª ed., William Andrew, pp. 543-570, 2019.
- [42] A. Mukhopadhyay, V. K. Midha, “Waterproof breathable fabrics”, *Handbook of Technical Textiles*, 2ª ed., vol. 2, Woodhead Publishing pp. 27-55, 2016.

- [43] X. Chen, "Interwoven fabrics and their applications", *Specialist Yarn and Fabric Structures*, 1^a ed., Woodhead Publishing, pp. 164-187, 2011.
- [44] B. L. Deopura, N. V. Padaki, "Synthetic Textile Fibres", *Textiles and Fashion*, 1^a ed., Woodhead Publishing, pp. 97-114, 2015.
- [45] S. Grishanov, "Structure and properties of textile materials", *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 1^a ed., vol. 1, Woodhead Publishing, pp. 28-63, 2011.
- [46] J. McCann, "Sports applications", *Polyesters and Polyamides*, 1^a ed., vol. 1, Woodhead Publishing, pp. 505-524, 2008.
- [47] E. B. Gutoff, E. D. Cohen, "Problems Associated with Drying", *Coating and Drying Defects*, 2^a ed., John Wiley & Sons, pp. 185-215, 2006.
- [48] R. A. Chapman, "Chemical bonding", *Handbook of Nonwovens*, 1^a ed., Woodhead Publishing, pp. 330-367, 2007.
- [49] A. K. R. Choudhury, "Advances in the finishing of silk fabrics", *Advances in Silk Science and Technology*, Woodhead Publishing, pp. 81-110, 2015.
- [50] "Determination of the surface energy of a solid - DataPhysics Instruments," *Dataphysics-instruments.com*, 2019. [Online]. Disponível em: <https://www.dataphysics-instruments.com/knowledge/understanding-interfaces/solid-surface-energy/>. [Acedido em: 23-05-2019].
- [51] A. Schmidt, R. Paul, E. Classen, S. Morlock, and J. Beringer, "Comfort testing and fit analysis of military textiles", *Performance Testing of Textiles*, 1^a ed., Woodhead Publishing, pp. 25-37, 2016.
- [52] L. Hunter and J. Fan, "Improving the Comfort of Garments", *Textiles and Fashion*, Woodhead Publishing, pp. 739-761, 2015.
- [53] R. Buckley, "Surface treatments for protective textiles", *Textiles for Protection*, Woodhead Publishing, pp. 196-216, 2005.
- [54] D. A. Holmes, "Waterproof breathable fabrics", *Handbook of Technical Textiles*, Woodhead Publishing, pp. 282-315, 2000.
- [55] Q. B. Meng, S. I. Lee, C. Nah, and Y.-S. Lee, "Preparation of waterborne polyurethanes using an amphiphilic diol for breathable waterproof textile coatings", *Progress in Organic Coatings*, vol. 66, no. 4, pp. 382-386, 2009.
- [56] E. Shim, "Bonding requirements in coating and laminating of textiles", *Joining Textiles*, Woodhead Publishing, pp. 309-351, 2013.

Apêndice A - Equipamentos utilizados

A.1 Foulard



Figura A. 1 - Equipamento utilizado para impregnar as soluções no substrato têxtil, Werner Mathis HVF Type.

A.2 Batedeira



Figura A. 2 - Equipamento utilizado para a incorporação de ar na formulação, Moulinex prep'line 450 W.

A.3 Racla



Figura A. 3 - Equipamento utilizado para o revestimento do substrato têxtil, Coating Device Type SV Werner Mathis AG.

A.4 Secadeira



Figura A. 4 -Secadeira LTE Werner Mathis AG utilizada para secagem e cura das amostras.

A.5 Prensa



Figura A. 5 - Equipamento utilizado para a prensagem, MACPI.

A.6 Viscosímetro



Figura A. 6 - Equipamento utilizado na medição da viscosidade, Brookfield DVE Viscosimeter.

A.7 Medidor de pH



Figura A. 7 - Equipamento utilizado na medição do pH, WTW Multi 340i.

A.8 Máquina de lavar



Figura A. 8 -Equipamento utilizado para a realização de ensaios de solidez à lavagem, Labomat Werner Mathis AG.

A.9 Medição dos ângulos de contacto

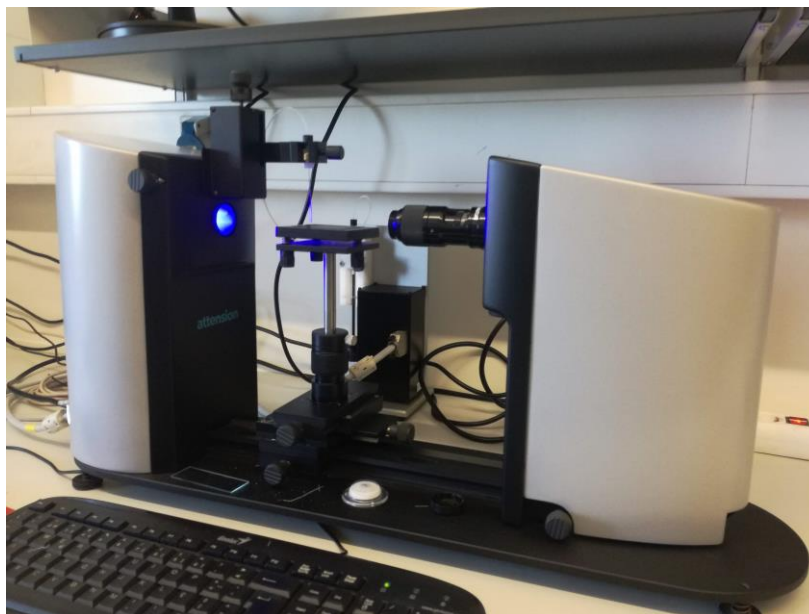


Figura A. 9 -Equipamento utilizado para a realização das medições dos ângulos de contacto, Attension Theta.

A.10 Medição da impermeabilidade

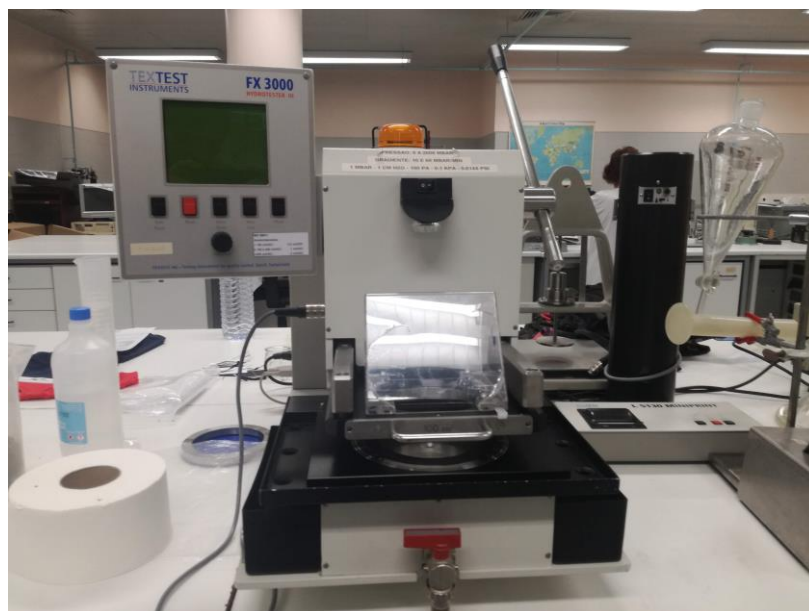


Figura A. 10 - Equipamento utilizado para medir a pressão hidrostática, FX3000 HYDROTESTER III.

A.11 Medição da respirabilidade

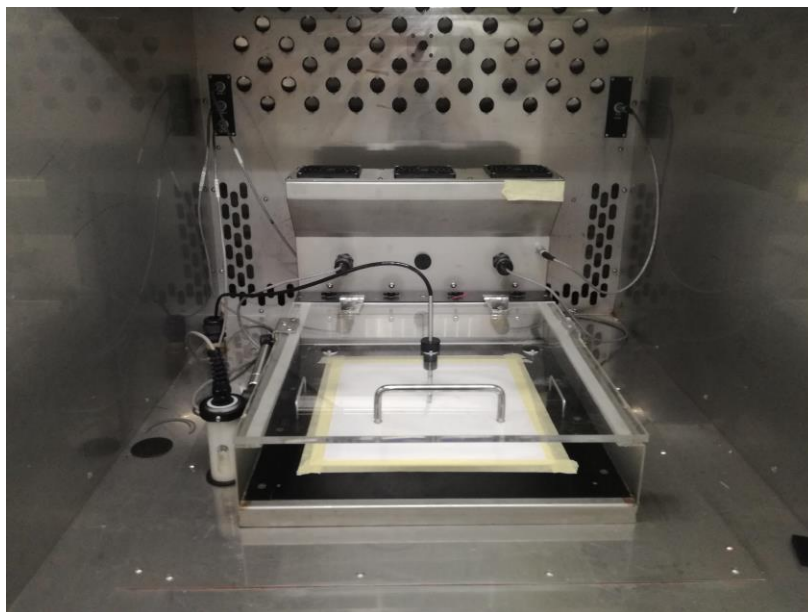


Figura A. 11 - Equipamento utilizado para medir a resistência à transferência de vapor de água.

A.12 Medição da perfuração e rasgo



Figura A. 12 - Equipamento utilizado nos ensaios de resistência à perfuração e ao rasgo, Hounsfield.

Apêndice B - Valores experimentais

B.1 - Taxas de expressão para os diferentes tecidos

Tabela B.1- Valores das taxas de expressão para as diferentes concentrações dos repelentes

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	$m_{inicial}$ (g)	m_{final} (g)	Taxa de expressão (%)	T (°C)	pH
1	30	13,24	20,67	56,12	19,1	4,14
	50	47,35	73,60	55,44	19,4	4,08
	65	19,58	30,42	55,36	20,0	4,11
	80	13,89	21,40	54,07	19,7	4,09
2	50	41,40	64,80	56,52	21,2	5,45
3	50	47,04	72,81	54,78	22,6	5,14
	65	13,42	20,85	55,37	18,4	5,29
	80	13,59	20,92	53,94	18,6	5,12
	100	14,43	22,43	55,61	18,5	5,09
4	30	20,16	31,37	55,61	18,2	4,54
	50	40,04	61,45	53,47	22,4	4,30

B.2 - Medição dos ângulos de contacto para diferentes concentrações

Tabela B.2- Estudo dos ângulos de contacto para diferentes concentrações, utilizando água (H₂O) como líquido de medição

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	Líquido: Água					
		θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
1	30	147,44	124,47	141,87	146,08	145,13	2,37
	50	152,58	152,85	151,18	153,87	152,62	0,96
	65	159,30	157,78	156,85	-	157,98	1,01
	80	159,57	157,75	158,59	-	158,64	0,74
2	50	155,50	135,53	138,02	137,18	136,91	1,03
3	50	141,36	140,00	125,45	139,04	140,13	0,95
	65	147,59	145,51	145,25	147,45	146,45	1,08
	80	146,36	145,71	149,24	-	147,10	1,53
	100	147,59	150,47	147,80	-	148,62	1,31
4	30	152,14	149,74	149,14	149,82	150,21	1,14
	50	153,77	137,89	153,02	151,48	152,76	0,95

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

Tabela B.3- Estudo dos ângulos de contacto para diferentes concentrações, utilizando a Etilenoglicol (EG) como líquido de medição

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	Líquido: Etilenoglicol					
		θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
1	30	136,05	135,50	137,89	135,35	136,20	1,01
	50	140,37	137,38	138,19	136,69	138,16	1,38
	65	138,52	138,58	139,12	139,02	138,81	0,26
	80	142,56	141,59	140,40	142,25	141,70	0,83

2	50	140,60	118,42	143,83	143,46	142,63	1,44
	50	123,01	121,10	77,81	115,80	119,97	3,05
3	65	117,65	131,38	111,46	123,03	117,38	4,73
	80	120,00	110,64	126,43	103,99	119,02	6,48
	100	126,63	133,90	136,74	138,31	136,77	1,83
4	30	135,62	136,80	139,68	142,99	138,77	2,85
	50	149,64	148,68	148,33	-	148,83	0,53

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

Tabela B.4- Estudo dos ângulos de contacto para diferentes concentrações, utilizando a Diiodometano (DIM) como líquido de medição

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	Líquido: Diiodometano					
		θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
1	30	139,38	133,15	137,93	134,41	137,24	2,09
	50	133,76	130,96	132,48	133,26	132,66	1,22
	65	135,71	137,97	138,38	-	137,35	1,17
	80	148,26	134,78	133,71	-	138,92	6,62
2	50	35,21	26,89	29,44	27,69	29,81	1,06
	50	49,52	27,53	31,17	37,78	32,16	3,31
3	65	24,66	26,89	28,88	-	26,81	1,72
	80	34,35	27,22	40,01	-	33,86	5,23
	100	27,00	44,23	27,44	42,82	32,42	7,36
4	30	134,02	140,15	142,09	142,18	141,47	0,94
	50	143,85	146,06	145,04	145,18	145,03	0,79

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

Tabela B.5- Valores da energia livre de superfície das amostras a diferentes concentrações, sem serem submetidas a lavagens

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	Medição 1			Medição 2			Medição 3			Medição 4			Média γ^{total} (mN·m ⁻¹)	σ
		γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}		
1	30	0,876	0,799	0,077	2,515	0,888	1,633	0,994	0,782	0,212	1,209	1,175	0,034	1,023	0,139
	50	1,243	1,224	0,019	1,617	1,571	0,046	1,384	1,372	0,012	1,392	1,366	0,026	1,409	0,134
	65	1,235	1,166	0,069	0,991	0,969	0,022	0,933	0,920	0,013	-	-	-	1,073	0,115
	80	0,370	0,367	0,002	1,249	1,171	0,078	1,416	1,304	0,112	-	-	-	1,012	0,459
2	50	54,436	36,529	17,907	51,805	40,704	11,101	50,409	36,830	13,579	50,879	37,356	13,523	51,882	1,558
	50	36,528	30,181	6,346	53,380	40,572	12,808	49,366	45,047	4,319	47,647	37,357	10,290	50,131	2,402
3	65	58,260	42,869	15,391	55,590	39,863	15,726	55,593	42,184	13,409	55,795	40,545	15,250	56,310	1,129
	80	52,454	38,842	13,612	56,683	42,948	13,735	49,678	35,792	14,886	-	-	-	52,938	2,880
	100	56,628	40,668	15,959	46,947	33,061	13,886	56,069	39,214	16,885	46,792	33,004	13,789	51,609	4,744
4	30	1,331	1,316	0,015	1,144	0,614	0,530	0,649	0,637	0,012	0,591	0,573	0,019	0,795	0,248
	50	0,436	0,425	0,011	0,396	0,328	0,068	0,431	0,364	0,067	0,420	0,364	0,056	0,421	0,015

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

Tabela B.6- Valores dos ângulos de contacto dos repelentes 1 e 2, para diferentes ciclos de lavagem

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	Nº de lavagens	Líquido: Água					$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
			θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)			
1	30	0	147,44	124,47	141,87	146,08	145,13	2,37	
		1	144,16	147,07	145,59	-	145,61	1,19	
		5	135,81	132,18	140,39	139,28	138,10	1,95	
		10	137,50	137,46	138,34	-	137,77	0,41	
	50	0	152,58	152,85	151,18	153,87	152,62	0,96	
		1	147,25	146,94	146,33	147,81	147,08	0,53	
		5	143,34	141,41	144,33	143,65	143,18	1,08	
		10	144,09	143,88	144,95	-	144,31	0,46	
	65	0	159,30	157,78	156,85	-	157,98	1,01	
		1	152,87	151,85	152,24	-	152,32	0,42	
		5	149,20	151,69	151,07	-	150,65	1,06	
		10	150,23	149,00	150,41	.	149,88	0,63	
	80	0	159,57	157,75	158,59	-	158,64	0,74	
		1	153,94	154,04	154,51	-	154,51	1,01	
		5	152,90	154,63	153,13	-	153,55	0,77	
		10	152,48	152,21	153,30	-	152,66	0,46	
	2	50	0	155,50	135,53	138,02	137,18	136,91	1,03
			1	46,18	39,93	68,14	-	51,42	12,10
			5	-	-	-	-	-	-
			10	-	-	-	-	-	-

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

Tabela B.7- Valores dos ângulos de contacto dos repelentes 3 e 4, para diferentes ciclos de lavagem

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	Nº de lavagens	Líquido: Água					$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
			θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)			
3	50	0	141,36	140,00	125,45	139,04	140,13	0,95	
		1	140,83	132,82	124,49	-	132,71	6,67	
		5	128,94	104,83	122,48	-	118,75	10,19	
		10	-	-	-	-	-	-	
	65	0	147,59	145,51	145,25	147,45	146,45	1,08	
		1	120,00	66,94	130,91	-	105,95	27,94	
		5	-	-	-	-	-	-	
		10	-	-	-	-	-	-	
	80	0	146,36	145,71	149,24	-	147,10	1,53	
		1	133,22	128,25	121,20	-	127,56	4,93	
		5	85,00	82,36	87,71	-	85,02	2,18	
		10	-	-	-	-	-	-	
	100	0	147,59	150,47	147,80	-	148,62	1,31	
		1	125,58	144,32	148,88	121,93	135,18	11,61	
		5	100,23	89,93	90,59	-	93,58	4,71	
		10	-	-	-	-	-	-	
4	30	0	152,14	149,74	149,14	149,82	150,21	1,14	
		1	143,70	143,86	147,05	145,58	145,05	1,37	
		5	145,12	146,01	143,55	-	144,89	1,02	
		10	141,49	139,69	141,21	-	140,80	0,79	
	50	0	153,77	137,89	153,02	151,48	152,76	0,95	
		1	147,52	144,29	148,87	146,62	147,69	1,68	
		5	146,75	143,93	147,31	-	146,00	1,48	
		10	143,65	143,66	145,39	-	144,23	0,82	

B.3- Taxas de expressão dos tecidos do novo lote

Tabela B.8- Valores das taxas de expressão para as diferentes concentrações dos repelentes

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	$m_{inicial}$ (g)	m_{final} (g)	Taxa de expressão (%)	T (°C)	pH
3	80	26,40	41,44	56,97	22,7	5,03
4	30	26,29	41,31	57,13	23,3	4,50

B.4- Medição dos ângulos de contacto para o novo lote

Tabela B.9- Estudo dos ângulos de contacto no novo lote, utilizando H₂O como líquido de medição

		Líquido: Água					
Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
3	80	134,45	136,55	136,83	134,56	135,60	1,10
4	30	152,81	152,45	151,88	151,44	152,15	0,53

Tabela B.10- Estudo dos ângulos de contacto no novo lote, utilizando EG como líquido de medição

		Líquido: Etilenoglicol					
Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
3	80	117,71	116,44	117,94	118,41	117,63	0,73
4	30	135,99	134,53	134,41	134,12	134,76	0,72

Tabela B.11- Estudo dos ângulos de contacto no novo lote, utilizando DIM como líquido de medição

		Líquido: Diiodometano					
Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
3	80	59,02	42,01	88,22	48,4	49,81	7,02
4	30	129,00	132,40	131,93	129,77	130,78	1,43

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

Tabela B.12- Estudo dos ângulos de contacto de forma a avaliar a solidez à lavagem, utilizando a H₂O como líquido de medição

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	Nº de lavagens	Líquido: Água				$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
			θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)		
3	80	0	134,45	136,55	136,83	134,56	135,60	1,10
		1	131,52	133,49	132,22	136,78	133,50	2,02
		5	133,59	131,21	131,45	130,87	131,78	1,07
		10	72,41	79,54	134,40	67,78	73,24	4,84
		15	-	-	-	-	-	-
		20	-	-	-	-	-	-
4	30	0	152,81	152,45	151,88	151,44	152,15	0,53
		1	150,61	147,88	147,20	147,97	148,42	1,30
		5	148,44	144,43	146,42	147,62	146,73	1,51
		10	146,03	143,52	143,13	145,93	144,65	1,34
		15	145,64	144,40	144,64	143,99	144,67	0,61
		20	142,10	141,69	141,14	141,84	141,69	0,35

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

Tabela B. 13- Valores da energia livre de superfície das amostras do novo lote, sem serem submetidas a lavagens

Repelente	Concentração (g·L ⁻¹)	Medição 1			Medição 2			Medição 3			Medição 4			Média	σ
		γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}		
		(mN·m ⁻¹)			(mN·m ⁻¹)			(mN·m ⁻¹)			(mN·m ⁻¹)			γ^{total} (mN·m ⁻¹)	
3	80	31,649	26,504	5,136	43,931	35,140	8,791	14,119	12,879	1,239	38,561	31,474	7,086	38,047	5,027
4	30	1,903	1,849	0,053	1,659	1,635	0,024	1,734	1,723	0,012	1,739	1,715	0,024	1,759	0,089

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

B.5- Medição dos ângulos de contacto para solução combinada

Tabela B. 14- Estudo dos ângulos de contacto para a solução combinada, utilizando H₂O como líquido de medição

Líquido: Água						
Amostra	θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{\text{médio}}$ (°)	σ (°)
C3	129,57	126,80	126,32	127,69	127,60	1,24
C4	137,57	138,12	137,54	136,35	137,40	0,65

Tabela B. 15- Estudo dos ângulos de contacto para a solução combinada, utilizando EG como líquido de medição

Líquido: Etilenoglicol						
Amostra	θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{\text{médio}}$ (°)	σ (°)
C3	121,39	118,01	119,15	119,45	119,50	1,22
C4	124,39	125,41	126,58	125,47	125,46	0,77

Tabela B. 16- Estudo dos ângulos de contacto para a solução combinada, utilizando DIM como líquido de medição

Líquido: Diiodometano						
Amostra	θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{\text{médio}}$ (°)	σ (°)
C3	76,76	82,84	84,88	81,96	81,64	2,99
C4	120,73	121,64	122,98	119,15	121,13	1,39

Tabela B.17- Estudo dos ângulos de contacto de forma a avaliar a solidez à lavagem, utilizando a H₂O como líquido

Amostra	Nº de lavagens	Líquido: Água					
		θ_1 (°)	θ_2 (°)	θ_3 (°)	θ_4 (°)	$\theta_{médio}$ (°)	σ (°)
C3	0	129,57	126,80	126,32	127,69	127,69	1,24
	1	125,61	125,05	125,27	-	125,31	0,17
	5	124,48	123,69	124,11	-	124,09	0,19
	10	116,03	115,54	114,31	114,78	115,17	0,66
	15	113,03	112,94	113,41	117,32	114,18	1,82
	20	98,68	106,56	104,47	-	103,24	-
C4	0	137,57	138,12	137,54	136,35	137,40	0,65
	1	127,19	126,37	127,62	125,96	126,79	0,65
	5	120,11	120,88	126,00	121,67	146,73	0,64
	10	117,99	118,63	120,19	118,38	118,80	0,84
	15	117,57	117,42	117,09	118,55	117,66	0,54
	20	108,00	111,26	113,09	116,36	113,57	2,11

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos

Tabela B.18- Valores da energia livre de superfície das soluções combinadas, sem serem submetidas a lavagens

	Medição 1			Medição 2			Medição 3			Medição 4			Média	σ
	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}	γ^{total}	γ^{d}	γ^{p}		
Repelente													(mN·m ⁻¹)	
	(mN·m ⁻¹)			(mN·m ⁻¹)			(mN·m ⁻¹)			(mN·m ⁻¹)				
3	18,862	17,013	1,649	15,055	14,414	0,640	13,890	13,411	0,479	16,031	15,121	0,909	16,649	1,615
4	3,102	3,060	0,041	2,924	2,885	0,039	2,681	2,611	0,071	3,291	3,256	0,036	3,000	0,225

Nota: Todos os valores escritos a vermelho não foram considerados para os cálculos.

B.6 - Resultados dos ensaios de respirabilidade e impermeabilidade para a otimização das características de impermeabilidade

Tabela B.19- Valores da resistência à transferência de vapor de água para o tecido padrão e para o tecido revestido, prensado a diferentes temperaturas.

Resistência à transferência de vapor de água, R_{et} ($m^2 \cdot Pa \cdot W^{-1}$)					
Amostra	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média	σ
Padrão	5,26	5,09	4,95	5,10	0,13
P15	9,68	9,55	10,19	9,81	0,28
P30	8,41	8,41	8,52	8,45	0,05
P60	9,54	9,85	9,67	9,72	0,09
P90	10,86	10,33	10,20	10,46	0,29

Tabela B.20- Valores do ensaio da coluna de água para o tecido revestido e prensado a diferentes temperaturas.

Pressão Hidrostática / cm H ₂ O					
Amostra	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média	σ
P15	15,5	19,5	15,0	16,7	2,01
P30	18,5	12,5	13,0	14,7	2,72
P60	23,5	20,5	21,0	21,6	1,31
P90	14,5	13,0	12,5	13,3	0,85

B.7 - Resultados dos ensaios de respirabilidade, impermeabilidade e perfuração e rasgo, para a otimização da solução combinada

Tabela B.21- Valores da resistência à transferência de vapor de água para as soluções combinadas

Resistência à transferência de vapor de água, R_{et} ($m^2 \cdot Pa \cdot W^{-1}$)					
Amostra	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média	σ
Padrão	5,26	5,09	4,95	5,10	0,13
C3	10,59	10,37	10,17	10,38	0,17
C4	9,40	8,98	9,12	9,17	0,17

Tabela B.22- Valores do ensaio da coluna de água para as soluções combinadas

Pressão Hidrostática / cm H ₂ O					
Amostra	Medição 1	Medição 2	Medição 3	Média	σ
C3	17,5	15,0	15,5	16,0	1,08
C4	15,5	17,0	16,5	16,3	0,62