

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de Tratamento de Superfície
Nanotecnológico para Promoção da Facilidade de
Limpeza em Têxteis***

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Ana Rute da Silva Sampaio



CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Dr. Fernando Pereira

Orientador na empresa: Dr. José Santos

Julho de 2009

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador empresarial, Dr. José Santos, por todo o apoio, orientação, crítica, disponibilidade e incentivo permanentes no decorrer do projecto e durante a escrita da tese.

Ao meu orientador académico, Dr. Fernando Pereira, pela disponibilidade e apoio demonstrados, e pela análise crítica aos pontos importantes do projecto.

Ao Sr. Manuel, responsável pela unidade tecnológica de tinturaria, estamparia e acabamentos do CITEVE, por toda a disponibilidade e amabilidade no apoio à utilização de alguns equipamentos do CITEVE.

A todos os meus colegas destes meses de estágio no CeNTI, em particular aos restantes estagiários que me apoiaram em diversas áreas do meu projecto e proporcionaram momentos de descontração.

Por fim, agradeço à minha família, em particular ao meu avô, amigos e colegas que de alguma forma contribuíram para que a realização deste trabalho fosse possível.

Manifesto o meu agradecimento a todos os que contribuíram de forma mais ou menos directa para o desenvolvimento deste projecto.

Resumo

Este trabalho dá continuidade ao projecto “*Desenvolvimento de formulações para acabamentos têxteis inovadores*”, no qual foram desenvolvidas duas formulações que permitem conferir um acabamento com propriedades hidro e oleofóbicas. Assim, a presente tese teve como principais objectivos melhorar e otimizar essas formulações, introduzindo novos componentes de modo a melhorar o seu desempenho, e otimizando as quantidades dos vários componentes, de forma a conseguir-se otimizar o desempenho em função do custo.

O desempenho do acabamento foi avaliado através de testes de caracterização do substrato tratado: testes de repelência (à água e ao óleo), medição de ângulos de contacto, medição do grau de branco e testes de solidez à lavagem (das manchas e do acabamento).

A Formulação 1 tem por base uma dispersão comercial de nanopartículas de sílica numa resina, um reticulante e um fluorocarboneto; para esta formulação pretendeu-se, numa primeira fase, introduzir um amaciador e um branqueador óptico e, numa segunda fase, otimizar as quantidades de dispersão e de fluorocarboneto para se conseguir um bom desempenho a um menor custo. Do estudo da introdução do amaciador resultou uma solução amaciadora formulada com os amaciadores Sap e Sip, que permite conjugar bons resultados de hidro e oleofobicidade. A introdução do branqueador óptico prejudica o desempenho mas, quando utilizado na concentração inferior recomendada, consegue-se conciliar o desempenho com a brancura pretendida. A optimização da formulação foi feita por análise DOE; nessa análise, verificou-se que a dispersão comercial de nanopartículas tem uma influência negativa na hidro e oleofobicidade, e que o fluorocarboneto é importante para manter um bom desempenho do substrato. Num estudo final, concluiu-se que a dispersão de nanopartículas numa resina mostra incompatibilidade com a solução amaciadora usada.

A Formulação 2 tem por base uma dispersão aquosa de nanopartículas de sílica, um reticulante e um fluorocarboneto; para esta formulação pretendeu-se introduzir um branqueador óptico e otimizar o desempenho da formulação, através da variação da concentração dos principais componentes e da natureza das nanopartículas. A introdução do branqueador óptico prejudica o desempenho em vários aspectos, por isso, no sentido de compensar esses aspectos, procedeu-se ao aumento das concentrações de reticulante e de fluorocarboneto, mantendo a proporção entre eles. Deste estudo concluiu-se que aumentar os dois componentes é relevante para melhorar a hidro e a oleofobicidade. Variou-se, também, a concentração das nanopartículas e concluiu-se que, em geral, a influência das nanopartículas é positiva e, por isso, um aumento de 50%-100% deve ser efectuado. Do estudo da natureza das nanopartículas, verificou-se que as nanopartículas modificadas melhoram a repelência à água e ao óleo.

Após o estudo das formulações-base do projecto, procedeu-se ao estudo de formulações híbridas, resultantes da combinação das formulações 1 e 2. Deste estudo concluiu-se que a inclusão de nanopartículas de sílica em pó na Formulação 1 é uma opção viável e a ser posta em prática no futuro e, que não compensa substituir o amaciador da Formulação 2 pela solução amaciadora Sap:Sip.

Para finalizar, comparou-se as melhores formulações obtidas nos estudos finais de cada formulação; não há um consenso que permita optar por uma formulação, pelo que o ideal seria conjugar estas formulações de forma a conseguir-se um melhor desempenho e a tornar viável a produção e a aplicação da formulação resultante à escala industrial.

Palavras-chave: hidrofobicidade, oleofobicidade, facilidade de limpeza, Efeito lótus

Abstract

The present project is a continuation of the project “*Development of formulations for innovatory textiles finishes*”, where formulations for treating textile substrates were developed to obtain water and oil repellent properties. Thus, the main objectives of this project are the improvement and optimization of the solutions created previously, by introduction of other components and optimization of their quantities to obtain a high-quality performance at low cost.

The prepared substrates were then evaluated by the following characterization tests: repellency tests (water and oil), contact angles, whiteness and washing fastness.

The Formulation 1 is based in a commercial dispersion of nanoparticles in a carrier matrix, a fluorocarbon and a resin. On a first stage, the objectives for this formulation were the introduction a textile softener and a whitening agent. On a second stage, the objective comprised the optimization of the quantities of the expensive components (commercial dispersion of nanoparticles and fluorocarbon). In the study of textile softeners, a softener solution was prepared with the softeners Sap and Sip that allows achieving a high water and oil repellency. The introduction of a whitening agent reduces the performance but when used at the lower recommended concentration it was possible to achieve the desired performance with the pretended whiteness. In the optimization by DOE analysis, it was found that the nanoparticles’ dispersion has a negative influence in terms of water and oil repellency and the fluorocarbon is important to maintain the high performance. In a final study, it was concluded that the nanoparticles’ dispersion in a resin shows incompatibility with the softener used.

Formulation 2 is based on an aqueous dispersion of silica nanoparticles, a fluorocarbon and a resin. For this formulation, it was intended to introduce an optical brightener and to optimize the performance of the formulation by varying the concentration of the main components and the nature of the nanoparticles. The introduction of a whitening agent affects the treatment performance in various aspects. To balance these issues, the concentrations of resin and fluorocarbon were increased, keeping the ratio between them. In this study, it was concluded that increasing the two components is important to improve the water and oil repellency. Studying the variation of the concentration of nanoparticles, it was concluded that, in general, their influence is positive and, therefore, an increase of 50% -100% should be made. In the study of the nature of the nanoparticles, it was observed that the use of the modified nanoparticles improvements the performance.

After the study of the base formulations of the project, the study of hybrid formulations was proceeded, which resulted from the combination of formulations 1 and 2. This study showed that the inclusion of powder nanoparticles of silica in Formulation 1 is a viable option and should be implemented in the

future. It was also concluded that it does not worth to replace the softener of Formulation 2 by the solution of softeners Sap: Sip.

Finally, the best formulations obtained throughout the project were compared. It was found that there is not a consensus that allows to choose a formulation, being probably the best option a combination of these formulations. This is necessary in order to get a better performance and to meet the required parameters to be applied at an industrial scale.

Keywords: water-repellent, oil-repellent, easy-clean, lotus effect

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	vi
Glossário.....	viii
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2 Contributos do Trabalho	2
1.3 Organização da Tese.....	2
2 Estado da Arte.....	4
2.1 Efeito Lótus	4
2.2 Repelência à água e ao óleo	5
2.3 Produtos <i>easy-clean</i>	6
2.4 Inovações do projecto	6
3 Materiais e Métodos	10
3.1 Preparação e Aplicação de formulações	10
3.1.1 Preparação de provetes para receber acabamento	10
3.1.2 Preparação de formulações	11
3.1.3 Impregnação e consolidação do acabamento	14
3.2 Caracterização e análise do substrato.....	15
3.2.1 Determinação do Grau de Branco	15
3.2.2 Teste de Repelência à Água (TRA)	15
3.2.3 Teste de Repelência ao Óleo (TRO).....	15
3.2.4 Medição de Ângulos de Contacto.....	16
3.2.5 Teste de solidez das manchas à lavagem.....	16
3.2.6 Teste de solidez do acabamento à lavagem	17

4	Resultados e Discussão.....	18
4.1	Formulação 1.....	18
4.1.1	Aspectos gerais	18
4.1.2	Introdução do amaciador	19
4.1.3	Introdução do branqueador óptico	23
4.1.4	Optimização da formulação	25
4.2	Formulação 2.....	30
4.2.1	Aspectos gerais	30
4.2.2	Introdução do branqueador óptico	31
4.2.3	Estudo da concentração dos principais componentes	32
4.2.4	Estudo da natureza das nanopartículas de sílica	37
4.3	Formulações híbridas	38
4.3.1	Aspectos gerais	39
4.3.2	Estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1.....	39
4.3.3	Estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2.....	41
4.4	Comparação das melhores formulações.....	42
5	Conclusões.....	46
6	Avaliação do trabalho realizado.....	48
6.1	Objectivos Realizados.....	48
6.2	Limitações e Trabalho Futuro.....	49
6.3	Apreciação final	49
Anexo A	Identificação das séries de ensaio.....	51
Anexo B	Teste de solidez das manchas à lavagem	54
Anexo C	Caracterização do substrato: imagens complementares	76
Anexo D	Análise DOE: resultados complementares	80

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Folha da planta lótus e imagem SEM da sua superfície.	5
Figura 2.2 – Mecanismo representativo do Efeito lótus.	5
Figura 3.1 – Disposição das gotas de água.	15
Figura 4.1 – Comparação dos resultados obtidos na medição de ângulos de contacto com água, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1.....	20
Figura 4.2 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a oleofobicidade, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1.....	20
Figura 4.3 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1.	21
Figura 4.4 – Comparação dos resultados obtidos na medição de ângulos de contacto com água, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1.	22
Figura 4.5 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a oleofobicidade, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1.....	22
Figura 4.6 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1.....	23
Figura 4.7 – Comparação dos resultados obtidos nos testes de avaliação da hidrofobicidade, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1.....	24
Figura 4.8 – Comparação dos resultados obtidos nos testes de avaliação da oleofobicidade, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1.....	24
Figura 4.9 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1.....	25
Figura 4.10 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1.....	28
Figura 4.11 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1.....	29
Figura 4.12 – Comparação dos resultados obtidos na medição de grau de branco, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1.	29

Figura 4.13 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 2.....	31
Figura 4.14 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 2.....	32
Figura 4.15 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 2.....	32
Figura 4.16 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a hidrofobicidade, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.....	33
Figura 4.17 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a oleofobicidade, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.....	34
Figura 4.18 – Comparação dos resultados obtidos na medição de grau de branco, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.	34
Figura 4.19 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a hidrofobicidade, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2.....	35
Figura 4.20 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a oleofobicidade, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2.....	36
Figura 4.21 – Comparação dos resultados obtidos na medição de grau de branco, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2.	36
Figura 4.22 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.	37
Figura 4.23 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.	37
Figura 4.24 – Comparação dos resultados obtidos na medição de grau de branco, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.....	38
Figura 4.25 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).	39
Figura 4.26 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).	40
Figura 4.27 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).	40

Figura 4.28 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2).....	41
Figura 4.29 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2).....	41
Figura 4.30 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2).....	42

Anexos

Figura B.1 – Identificação das nódoas e da sua localização em provetes sem tratamento.....	57
Figura C.1 – Aspecto das gotas de água no início do TRA.....	79
Figura C.2 – Aspecto das gotas de óleo no TRO.....	79
Figura C.3 – Gotas sobre um provete tratado com a Formulação 1.....	80
Figura C.4 – Gotas sobre um provete tratado com a Formulação 2.....	80
Figura C.5 – Provette tratado com a Formulação 1, sem dispersão de nanopartículas.....	81
Figura C.6 – Provette tratado com a Formulação 2, sem aumento nem redução dos principais componentes.....	81
Figura C.7 – Provette tratado com a Formulação 2, com um aumento de 200% de reticulante e fluorocarboneto.....	82
Figura C.8 – Provette tratado com a Formulação 2, com um aumento de 150% de reticulante e fluorocarboneto e 100% de nanopartículas de sílica.....	82
Figura D.1 – Gráfico de otimização para a resposta 1 da análise DOE.....	83
Figura D.2 – Gráfico de otimização para a resposta 2 da análise DOE.....	84
Figura D.3 – Gráfico de otimização para a resposta 3 da análise DOE.....	85
Figura D.4 – Gráfico de otimização para a resposta 4 da análise DOE.....	86
Figura D.5 – Gráfico de otimização para a resposta 5 da análise DOE.....	87
Figura D.6 – Gráfico de otimização para a resposta 6 da análise DOE.....	88
Figura D.7 – Gráfico de otimização para a resposta 7 da análise DOE.....	89

Índice de Tabelas

Tabela 4.1 – Tabela de análise DOE para a Formulação 1.	26
Tabela 4.2 – Restrições de otimização na análise DOE da Formulação 1.	27
Tabela 4.3 – Soluções encontradas na otimização por análise DOE para a Formulação 1.	28
Tabela 4.4 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, na comparação das melhores formulações.	43
Tabela 4.5 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, na comparação das melhores formulações.	44

Anexos

Tabela A.1 – Identificação das séries de ensaios para a Formulação 1	51
Tabela A.2 – Identificação das séries dos ensaios do DOE para a Formulação 1	53
Tabela A.3 – Identificação das séries de ensaios para a Formulação 2	55
Tabela A.4 – Identificação das séries correspondentes às Formulações híbridas	56
Tabela B.1 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1	58
Tabela B.2 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1	59
Tabela B.3 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1	61
Tabela B.4 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1	62
Tabela B.5 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1	64
Tabela B.6 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1	65

Tabela B.7 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1	66
Tabela B.8 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1	70
Tabela B.9 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.....	71
Tabela B.10 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.....	69
Tabela B.11 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2	70
Tabela B.12 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2	71
Tabela B.13 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.....	73
Tabela B.14 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.....	73
Tabela B.15 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).	74
Tabela B.16 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1)	75
Tabela B.17 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2)	76
Tabela B.18 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2)	76
Tabela B.19 – Escala das manchas antes da lavagem	77
Tabela B.20 – Escala das manchas depois da lavagem	78

Glossário

TRA: Teste de Repelência à Água

TRO: Teste de Repelência ao Óleo

TGA: Análise Termogravimétrica

SEM: *Scanning Electron microscope* (microscopia electrónica de varrimento)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

A evolução dos têxteis tem acompanhado a evolução do Homem ao longo da sua existência. Ao longo dos tempos, verificou-se uma evolução na moda, nos materiais, nos equipamentos, nas técnicas e, em particular, na função que os têxteis assumiam em cada momento da História. Primordialmente, a principal função dos produtos têxteis era a protecção perante as condições climáticas, sendo que depois evoluiu para o conforto anatómico. O objectivo dos têxteis era proporcionar às pessoas melhor qualidade de vida no aspecto do conforto. Mais recentemente, num passado próximo, quando a moda se apoderou do intelecto social, as propriedades estéticas e decorativas adquiriam um papel fundamental no fabrico dos têxteis. Actualmente, há uma sede de inovação e existem factores que podem influenciar decisivamente a reestruturação da actividade da inovação na Indústria Têxtil, em particular as novas tecnologias aplicadas ao fabrico e ao acabamento dos têxteis, de modo a atribuírem-lhes uma funcionalidade.

O progresso da inovação, no que diz respeito à funcionalização, é um imperativo quando se pretende a concepção e desenvolvimento de materiais têxteis inovadores. As novas funcionalidades devem ser promovidas sem comprometer o aspecto, o toque e o conforto dos têxteis. Não existe uma definição consensual de têxteis funcionalizados, por isso os substratos têxteis funcionais podem ser definidos como substratos que, além das suas características estéticas e decorativas, se caracterizam pelo seu desempenho funcional face aos vários estímulos externos que podem condicionar o seu ciclo de vida. A funcionalização de materiais têxteis adquire, então, uma enorme importância e é essencial para o sucesso da Indústria Têxtil. [1]

Porém, a funcionalização dos materiais têxteis é comumente realizada por métodos convencionais, que não apresentam resultados permanentes, sendo que os têxteis perderão as funções desejadas ao longo das lavagens. Neste ponto, a nanotecnologia torna-se um verdadeiro potencial comercial na indústria têxtil. Uma das características que a nanotecnologia permite é a elevada durabilidade dos tecidos, característica que é fulcral para o sucesso da inovação na área dos têxteis funcionalizados. A durabilidade é possível pois as nanopartículas apresentam uma grande proporção de área superficial/volume e uma elevada energia superficial, o que permite uma melhor afinidade de tecidos e a consequente durabilidade da função. Por este motivo, o interesse do uso da nanotecnologia na indústria têxtil está em crescimento. [2]

A inovação ajuda as empresas a diferenciar os seus produtos e, dessa forma, a manter e a consolidar vantagens competitivas. Por outro lado, no design de novos produtos é fundamental explorar o que aparece de novo na ciência e tecnologia (*technology push*), tendo em conta a necessidade de se obter produtos com viabilidade comercial (*market pull*).

Neste contexto, este projecto encontra-se direccionado para o desenvolvimento e implementação de um tratamento de superfície tecnológico aplicado a substratos têxteis de algodão, que permita que esses substratos apresentem a funcionalidade de facilidade de limpeza.

O presente projecto dá continuidade ao projecto “Desenvolvimento de formulações para acabamentos têxteis inovadores”, no qual foram desenvolvidas duas formulações que conferem a tecnologia *easy-clean* a substratos de algodão. Deste modo, este projecto tem como principais objectivos introduzir nessas formulações alguns componentes que permitem melhorar o acabamento, assim como otimizar as quantidades dos vários componentes, de forma a conseguir-se um melhor desempenho a um menor custo.

1.2 Contributos do Trabalho

Na área da inovação têxtil existem vários esforços na procura de acabamentos com a funcionalidade facilidade de limpeza, porém, os produtos desenvolvidos e existentes no mercado são demasiado caros e a eficiência não é a mais desejável. Por outro lado, esses produtos são desenvolvidos por empresas internacionais, o que aumenta a dependência do mercado nacional face ao mercado internacional. Neste sentido, o presente projecto pretendeu dar resposta a essa questão, desenvolvendo uma formulação com uma eficiência satisfatória e com elevado potencial para ser introduzida no mercado nacional, dado que não existe este tipo de tecnologia em Portugal.

1.3 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em seis capítulos principais:

Capítulo 1 - Introdução

No capítulo 1 faz-se uma breve apresentação e contextualização do projecto desenvolvido, e enuncia-se os contributos do trabalho.

Capítulo 2 – Estado da Arte

O estado da arte é dedicado à exposição de produtos e tecnologias já existentes na área de interesse do presente projecto; é feita uma análise crítica dos pontos inovadores no projecto, onde é demonstrada qual a vantagem do produto desenvolvido no mercado nacional e internacional e quais as possibilidades do produto ser patenteado.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os diferentes métodos utilizados para caracterizar o substrato tratado e avaliar o desempenho do acabamento; é feita uma descrição do princípio do método e do procedimento experimental associado à técnica. São, também, descritas as matérias-primas utilizadas e a preparação das formulações.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

No capítulo 4 são expostos os resultados de maior interesse para se atingir os objectivos a que o presente projecto se propõe. Este capítulo está organizado de forma a que, para cada estudo de relevo realizado, se encontrem os resultados associados e uma discussão crítica desses mesmos resultados.

Capítulo 5 – Conclusões

O capítulo 5 é um resumo das principais conclusões do projecto.

Capítulo 6 – Avaliação do trabalho realizado

No capítulo 6 encerra-se o projecto com uma avaliação do trabalho desenvolvido, no qual se enuncia os objectivos atingidos e se expõe considerações do trabalho realizado e do possível trabalho futuro.

2 Estado da Arte

Neste capítulo são expostos alguns conceitos que servem de base ao projecto e que elucidam o princípio das formulações que se pretendem melhorar.

É, também, feita uma análise das tecnologias e produtos já existentes, de forma a demonstrar qual a importância do produto desenvolvido no mercado nacional e internacional.

2.1 Efeito Lótus

Ao longo de milhares de anos de evolução, a natureza desenvolveu superfícies com estruturas à escala *micro* e *nano*, que permitem repelir a sujidade e assim ter a capacidade de auto-limpeza. O exemplo mais elucidativo é a planta de lótus, conhecida por se manter sempre limpa mesmo quando nasce em zonas pantanosas.

Em 1975, o pesquisador Wilhelm Barthlott, na altura da Universidade de Heidelberg, elucidou este fenómeno mas, apenas em 1997, criou o nome comercial Lotus-Effect® para os produtos patenteados baseados em estruturas *nano* e *micro* superhidrofóbicas. [2]

A planta de Lótus é uma espécie natural das zonas pantanosas da Ásia, e é honrada como um símbolo da pureza, pois a planta mantém sempre um aspecto limpo mesmo quando emerge dos pântanos. As propriedades de auto-limpeza e super repelência à água da planta de Lótus resultam da combinação das estruturas superficiais físicas que conferem rugosidade e das características hidrofóbicas da superfície (ver Figura 2.1). Sobre as rugosidades existem pequenos cristais de cera com diâmetro inferior a 1 nm que, devido às suas propriedades hidrofóbicas, repelem a água e previnem que a superfície da folha molhe. Assim, devido à combinação das características físicas e químicas da superfície, quando gotas de água caem sobre a folha da planta, as microrrugosidades diminuem a área de contacto e as gotas rolam pela superfície sem molhar a planta. Além disso, as gotas arrastam consigo pequenas partículas de sujidade que a planta possa ter, o que permite que a planta de Lótus seja considerada auto-lavável. Na Figura 2.2 está representado este fenómeno. [2][3]

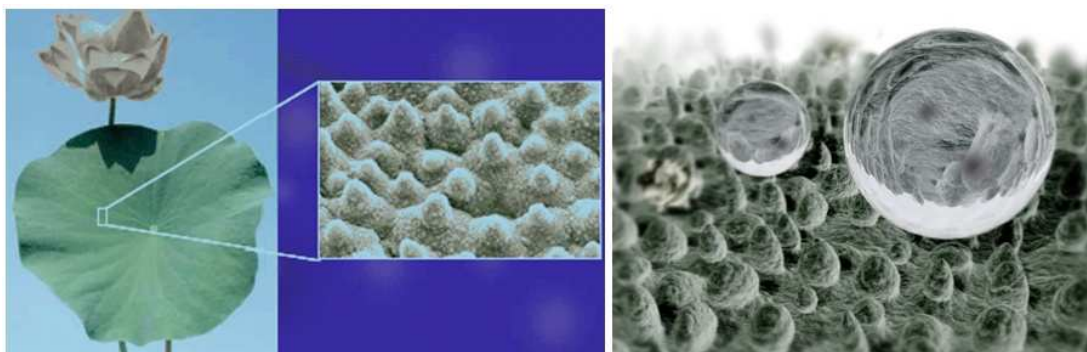


Figura 2.1 – Folha da planta lótus e imagem SEM da sua superfície. [5][6]

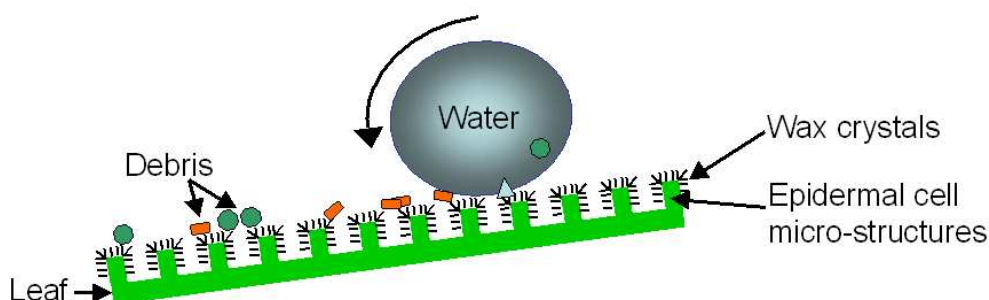


Figura 2.2 – Mecanismo representativo do Efeito lótus. [4]

O Efeito lótus é, então, um fenómeno inspirador para aplicação desta combinação de propriedades a variados substratos, mas em particular a um substrato têxtil, que é ponto de estudo do presente projecto.

2.2 Repelência à água e ao óleo

Se a tensão superficial crítica de um substrato sólido for maior ou igual à tensão superficial de um líquido, o líquido espalha-se e molha o substrato; se, ao contrário, a tensão superficial do sólido for inferior, o líquido é repellido. Este é o fundamento da *Repelência*.

No caso particular do algodão, o substrato em estudo, quando se depositam gotas de água sobre o tecido, a tensão superficial da água é 72×10^{-5} N/cm e a tensão superficial crítica do algodão é 200×10^{-5} N/cm, logo a água molha o tecido. Contudo, quando o substrato de algodão é tratado com um fluorocarboneto, é formado um filme fino de revestimento em torno da fibra, e a tensão superficial diminui; assim, a tensão torna-se inferior à tensão superficial da água e o substrato adquire a propriedade de repelência à água. [5]

Assim, devido às suas características químicas, que permitem a diminuição da tensão superficial crítica do substrato, um fluorocarboneto é um componente fundamental na formulação de um acabamento têxtil com propriedades de repelência.

2.3 Produtos *easy-clean*

Existem já várias formulações com fluorocarboneto na sua composição que são conhecidas por conferir repelência tanto a água como a óleo quando aplicado a um substrato têxtil. Contudo, essas formulações não são suficientes para garantir que o substrato tratado apresente amplitudes de ângulos de contacto superior a 150°, isto é, apresente superhidrofobicidade ou superoleofobicidade, características essenciais para se conseguir a funcionalidade *easy-clean*. Para se atingir esse objectivo, é, então, necessário formular um acabamento que recrie uma estrutura superficial semelhante à da folha da planta de Lótus. [3]

No mercado mundial existem várias empresas que se dedicam à inovação na indústria têxtil através da nanotecnologia e aplicam os conhecimentos desenvolvidos em substratos têxteis.

A *Nanotex* é um exemplo de uma dessas empresas; a *Nanotex* compromete-se a usar a tecnologia *nano* para transformar a estrutura molecular das fibras e criar tecidos com um desempenho e conforto inultrapassáveis. Através dessa modificação a nível molecular, a empresa desenvolveu um tecido que, entre outras características, permite que as nódoas sejam facilmente removidas. [7]

Outra empresa que inova na área dos têxteis é a *Schoeller*, empresa que comercializa um acabamento nanotexturizado sob a marca *NanoSphere*®. A tecnologia de acabamento *NanoSphere*® tem por base o princípio de auto-limpeza e pretende imitar a natureza, em particular a planta de Lótus. [8]

2.4 Inovações do projecto

Tem havido vários esforços na área da investigação para se produzir tais estruturas superficiais, semelhantes à da planta de lótus, como se pode ver nas patentes apresentadas a seguir. Nestas patentes são descritos meios de usar partículas para construir estruturas rugosas em superfícies lisas, assim como composições que conferem repelência à água e ao óleo.

A patente US Patent Application 20050186873, "*Treated textile substrate and method for making a textile substrate*", revela composições e métodos para tratar substratos têxteis de forma a conferir-lhes propriedades de repelência a líquidos. Além dessas propriedades, a invenção pretende também conferir propriedades de facilidade de limpeza a substratos têxteis, resistentes à lavagem e à abrasão. O elemento principal da invenção descrita na patente é o método de criar as superfícies rugosas num substrato têxtil que imitam a folha de Lótus. Na patente é descrito um método mecânico para tornar rugosas as fibras superficiais do substrato, e também algumas composições que, aliadas à rugosidade criada por técnicas mecânicas, permitem ao substrato ter propriedades de repelência. As composições possíveis incluem um fluorocarboneto, componente conhecido por ter um efeito repelente quando aplicado a um substrato. A patente defende, também, a utilização de materiais a uma escala *micro* ou *nano* em conjunto com um fluorocarboneto, entre os quais estão os silicatos, a sílica, o carbono e a grafite. Tais partículas podem, também, ser modificadas para serem utilizadas. [3]

A patente US Patent Application 20060008618, "*Hydrophobic surfaces with nanoparticles*", relata um processo de síntese de nanopartículas assim como um processo para a deposição dessas nanopartículas. Os métodos de deposição enunciados na patente são vários, entre os quais estão os seguintes: *spraying* das nanopartículas sobre a superfície, precipitação de uma solução para o substrato, compressão das nanopartículas sobre o substrato, entre outros. Estes métodos podem ser aplicados a substratos inorgânicos, como cerâmicas e metais, e a substratos orgânicos, como substratos poliméricos e têxteis. [9]

A patente US Patent Application 20060085921, "*Method of preparing fabrics having lotus leaf effect and fabrics having lotus leaf effect*", descreve um método para preparar tecidos com características semelhantes à folha da planta de Lótus. Esse método consiste em aplicar, depois de um passo de tingimento e de um passo de secagem, um tratamento superficial no tecido que inclui modificação da superfície do substrato e tratamento com um reagente hidrofóbico. A modificação da superfície consiste em tornar a superfície do tecido rugosa para aumentar a área de contacto entre os reagentes que contêm grupos hidrofóbicos e o substrato, de forma a que esses grupos tenham uma ligação mais abrangente ao tecido. Os exemplos da modificação superficial incluem um tratamento de plasma, um tratamento *corona*, um tratamento de gravura químico ou um tratamento adesivo. [10]

A patente US Patent Application 20060128239, "*Production of self-cleaning surfaces on textile coatings*", descreve um processo para produzir superfícies de auto-limpeza em substratos têxteis, pelos passos seguintes do processo:

- i) Aplicação de partículas nanoestruturadas hidrofóbicas a uma superfície de transferência (meio de transferência);

- ii) Aplicação de um revestimento e de uma amostra de tecido àquelas superfícies do meio de transferência na qual as partículas nanoestruturadas hidrofóbicas foram aplicadas no passo i) do processo;
- iii) Tratamento por calor do composto que resulta de passos i) e ii) do processo;
- iv) Remoção do meio de transferência. [11]

A patente US Patent Application 20030051294, *“Water- and oil-repellent treatment of textile”*, apresenta um tratamento que confere repelência à água e ao óleo. A excelente repelência à água e ao óleo é aplicada a um tecido através dos seguintes passos:

- i) Preparação de um tratamento líquido que tem na sua composição um agente repelente a água e a óleo;
- ii) Ajuste do pH do tratamento para um pH máximo de 7;
- iii) Aplicação do tratamento líquido a um tecido;
- iv) Tratamento do tecido com vapor;
- v) Lavagem do tecido com água e desidratação do mesmo.

O agente repelente a água e a óleo compreende pelo menos um composto que contém flúor, e contém um emulsionante e/ou um sal. [12]

A patente US Patent Application 20070131892, *“Stain repellant and release fabric conditioner”*, refere-se à preparação de um tecido repelente e com facilidade de remoção de nódoas que compreende a utilização de um composto de flúor e/ou um siloxano com características de repelência, e de um composto de flúor e/ou um siloxano que permite a remoção de nódoas. É objecto da invenção descrita na patente dar a conhecer novas composições e métodos que fornecem a um substrato as seguintes propriedades em simultâneo: repelência à água, repelência ao óleo, resistência a nódoas, facilidade de remoção de nódoas. As composições que permitem atingir este objectivo compreendem agentes com flúor que diminuem a energia superficial do tecido e ajudam no desgaste das nódoas para que estas sejam facilmente removidas. [13]

Em suma, nas patentes são descritos processos que conferem rugosidade ao substrato e composições que o tornam repelente à água e ao óleo; nalguns casos, esta conjugação resulta na facilidade de remoção de nódoas, que é um dos principais objectivos a que o presente projecto se propõe. No entanto, não é descrito nenhum método que permita que a aplicação de um único acabamento a um

substrato têxtil permita a conjugação das propriedades pretendidas; este é um ponto fundamental das formulações desenvolvidas.

As formulações desenvolvidas têm na sua composição dois componentes que conjugam as duas principais características descritas em invenções anteriores: nanopartículas de sílica, que recriam as microrrugosidades para minimizar a área de contacto, e um fluorocarboneto, composto conhecido por conferir propriedades de repelência a líquidos.

Outro ponto a salientar nas formulações desenvolvidas é a presença de um reticulante na sua composição; este componente promove a ligação entre os restantes componentes e o próprio substrato, garantindo uma boa solidez do acabamento à lavagem. Este ponto não é inovador no processo, mas é incluído pois a solidez do acabamento é fundamental para o sucesso das formulações.

O ponto verdadeiramente inovador do presente projecto é a utilização de uma solução amaciadora formulada com dois amaciadores: um com características hidrofóbicas e outro com características oleofóbicas. A conjugação desses dois amaciadores permite, em conjunto com os restantes componentes das formulações desenvolvidas, a obtenção de um acabamento com um bom desempenho a todos os níveis, em particular, hidrofobicidade, oleofobicidade e facilidade de limpeza. Outro ponto positivo desta solução amaciadora é a maciez e a flexibilidade conferidas ao tecido tratado. Como o reticulante torna o substrato rígido, o amaciador é importante para compensar esse aspecto negativo; desta forma, é possível aumentar a quantidade de reticulante sem comprometer as propriedades mecânicas do tecido e, assim, a solidez do acabamento é maior.

Como conclusão, o facto das formulações desenvolvidas resultarem num acabamento têxtil que conjuga todas as propriedades pretendidas torna-as potenciais produtos para serem lançados no mercado nacional, uma vez que não existe nenhum produto com a mesma natureza a ser produzido e comercializado em Portugal.

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparação e Aplicação de formulações

3.1.1 Preparação de provetes para receber acabamento

A preparação dos provetes para receber acabamento é necessária para garantir que todos os provetes se encontrem nas mesmas condições. Foram cortados provetes com as dimensões 4cmx8cm de um tecido 100% algodão com textura diferenciada. Para cada série seguiu-se o procedimento descrito de seguida.

Procedeu-se à lavagem dos provetes num dispositivo mecânico, *Mathis Labomat BFA* da *Werner Mathis AG*, existente na unidade tecnológica de tinturaria, estamparia e acabamentos do CITEVE.

O processo de lavagem é diferente para as formulações preparadas:

- Para a Formulação 1, seguiu-se o procedimento recomendado pela AATCC; a solução de lavagem foi preparada dissolvendo-se 4 g do detergente de referência em 1 L de água, e colocou-se 200 mL desta solução em cada copo do dispositivo (em cada copo foram colocados 2 provetes). O detergente de referência AATCC usado caracteriza-se por ser biodegradável e por ter um baixo poder de formação de espuma;
- Para a Formulação 2 e para as formulações híbridas, a solução de lavagem foi preparada, dissolvendo-se 4 g do detergente de referência e 1 g de perborato de sódio em 1 L de água, e colocou-se 200 mL desta solução em cada copo do dispositivo (em cada copo foram colocados 2 provetes); o detergente usado não possui branqueador óptico e é recomendado pela norma EN ISO 105-C06 199. Foram, também, colocadas 10 esferas de aço em cada copo de forma a simular a abrasão durante a lavagem.

Efectuou-se, então, a lavagem a 40°C durante 30 minutos. Após esta lavagem, os provetes foram enxaguados em dois banhos de água destilada a 40°C durante 1 minuto e, de seguida, foram submetidos a um terceiro banho com uma solução de ácido acético (2 mL de ácido acético em 1 L de água destilada) durante 5 minutos. Para finalizar a preparação, os provetes foram colocados na estufa a 60°C até secarem e, depois de secos, foram colocados no exsiccador até arrefecerem.

3.1.2 Preparação de formulações

Ao longo do projecto foram preparadas diversas formulações com diferentes componentes e com diferentes percentagens mássicas de cada componente. Dado que seria exaustivo descrever cada uma dessas formulações, serão apenas apresentados nesta subsecção os vários componentes usados, a sua percentagem mássica típica e a ordem pela qual foram adicionados. Os detalhes das formulações preparadas estão apresentados no Anexo A.

Esta secção encontra-se dividida em três subsecções que correspondem às duas formulações-base para as formulações preparadas e às formulações híbridas feitas no final do projecto:

- Formulação 1 – com base numa dispersão comercial de nanopartículas de sílica numa resina;
- Formulação 2 – com base numa dispersão comercial aquosa de nanopartículas de sílica;
- Formulações híbridas – formulações mistas que conjugam as formulações 1 e 2.

3.1.2.1 Formulação 1

A Formulação 1 tem como base os seguintes componentes, adicionados pela ordem que se seguem:

- Dispersão de nanopartículas de sílica numa resina
- Aditivo (NH_4Cl a 20%)
- Reticulante (Perapret®)
- Fluorocarboneto (Fluorolink®)
- Água destilada

No decorrer do desenvolvimento desta formulação, introduziu-se um amaciador e um branqueador óptico: para a introdução do amaciador foram testados quatro amaciadores diferentes (Dow Corning® A, Dow Corning® B, Sap e Sip) e o branqueador óptico usado foi o Uvitex®.

Desta forma, a Formulação 1 desenvolvida e melhorada é composta pelos seguintes componentes, adicionados pela ordem que se apresentam:

- Dispersão de nanopartículas de sílica numa resina
- Amaciador
- Aditivo (NH_4Cl a 20%)
- Reticulante (Perapret®)

- Fluorocarboneto (Fluorolink®)
- Água destilada
- Branqueador óptico (Uvitex®)

As percentagens mássicas típicas dos componentes são, respectivamente pela ordem que foram apresentados, as seguintes: 50.00%, 2.00%, 0.95%, 1.00%, 1.00%, 44.45%, 0.60%.

As formulações foram preparadas sob agitação (250 rpm) e à temperatura ambiente. As soluções foram mantidas em agitação durante 15 minutos e, após esse tempo, mediu-se e registou-se o pH de cada solução.

3.1.2.2 Formulação 2

A formulação 2 tem na sua composição uma emulsão amaciadora com base no amaciador Dow Corning® A; a sua preparação foi feita com base na formulação indicada na ficha técnica do amaciador.

Uma vez que a preparação deste amaciador já foi realizada no projecto ao qual o presente projecto dá continuidade, optou-se por seguir a mesma formulação. Assim, preparou-se um volume total de 50 mL, segundo o seguinte procedimento:

- Colocou-se 3.75 g de dispersante Brij 56 a 40°C até este se tornar mais fluído, adicionou-se 7.5 mL do amaciador Dow Corning® A e misturou-se os componentes durante 10 minutos;
- Adicionou-se 3.5 mL de água destilada e manteve-se a mistura em agitação durante mais 10 minutos;
- De seguida, adicionou-se mais 25 mL de água destilada e agitou-se a solução durante 1 hora;
- Por fim, adicionou-se uma solução de 0.125 mL de ácido acético em 10 mL de água destilada e deixou-se em agitação mais 20 minutos.

A Formulação 2 tem como base os seguintes componentes, adicionados pela ordem em que se apresentam:

- Dispersão aquosa de sílica coloidal (Syton®)
- Emulsão amaciadora
- Reticulante (Meikanate®)
- Fluorocarboneto (Fluorolink®)
- Água destilada

De forma a cumprir os objectivos do trabalho, a dispersão aquosa de sílica coloidal foi substituída por nanopartículas de sílica em pó, e introduziu-se um branqueador óptico nesta formulação. Os branqueadores ópticos testados foram os seguintes: Uvitex®, Blankophor A e Blankophor B.

Na formulação melhorada, as nanopartículas foram dispersas numa porção de água destilada sob agitação elevada (700 rpm) até a dispersão ficar homogénea.

Na Formulação 2 melhorada, os componentes que a constituem são os seguintes e foram adicionados pela ordem em que se apresentam:

- Nanopartículas de sílica dispersas em água destilada
- Emulsão amaciadora
- Reticulante (Meikanate®)
- Fluorocarboneto (Fluorolink®)
- Água destilada
- Branqueador óptico

As percentagens mássicas típicas dos componentes são, respectivamente pela ordem que foram apresentados, as seguintes: 0.50%, 4.50%, 0.75%, 6.25%, 88.15%, 0.60%.

As formulações foram preparadas sob agitação (500 rpm) e à temperatura ambiente. As soluções foram mantidas em agitação durante 15 minutos e, após esse tempo, mediu-se e registou-se o pH de cada solução.

3.1.2.3 Formulações híbridas

As formulações híbridas são formulações que combinam as formulações 1 e 2: numa formulação pretendeu-se substituir a dispersão de nanopartículas numa resina da Formulação 1 pelas nanopartículas de sílica dispersas da Formulação 2 e, na outra formulação híbrida, substituiu-se a emulsão amaciadora Dow Corning® A da Formulação 2 pela solução amaciadora da Formulação 1.

Assim, a primeira formulação híbrida é composta pelos seguintes componentes, nas percentagens indicadas:

- 0.75% de nanopartículas de sílica dispersas em água destilada
- 2.00% de solução amaciadora (75% Sap:25% Sip)
- 0.95% de aditivo (NH_4Cl a 20%)
- 1.00% de reticulante (Perapret®)
- 2.00% de fluorocarboneto (Fluorolink®)
- Água destilada
- 0.60% de branqueador óptico (Uvitex®)

A segunda formulação híbrida tem a seguinte composição:

- 0.75% de nanopartículas de sílica dispersas em água
- 4.50% de solução amaciadora (75% Sap:25% Sip)
- 1.87% de reticulante (Meikanate®)
- 15.62% de fluorocarboneto (Fluorolink®)
- Água destilada
- 0.60% de branqueador óptico (Uvitex®)

À semelhança das restantes formulações, estas formulações foram preparadas sob agitação (500 rpm) e à temperatura ambiente. As soluções foram mantidas em agitação durante 15 minutos e, após estes 15 minutos, mediu-se e registou-se o pH de cada solução.

3.1.3 Impregnação e consolidação do acabamento

Depois de secos e arrefecidos, os provetes foram impregnados com as formulações preparadas, mergulhando-os nas respectivas soluções durante 5 segundos.

Para o acabamento ficar consolidado, os provetes foram colocados a curar na estufa nas condições de tempo e de temperatura estabelecidas para cada série de ensaio.

Após a consolidação, os provetes foram colocados no exsicador enquanto arrefeciam.

3.2 Caracterização e análise do substrato

3.2.1 Determinação do Grau de Branco

A determinação deste parâmetro foi realizada no espectrofotômetro *Spectraflash SF450* da *DataColor International*, existente no Laboratório de Ultimação Têxtil do CITEVE. Para cada provete fez-se três medições, de forma a abranger diferentes áreas da amostra de tecido tratado, e registou-se os valores de grau de branco, determinados pelo software associado ao equipamento usando a equação de Berguer.

3.2.2 Teste de Repelência à Água (TRA)

O TRA é um teste rápido e qualitativo, no qual se pretende avaliar a resistência do substrato à água.

Para realizar o teste, colocou-se 5 gotas de água destilada em cada um dos provetes (de forma a abranger diferentes áreas do provete) e registou-se o tempo que cada gota permaneceu sobre o provete até ser ligeiramente absorvida.

A disposição das gotas nos provetes encontra-se exemplificada na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Disposição das gotas de água.

3.2.3 Teste de Repelência ao Óleo (TRO)

O TRO é um teste rápido e qualitativo que permite avaliar a resistência do substrato a substâncias orgânicas, ou seja, permite avaliar a oleofobicidade dos provetes em estudo.

O procedimento é semelhante ao realizado no Teste de Repelência à Água, sendo que o líquido de teste é o óleo mineral GALP HIDROLEP 46.

3.2.4 Medição de Ângulos de Contacto

A medição do ângulo de contacto permite-nos aferir o carácter hidrofóbico e oleofóbico dos substratos. Para avaliar o carácter hidrofóbico dos provetes usou-se como líquido de teste água destilada e, para avaliar a oleofobicidade usou-se óleo mineral GALP HIDROLEP 46.

A medição de ângulos de contacto foi feita no medidor *Contact Angle System OCA 20*, da *DataPhysics Instruments*, disponibilizado pelo Laboratório Têxtil do CITEVE. O equipamento permite, através de software, definir vários parâmetros relacionados com o processo de medição como o volume da gota e a velocidade de libertação desta. A formação da gota é feita através do accionamento de um motor de grande precisão sendo assim possível assegurar que o volume de diferentes gotas é igual ao longo dos ensaios. A imagem da gota formada sobre a superfície do provete é adquirida através de uma câmara CCD de alta velocidade, *High Speed Camera HS3*, que faz parte do equipamento. Para aquisição das imagens foi utilizada uma resolução de 768x576 pixéis com frequência de imagem de 90 imagens por segundo. Utilizou-se uma seringa *Hamilton Microliter* com 500 µL de capacidade. Em todas as medições foram utilizadas agulhas também da *Hamilton* com as seguintes características: 51 mm de comprimento, 0,26 mm de diâmetro interno e 0,52 mm de diâmetro externo. O volume de cada gota depositada sobre os provetes era de 3 µL.

Em cada provete que se pretendia estudar foram depositadas 5 gotas de água ou óleo (consoante o que se pretendia medir) e, através do software associado ao medidor, obteve-se as respectivas amplitudes dos ângulos de contacto.

3.2.5 Teste de solidez das manchas à lavagem

Este teste consiste em manchar os provetes em ensaio com dois tipos de nódoas: nódoas aquosas (café e vinho tinto) e nódoas oleosas (azeite, maionese e ketchup).

Avaliou-se a solidez das manchas num provete de controlo, e num provete sem lavagem e outro provete com lavagem de 5 ciclos para cada série.

Para iniciar o teste, depositou-se 20 µL dos líquidos manchadores (café e vinho tinto no caso das nódoas aquosas, e azeite para avaliar as manchas oleosas) e uma pequena porção dos sólidos manchadores (maionese e ketchup) nos respectivos provetes em ensaio e nos provetes de controlo.

Após 5 segundos, removeu-se as manchas com um pano seco; o pano consiste num pedaço do mesmo tecido dos provetes. De seguida, registou-se fotograficamente os resultados obtidos antes da lavagem.

Para avaliar a solidez das manchas, procedeu-se à lavagem dos provetes segundo o procedimento descrito para a lavagem dos provetes.

Após esta lavagem, os provetes foram enxaguados em dois banhos de água destilada (100 mL) a 40°C durante 1 minuto, e foram colocados na estufa a 60°C até secarem.

Posteriormente, os provetes foram colocados no exsicador enquanto arrefeciam e, uma vez arrefecidos, registou-se fotograficamente os resultados obtidos após lavagem.

3.2.6 Teste de solidez do acabamento à lavagem

Para avaliar a solidez à lavagem, procedeu-se à lavagem dos provetes no dispositivo mecânico *Mathis Labomat BFA* da *Werner Mathis AG* existente na unidade tecnológica de tinturaria, estamparia e acabamentos do CITEVE.

O procedimento de lavagem foi idêntico ao descrito para testar a solidez das manchas ao acabamento; a lavagem, porém, é realizada em 5 ciclos: cada ciclo da lavagem tem duração de 30 minutos e a temperatura é de 40°C.

Após esta lavagem, os provetes foram enxaguados em dois banhos de água destilada (100 mL) a 40°C. Por fim, os provetes foram colocados na estufa a 60°C até secarem e, depois de secos, foram colocados no exsicador até arrefecerem.

Após estarem secos e arrefecidos, repetiu-se os restantes testes de caracterização nestes provetes e, posteriormente, comparou-se com os respectivos provetes que não foram submetidos a esta lavagem, de forma a avaliar-se se os resultados continuam a ser satisfatórios.

4 Resultados e Discussão

Este capítulo encontra-se dividido em quatro subsecções principais: uma dedicada à Formulação 1, outra à Formulação 2, outra dedicada às Formulações híbridas e outra na qual é feita uma comparação das melhores formulações em termos de manchas.

4.1 Formulação 1

A Formulação 1 tem como base uma dispersão comercial de nanopartículas de sílica numa resina para criar as microrrugosidades, um fluorocarboneto para fazer diminuir a tensão superficial e um reticulante para promover as ligações entre os diferentes componentes e o substrato.

Os principais objectivos propostos para se melhorar esta formulação são os seguintes:

- Introdução de um amaciador;
- Introdução de um branqueador óptico;
- Optimização do desempenho em função do custo da formulação.

Estes são, então, os pontos abordados nesta subsecção.

4.1.1 Aspectos gerais

Na introdução do amaciador verificou-se que este formava um pequeno agregado na presença da dispersão de nanopartículas de sílica; porém, no final da preparação, a formulação tinha um aspecto homogéneo e era estável. O amaciador Sap, quando adicionado à mesma dispersão, tornava-a muito espessa e não era possível obter uma formulação fluída e homogénea; para contornar este problema, diluiu-se este amaciador em água para posteriormente ser adicionado à formulação na ordem habitual. Embora se tenha conseguido a homogeneidade da formulação, esta era menos fluída, fazendo-se notar este aspecto na gramagem do acabamento.

Ainda relativamente à fluidez da formulação e a sua implicação na gramagem do acabamento, também se constatou que a quantidade de dispersão comercial de nanopartículas usada tinha influência nestes dois aspectos.

As condições de consolidação do acabamento foram trabalhadas e melhoradas ao longo do projecto, uma vez que o aspecto dos provetes era bastante afectado por essas condições: por vezes os provetes ficavam amarelados, outras vezes a solidez do acabamento à lavagem era muito baixa.

Através da termogravimetria (TGA) determinou-se a percentagem de nanopartículas de sílica presente na dispersão comercial de nanopartículas de sílica numa resina. Esta técnica permite a quantificação de materiais inorgânicos em soluções ou substratos.

O ensaio foi realizado numa atmosfera de ar, utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min até 800°C. A esta temperatura, a matéria orgânica é queimada obtendo-se a quantidade de sílica presente na amostra através da massa remanescente. Essa quantidade corresponde a aproximadamente 4% da dispersão.

4.1.2 Introdução do amaciador

Um dos objectivos propostos para a Formulação 1 era a introdução de um amaciador, de forma a melhorar o toque do tecido, que apresentava alguma rugosidade e rigidez.

Numa primeira fase, foi testado o amaciador da Formulação 2, o Dow Corning® A, em várias concentrações. No entanto, como o desempenho do acabamento em termos de hidro e oleofobicidade era pouco satisfatório, optou-se por testar diferentes amaciadores.

4.1.2.1 Estudo de diferentes amaciadores

Embora os resultados para o amaciador Dow Corning® A não tenham sido satisfatórios, permitiram concluir que a concentração de amaciador a usar mais apropriada era de 60 g/L. Mantendo esta concentração, foram testados outros amaciadores com características apropriadas ao objectivo do projecto. Para se decidir qual o amaciador a ser utilizado, comparou-se os resultados obtidos nos testes de caracterização para as séries T8 (formulação com o amaciador Dow Corning® A), T9 (Dow Corning® B), T10 (Sap) e T11 (Sip).

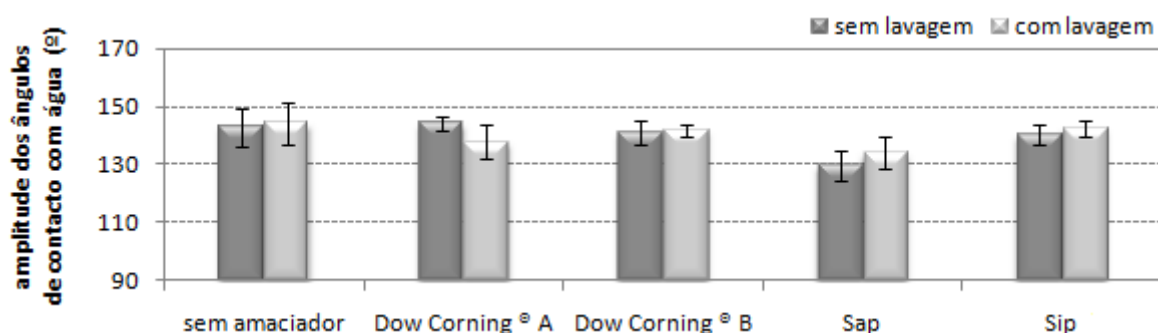


Figura 4.1 – Comparação dos resultados obtidos na medição de ângulos de contacto com água, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1.

Observando a Figura 4.1 é difícil apontar um dos amaciadores como o melhor, uma vez que os resultados são próximos; no entanto, verifica-se que o amaciador Sap é ligeiramente menos hidrofóbico. No teste da solidez das manchas à lavagem (ver Anexo B), verifica-se que a introdução de amaciador na formulação é negativa, pois os líquidos aquosos mancham os provetes. Neste teste também se concluiu que o amaciador Sip é o amaciador com maior capacidade hidrofóbica.

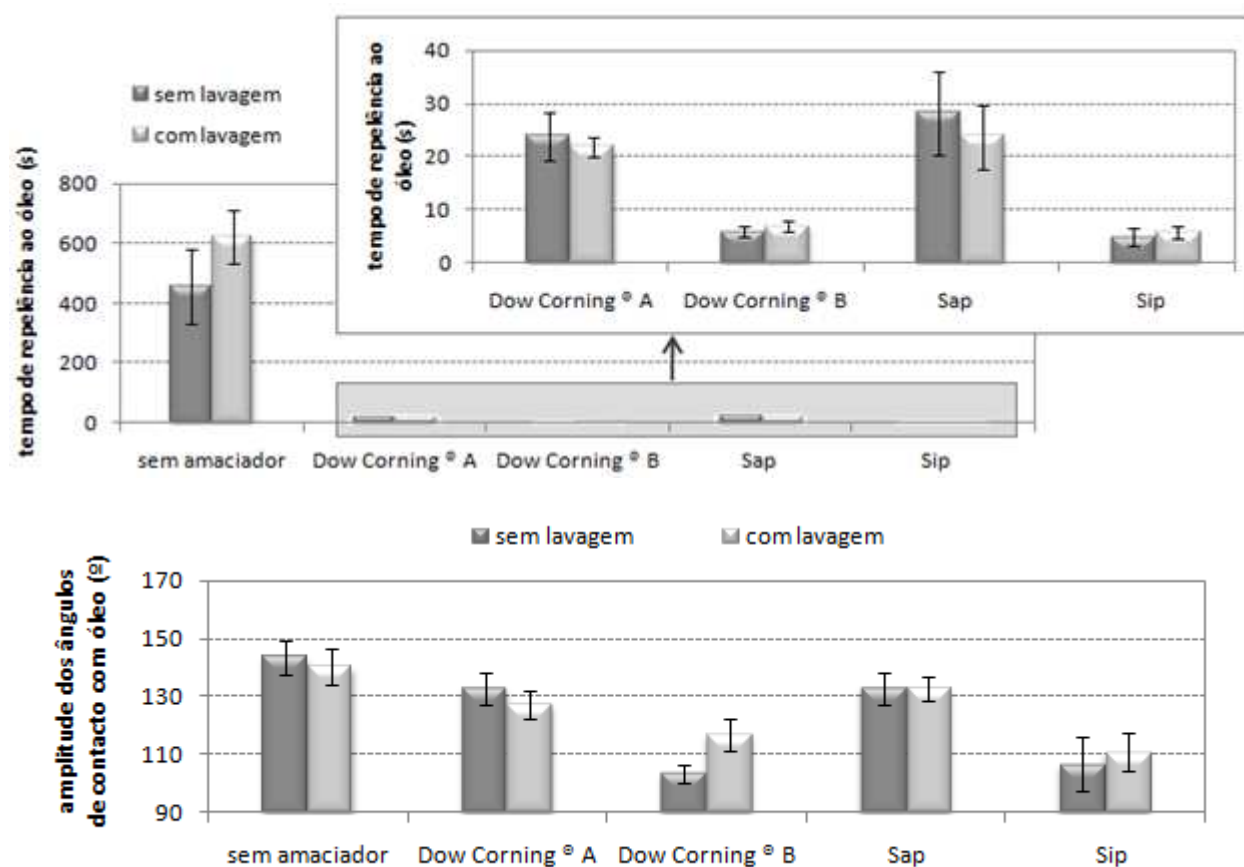


Figura 4.2 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a oleofobicidade, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1.

Nos testes que aferem o carácter oleofóbico do substrato (Figura 4.2), confirma-se que a introdução do amaciador é negativa. É, também, notável a diferença entre os vários amaciadores, sendo que os amaciadores Dow Corning® A e Sap são os que conferem maior oleofobicidade aos provetes; esta observação pode ser feita tanto em termos de tempo de repelência como em termos de amplitudes dos ângulos de contacto. Este resultado está de acordo com o teste da solidez das manchas, no qual se observou melhores resultados para o Sap (ver Anexo B).

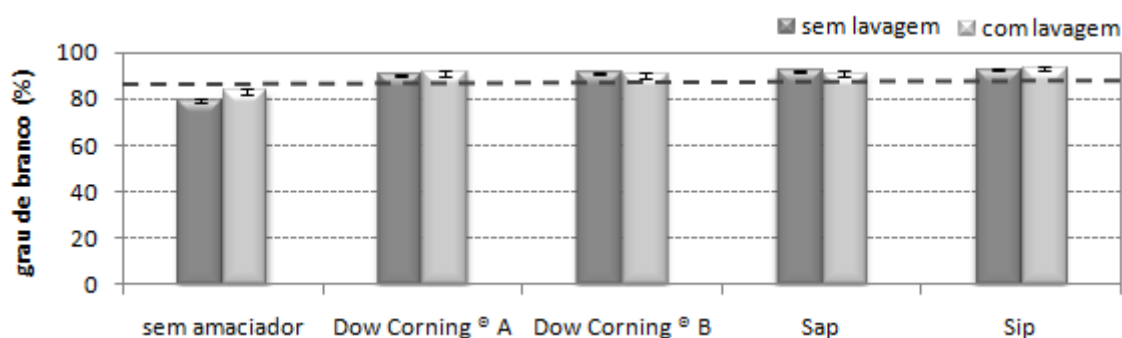


Figura 4.3 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1.

Observando a Figura 4.3, a principal conclusão é que os amaciadores melhoram o grau de branco, conseguindo-se obter valores superiores ao valor de referência¹ (linha a tracejado); além do toque do tecido, este é outro ponto positivo da introdução de um amaciador. Verifica-se, também, que as amostras tratadas com os amaciadores Sap e Sip são as que apresentam uma maior brancura, o que é um resultado bastante positivo, uma vez que esses são os amaciadores mais promissores.

Em suma, e tendo em conta os resultados do teste da solidez das manchas apresentados na secção 1 do Anexo B, o Sap confere maior oleofobicidade e o Sip confere maior hidrofobicidade.

4.1.2.2 Estudo de uma solução amaciadora

No ponto anterior concluiu-se que o amaciador Sap confere oleofobicidade e o Sip hidrofobicidade. Neste sentido, optou-se por usar uma solução amaciadora formulada com ambos os amaciadores, de modo a conseguir-se obter bons resultados tanto para a hidrofobicidade como para a oleofobicidade.

¹ O valor de referência tem como base uma amostra de tecido com uma brancura considerada satisfatória.

Para isso, foram estudadas duas formulações, nas quais os dois amaciadores estão presentes em diferentes proporções: numa a proporção era de 50%:50% e na outra era de 75%:25%.

Para se avaliar o efeito da aplicação dos dois amaciadores em estudo em conjunto, comparou-se os resultados dos testes de caracterização obtidos para os provetes das séries T10 (formulação que continha 60 g/L do amaciador Sap), T11 (formulação que continha 60 g/L do amaciador Sip), T14 (formulação que continha 60 g/L da solução amaciadora com os amaciadores Sap e Sip na proporção 50%:50%) e T17 (formulação que continha 60 g/L da solução amaciadora com os amaciadores Sap e Sip na proporção 75%:25%).

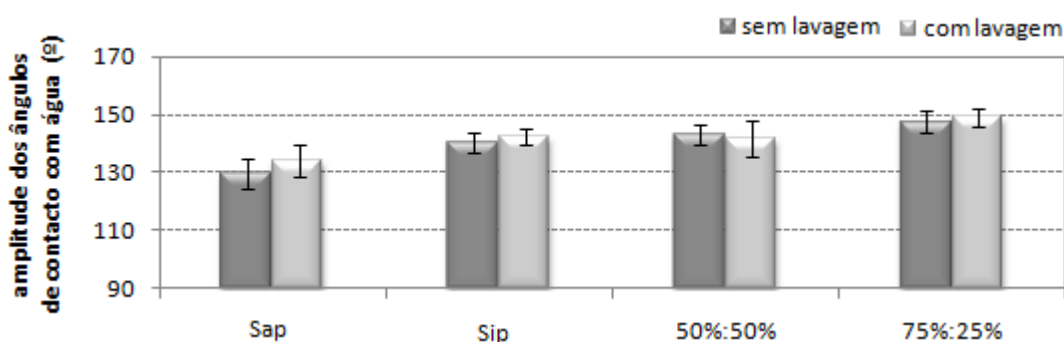


Figura 4.4 – Comparação dos resultados obtidos na medição de ângulos de contacto com água, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1.

Na Figura 4.4, é possível verificar que os amaciadores usados em conjunto têm um melhor desempenho no que diz respeito à hidrofobicidade, resultado que também se observou no teste da solidez das manchas (ver Anexo B). A proporção 75%:25% apresenta os melhores resultados.

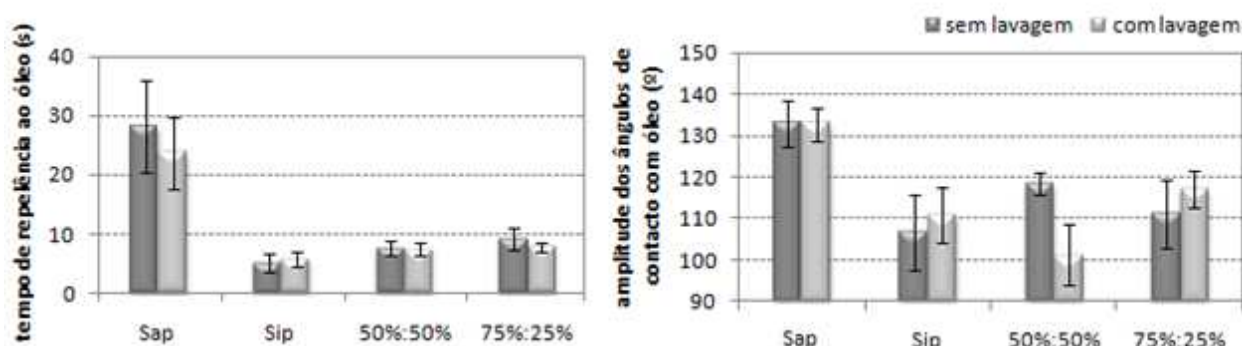


Figura 4.5 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a oleofobicidade, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1.

Os resultados obtidos para os provetes impregnados com as formulações com ambos os amaciadores apresentam resultados entre as formulações com os amaciadores em separado, sendo que esses resultados estão mais próximos da formulação só com Sip (ver Figura 4.5).

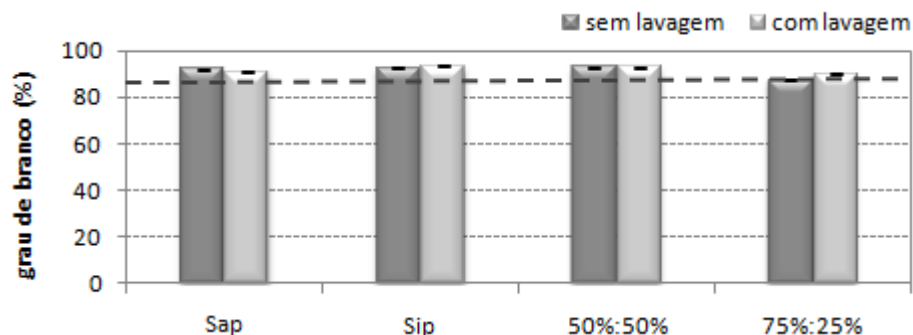


Figura 4.6 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1.

Os valores de grau de branco continuam a ser satisfatórios, pois estão acima do valor mínimo pretendido (ver Figura 4.6).

Em suma, usar os dois amaciadores em conjunto é uma boa opção. Embora os testes de oleofobicidade apresentem melhores resultados na formulação apenas com Sap, como se pretende ter também uma boa hidrofobicidade, optou-se pela formulação com a solução de amaciadores de proporção 75%:25%.

4.1.3 Introdução do branqueador óptico

Outro objectivo do projecto a ser aplicado à Formulação 1 era a introdução do branqueador óptico. Embora os valores de grau de branco sejam superiores ao valor de referência, pretende-se atingir um valor próximo de 100%.

De forma a avaliar qual o efeito do branqueador óptico na formulação e qual a concentração mais indicada, comparou-se os resultados obtidos para os provetes impregnados com a formulação sem branqueador óptico (T17), com os provetes impregnados com a formulação com 6 g/L de branqueador óptico Uvitex® (T22) e com os provetes impregnados com a formulação com 12 g/L de Uvitex® (T18). As concentrações testadas são, respectivamente, o limite inferior do intervalo recomendado na ficha técnica do branqueador óptico usado e o valor médio desse mesmo intervalo.

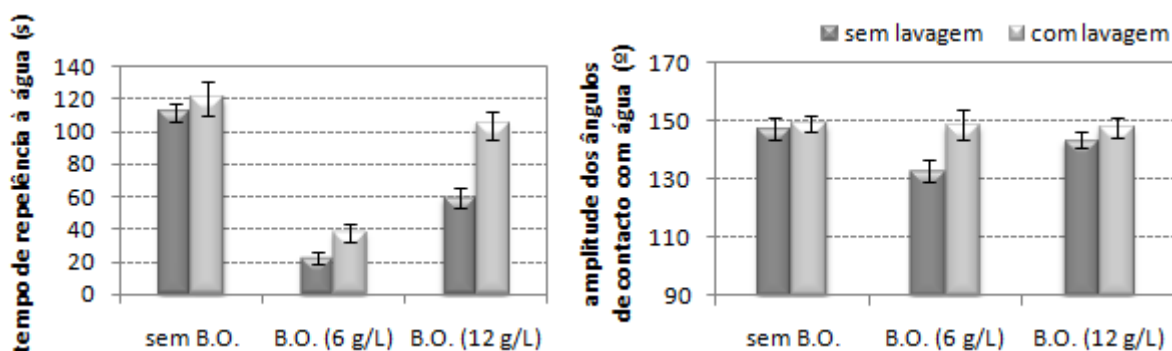


Figura 4.7 – Comparação dos resultados obtidos nos testes de avaliação da hidrofobicidade, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1.

Observando a Figura 4.7, conclui-se que a introdução do branqueador óptico prejudica a hidrofobicidade conferida pelo acabamento.

Relativamente à análise da concentração do branqueador, verifica-se que a hidrofobicidade é menor para a concentração de 6 g/L, o que está de acordo com os resultados registados no teste da solidez das manchas, para nódoas aquosas, onde se verifica que os provetes ficam mais manchados (ver Anexo B). O facto de não haver uma relação linear pode ter a ver com a consolidação: aquando da consolidação, verificou-se que os provetes impregnados com a formulação com branqueador óptico na concentração de 12 g/L tinham um aspecto amarelado e ressequido, o que parece indicar uma melhor consolidação do acabamento.

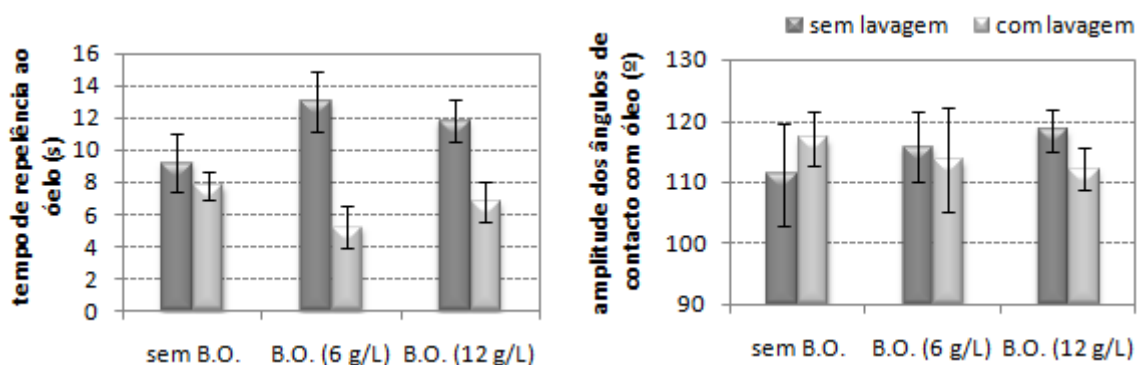


Figura 4.8 – Comparação dos resultados obtidos nos testes de avaliação da oleofobicidade, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1.

Em termos de oleofobicidade, não existem variações significativas entre ambas as concentrações e, ao contrário do que se observou nos testes que aferem a hidrofobicidade, o desempenho melhora quando se introduz o branqueador óptico (ver Figura 4.8).

É de notar que, embora os provetes impregnados com a formulação com 12 g/L de branqueador óptico aparentassem ter o acabamento mais consolidado, observa-se que a solidez é baixa nos dois casos onde está presente o branqueador óptico.

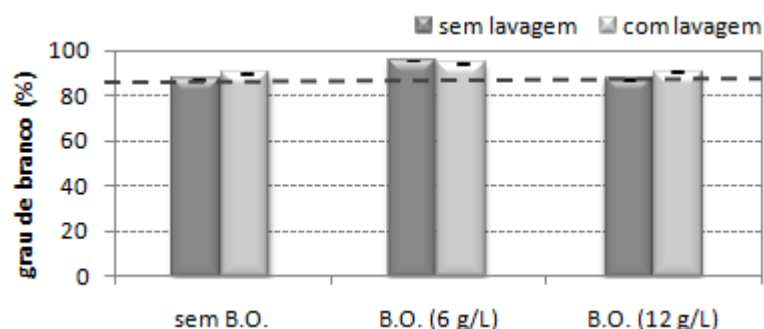


Figura 4.9 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1.

Na Figura 4.9 observa-se que com uma concentração de 6 g/L de branqueador óptico obtém-se um grau de branco muito próximo do valor máximo; porém, o facto dos provetes correspondentes à concentração de 12 g/L apresentarem um valor menor, pode dever-se à consolidação, uma vez que os provetes ficaram com um aspecto amarelado. Por outro lado, e uma vez que a consolidação das duas séries foram feitas nas mesmas condições, essas condições podem provocar o amarelecimento do tecido quando o branqueador é usado numa concentração mais elevada.

Em suma, analisando os vários resultados mas tendo em conta as observações registadas após a consolidação das duas séries com branqueador óptico, a concentração de 6 g/L parece suficiente e, nas devidas condições de consolidação, pode apresentar melhores resultados.

4.1.4 Optimização da formulação

O objectivo final para a Formulação 1 era a redução dos componentes da formulação mais dispendiosos, de forma a minimizar o seu custo, mantendo um bom desempenho. Nesse sentido, foram realizados uns estudos prévios sobre o efeito da redução da dispersão comercial de nanopartículas numa resina e do Fluorolink® (componentes mais dispendiosos), nos quais se fez uma redução de 50% destes componentes relativamente à quantidade mássica habitualmente usada. Destes estudos prévios, obteve-se resultados positivos e surpreendentes: com redução da dispersão de nanopartículas foram

observadas melhorias significativas no desempenho do acabamento, e a redução do fluorocarboneto parece ser viável.

Com base nestes resultados, foi feita, posteriormente, a otimização do desempenho tendo em conta o custo da formulação, através da análise DOE – *Design of Experiments*.

4.1.4.1 Análise DOE

Para se realizar esta análise, foram realizados 20 ensaios, distribuídos em 5 blocos, nos quais se variou, de forma aleatória mas dentro de um intervalo pré-definido, as percentagens de dispersão de nanopartículas e de Fluorolink® (factores de optimização) na formulação. Procedeu-se à caracterização do substrato tratado com as diferentes formulações preparadas, e fez-se a análise DOE, usando o programa *Design Expert 7.1.6*, do conjunto dos resultados obtidos.

Após a análise dos provetes de todos os ensaios do planeamento do DOE através dos testes de caracterização, foram introduzidos os resultados obtidos na folha de análise DOE. As respostas presentes na Tabela 4.1 são os resultados dos testes em que se verifica a influência da dispersão e do Fluorolink, ou seja, as respostas que foi possível modelizar.

Tabela 4.1 – Tabela de análise DOE para a Formulação 1.

Std	Run	Block	Factor 1 A: dispersão %(v/v)	Factor 2 B:FC %(v/v)	Response 1 SL_TRA s	Response 2 SL_ACO °	Response 3 SL_GB %	Response 4 Azete SL AL	Response 5 Gramagem g/cm2	Response 6 CL_TRO s	Response 7 CL_GB %
2	1	Block 1	35.0	0.50	10.2	117.5	93.70	2	0.0425058	4.4	92.22
16	2	Block 1	35.0	0.50	10.0	128.6	93.15	2.5	0.048685	4.6	92.79
1	3	Block 1	28.8	1.63	34.4	132.7	92.69	5	0.0468442	21.2	92.2833
11	4	Block 1	16.3	0.88	20.2	131.2	92.26	4.5	0.0299125	14.2	90.8867
12	5	Block 2	10.0	0.50	49.8	118.8	88.03	3	0.0265983	16	90.3067
3	6	Block 2	28.8	0.88	27.4	122.7	92.61	2	0.0407942	6	91.5933
17	7	Block 2	10.0	0.50	55.8	112.9	89.65	2.5	0.0214487	17.8	90.05
4	8	Block 2	22.5	2.00	52.0	135.6	90.11	4	0.02435	41.4	90.87
5	9	Block 3	22.5	2.00	15.2	131.2	91.14	5	0.04195	33.4	90.7533
13	10	Block 3	22.5	0.88	12.2	110.8	91.84	3	0.04071	10.8	91.89
18	11	Block 3	35.0	1.25	8.4	118.7	92.39	3	0.0474392	7.6	93.1367
6	12	Block 3	35.0	1.25	20.4	123.7	93.46	3.5	0.0523992	10.8	93.19
8	13	Block 4	10.0	0.50	32.8	121.2	89.14	4	0.0299425	34.4	88.04
7	14	Block 4	10.0	2.00	41.8	131.3	89.15	4.5	0.033835	254	88.9433
19	15	Block 4	10.0	2.00	42.8	128.7	88.81	4.5	0.0362342	214	89.0233
14	16	Block 4	22.5	1.25	16.6	136.3	91.41	4	0.0468167	24.2	91.2733
10	17	Block 5	22.5	0.50	19.0	123.6	91.49	3.5	0.0382083	9.2	91.2467
20	18	Block 5	35.0	2.00	26.4	140.3	91.94	5	0.0499655	14.2	93.9233
9	19	Block 5	10.0	1.25	46.8	131.6	87.13	4.5	0.0317733	40.6	89.8533
15	20	Block 5	35.0	2.00	33.4	141.6	91.90	4.5	0.0495225	27.8	92.7633

As restantes respostas não se conseguiu modelizar devido aos elevados desvios-padrão registados nas medições e, também, devido ao facto de se ter obtido valores de resposta muito próximos; por exemplo, nas medições dos ângulos de contacto com água, os valores obtidos estão numa gama estreita (135°-150°), pelo que se torna difícil encontrar um modelo que ajuste e que relacione esses valores com os parâmetros que se está a variar.

A análise individual de cada resposta encontra-se detalhada no Anexo C. Em geral, numa breve análise aos resultados obtidos para cada resposta, verifica-se que a dispersão comercial de nanopartículas tem uma influência negativa na hidro e oleofobicidade, e que o fluorocarboneto é importante para manter um bom desempenho do substrato. Em alguns casos há influência da interacção entre esses dois componentes: se se pretender aumentar a dispersão, é necessário aumentar o Fluorolink® para manter um desempenho satisfatório.

Na análise em conjunto das respostas, teve-se em conta os limites inferior e superior de cada factor e foram atribuídas diferentes importâncias a essas respostas, como se pode ver na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Restrições de optimização na análise DOE da Formulação 1.

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Lower Weight	Upper Weight	Importance
dispersão NP	minimize	10	35	1	1	3
FC	minimize	0.5	2	1	1	2
SL_TRA	maximize	50	100	1	1	4
SL_ACO	maximize	110.8	141.6	1	1	3
SL_GB	maximize	87.13	93.7	1	1	3
Azeite SL AL	maximize	2	5	1	1	4
Gramagem	minimize	0.0214467	0.0523992	1	1	2
CL_TRO	maximize	29.9915	59.9995	1	1	4
CL_GB	maximize	88.04	93.9233	1	1	3

O TRA, o TRO e o nível da mancha² de azeite foram a respostas às quais foram atribuídas maior importância, uma vez que representam testes conclusivos.

Desta forma, tendo em conta estas restrições, foram obtidas quatro soluções consideradas “óptimas”, que estão demonstradas na Tabela 4.3.

² As manchas foram avaliadas numa escala de 1 a 5 para ser mais fácil a sua análise matemática. Essa escala encontra-se descrita no Anexo B.

Tabela 4.3 – Soluções encontradas na otimização por análise DOE para a Formulação 1.

Mincor	FC	SL_TRA	SL_ACO	SL_GB	Azeite SL	AL Gramagem	CL_TRO	CL_GB
10.0	1.96	50.9	134.7	89.18	4.65019	0.0290597	92.5071	89.6788
10.0	1.95	50.8	134.6	89.18	4.64681	0.0290597	91.6238	89.6788
10.0	1.89	50.2	134.0	89.18	4.61357	0.0290597	83.5754	89.6788
10.0	1.87	50.0	133.8	89.18	4.6071	0.0290597	82.1326	89.6788

As soluções ótimas dadas pela análise DOE têm a dispersão de nanopartículas no limite inferior e uma percentagem de fluorocarboneto próxima do valor máximo, o que está de acordo com as conclusões registadas ao longo da análise de cada resposta.

Nesse sentido, a formulação ótima a ser preparada para testar os bons resultados, será feita com 10% de dispersão comercial de nanopartículas e 2% de Fluorolink®.

Por outro lado, uma vez que a solução ótima dada pelo DOE admite o valor mínimo da dispersão e que a influência deste composto parece ser negativa, serão analisadas duas formulações com composição semelhante, mas uma delas sem a dispersão comercial.

A análise e comparação dessas formulações são apresentadas na subsecção seguinte.

4.1.4.2 Estudo do efeito da dispersão de nanopartículas

Com base nas conclusões obtidas na análise DOE, decidiu-se fazer a formulação dada como “ótima” e uma formulação semelhante a essa mas sem a dispersão comercial de nanopartículas de sílica e, analisar e comparar ambas as formulações para verificar se a dispersão de nanopartículas é ou não fundamental.

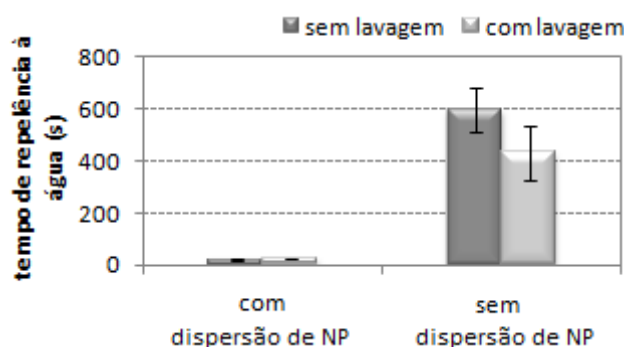


Figura 4.10 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1.

Da Figura 4.10 conclui-se que o tempo de repelência à água é substancialmente maior nos provetes sem dispersão; este resultado, embora inesperado, é bom pois reduz bastante o custo da formulação.

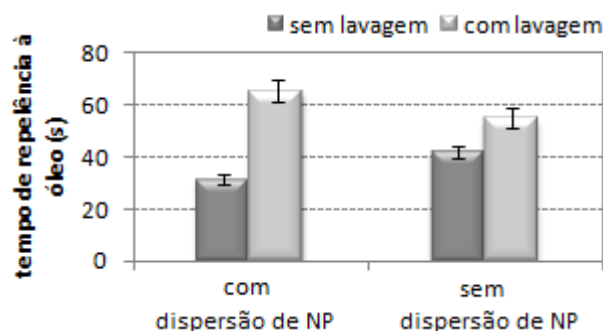


Figura 4.11 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1.

Analisando a Figura 4.11 observa-se que, em termos de oleofobicidade, sem lavagem, os resultados são melhores quando a formulação não tem a dispersão de nanopartículas. No entanto, com lavagem, verifica-se o contrário; isto pode indicar que a formulação sem a presença da dispersão não se liga tão bem ao substrato e daí a menor solidez do acabamento que se verificou, também, no TRA.

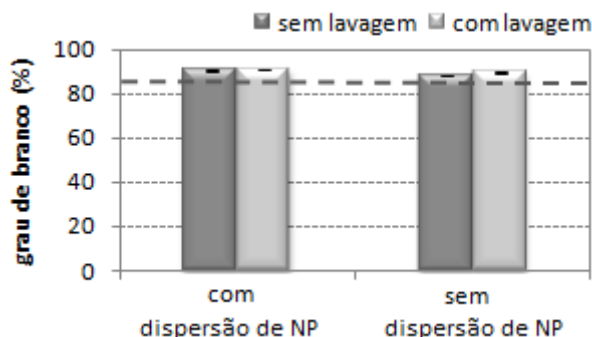


Figura 4.12 – Comparação dos resultados obtidos na medição de grau de branco, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1.

No grau de branco (Figura 4.12), os provetes com dispersão têm uma brancura ligeiramente maior, no entanto, para ambas as formulações os valores são satisfatórios.

Em suma, a presença da dispersão de nanopartículas de sílica numa resina prejudica o desempenho em termos de hidro e oleofobicidade, que são as características principais que se pretende obter com esta formulação. Por outro lado, em termos de remoção de manchas, a dispersão, para além de não mostrar que contribui para os bons resultados, ainda piora o desempenho dos provetes. Destes resultados concluiu-se que o uso da dispersão é incompatível com o uso da solução amaciadora.

4.2 Formulação 2

A Formulação 2 tem uma base semelhante à Formulação 1, sendo a principal diferença a natureza das nanopartículas de sílica. Numa primeira fase esta formulação era baseada numa dispersão aquosa comercial de sílica coloidal, mas o primeiro passo para melhorar a formulação foi a substituição dessa dispersão por nanopartículas de sílica em pó.

Dado que essa substituição melhorou o seu desempenho, os principais objectivos para se melhorar esta formulação passaram a ser os seguintes:

- Introdução de um branqueador óptico;
- Optimização do desempenho da formulação, através da variação da concentração dos principais componentes e da natureza das nanopartículas.

Estes são, então, os pontos abordados nesta subsecção.

4.2.1 Aspectos gerais

As formulações não são muito estáveis, formam depósito após algum tempo; no entanto, são suficientemente homogéneas no momento da impregnação.

Nas formulações com maiores quantidades de Meikanate® e Fluorolink®, verifica-se alguma heterogeneidade devido a pequenos agregados que se formam.

Após a impregnação, os provetes aparentavam um acabamento homogéneo.

Na formulação com nanopartículas de sílica modificadas houve dificuldade em dispersar essas nanopartículas em água pois as nanopartículas são muito hidrofóbicas; no entanto, no final da preparação, a formulação aparentava ser homogénea.

Após a consolidação, a superfície do acabamento era rugosa devido à acumulação de nanopartículas, o que sugere que é aconselhável usar um dispersante para dispersar as nanopartículas.

As formulações com maior quantidade de Fluorolink® apresentam pH mais baixo (aproximadamente 5), o que se justifica pelo facto deste componente apresentar pH 4.

4.2.2 Introdução do branqueador óptico

Na formulação com nanopartículas em pó, verificou-se que o grau de branco estava abaixo do valor de referência; assim sendo, procedeu-se à introdução do branqueador óptico na formulação e estudou-se o efeito que essa introdução provocou na formulação, tanto em termos de estabilidade como em termos de desempenho. Para se estudar melhor esse efeito, foram testados três branqueadores ópticos, e comparou-se os ensaios realizados em condições iguais, mas com diferentes branqueadores ópticos: ensaio com o Uvitex® (T4), ensaio com o Blankophor® A (T5) e ensaio com o Blankophor® B (T6).

Devido aos maus resultados verificados durante a realização dos testes que medem o tempo de repelência, nestas séries não foram realizados os testes de solidez à lavagem (manchas e acabamento).

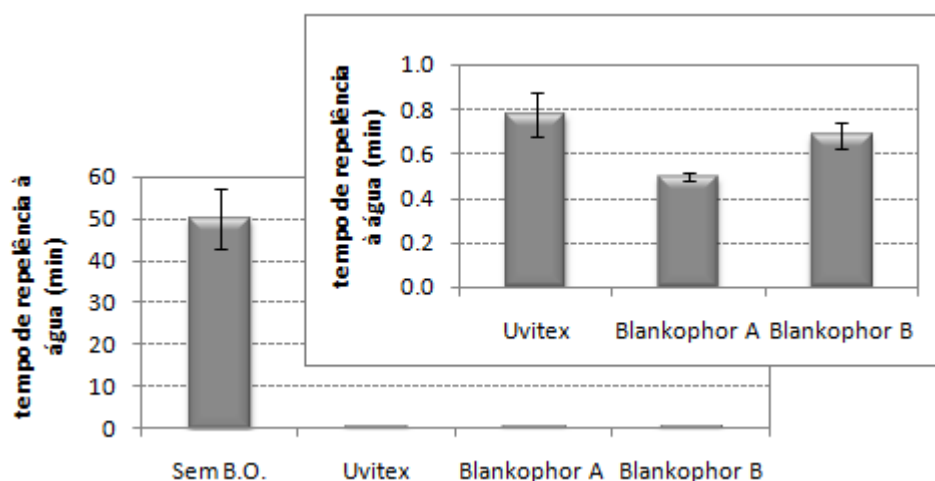


Figura 4.13 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 2.

Observando a Figura 4.13, a principal conclusão é que o tempo de repelência à água diminuiu consideravelmente quando se introduz o branqueador óptico, pelo que se pode concluir que essa introdução diminuiu bastante a hidrofobicidade. No teste da solidez das manchas também se observa algo semelhante, pois o vinho (nódoa aquosa) manchou os provetes com branqueador óptico (ver Anexo B). Analisando apenas os branqueadores, o Uvitex® é o que apresenta resultados menos negativos.

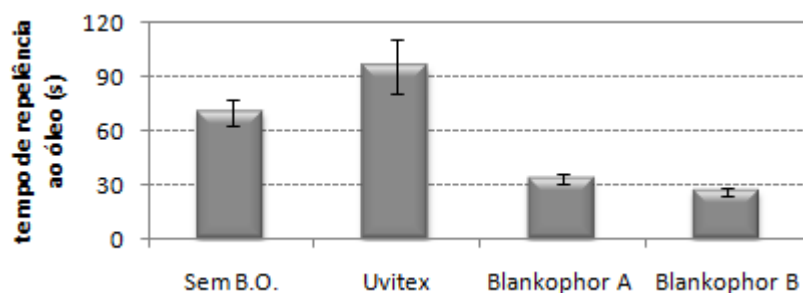


Figura 4.14 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 2.

Em termos de oleofobicidade (Figura 4.14), consegue-se melhores resultados para o branqueador óptico Uvitex®. No entanto, este resultado não está de acordo com o teste da solidez das manchas, para nódosas oleosas, pois o provete correspondente ao Uvitex® fica manchado com azeite (ver Anexo B).

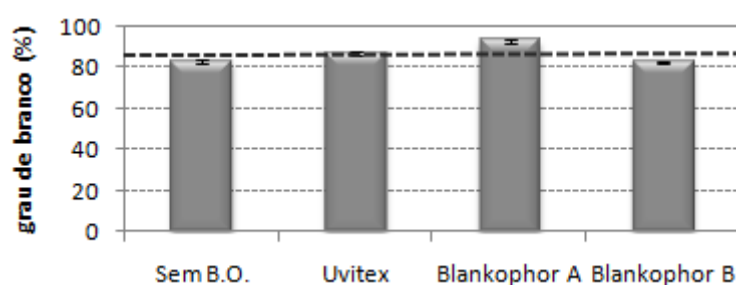


Figura 4.15 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 2.

Para o grau de branco (Figura 4.15), apenas se consegue ultrapassar o valor mínimo com os branqueadores Uvitex® e Blankophor® A.

Sabendo que a presença de um branqueador óptico na formulação é essencial, optou-se por usar o Uvitex®, visto que foi o que evidenciou melhor desempenho entre os três branqueadores testados.

4.2.3 Estudo da concentração dos principais componentes

No sentido de contornar o problema do baixo desempenho quando se introduz o branqueador óptico, procedeu-se ao estudo da concentração dos principais componentes que permite obter melhores resultados a todos os níveis em estudo.

Primeiro aumentou-se a concentração de Fluorolink® e de Meikanate®, mantendo a proporção entre eles e, posteriormente, com base no melhor resultado deste estudo, variou-se a concentração de nanopartículas de sílica em pó.

4.2.3.1 Aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto

Foram estudadas diferentes formulações com composições semelhantes, nas quais se fez um gradual aumento de Meikanate® e de Fluorolink®, mantendo a proporção entre eles. Tendo por base a formulação correspondente à série T4 – referência – (com as quantidades habituais dos componentes em estudo e com 6 g/L de Uvitex®), preparou-se e analisou-se mais três formulações: uma com mais 50% de ambos os componentes (T11), outra com mais 100% (T8) e outra com mais 200% (T12). De seguida, é feita a comparação dos resultados obtidos correspondentes a estas formulações.

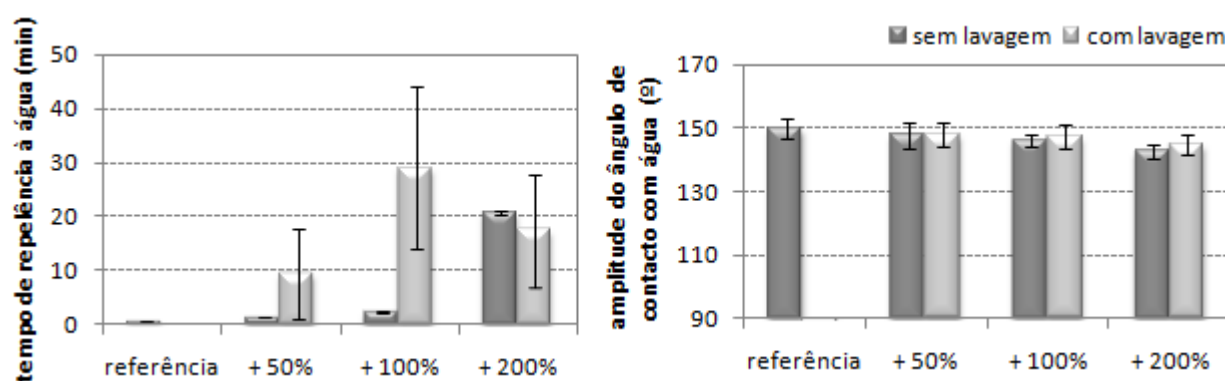


Figura 4.16 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a hidrofobicidade, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.

Embora no teste das manchas, para nódoas aquosas, não se tenha verificado diferenças consideráveis (ver Anexo B), o TRA indica que o desempenho, em termos de oleofobicidade, é bastante superior quando se aumenta em 200% o Meikanate® e o Fluorolink®, nos provetes sem a lavagem de 5 ciclos (ver Figura 4.16). Curiosamente, as amplitudes dos ângulos indicam uma tendência contrária pois, embora seja mínima, existe uma diminuição nesses valores quando se aumenta os componentes em estudo. Tendo em conta também a solidez do acabamento, concluiu-se que um aumento superior a 100% permite obter melhorias significativas na hidrofobicidade.

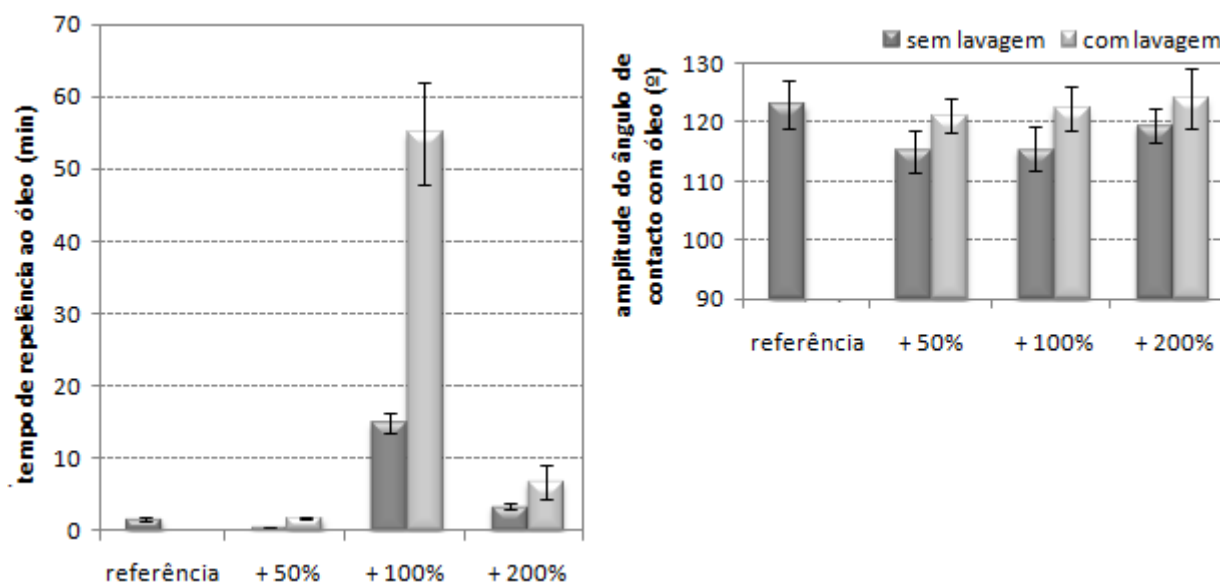


Figura 4.17 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a oleofobicidade, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.

No TRO, ao contrário do que se observou no TRA para os provetes sem lavagem, não há uma relação proporcional entre o tempo de repelência e as percentagens dos componentes em estudo, uma vez que o valor obtido para um aumento de 100% é significativamente superior ao aumento de 200% (ver Figura 4.17). Por outro lado, estes resultados contrariam o observado e registado no teste das manchas, para nódos oleosas (ver Anexo B), pelo que não se pode concluir que haja uma relação directa entre o TRO e esse teste. Observando os valores das amplitudes dos ângulos de contacto, embora o provete de referência seja o que apresenta maior valor, verifica-se um aumento gradual das amplitudes com o aumento de reticulante e fluorocarboneto. Como o TRO parece ser mais ilustrativo da repelência a substâncias oleosas, pode dizer-se que o aumento de 100% é o melhor para se conseguir valores de oleofobicidade muito bons.

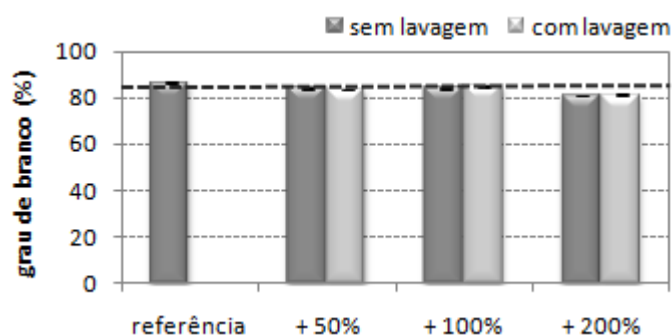


Figura 4.18 – Comparação dos resultados obtidos na medição de grau de branco, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.

Em termos de grau de branco (Figura 4.18), a relação entre a brancura e o aumento dos componentes é inversa, pois o aumento do reticulante e do fluorocarboneto implica uma diminuição no grau de branco. Verifica-se que o aumento de 200%, embora apresente bons resultados nos testes de caracterização anteriores, implica que o tecido tenha uma brancura inferior ao valor mínimo pretendido (tracejado).

Em suma, verifica-se que, em geral, o desempenho melhora quando se aumenta o Meikanate® e o Fluorolink®, sendo que se obtém resultados satisfatórios a partir de um aumento de 100%. Uma vez que se obtém resultados bastante bons para o aumento de 100%, em termos de oleofobicidade, e para o aumento de 200%, em termos de hidrofobicidade, concluiu-se que o mais indicado será usar um valor intermédio (150%) de forma a conseguir-se bons resultados para as duas características referidas. Como esta formulação parece ser a que apresenta melhores resultados no geral, será a base do próximo estudo.

4.2.3.2 Variação da concentração de nanopartículas de sílica

Tendo por base a formulação com um aumento de 150% de reticulante e de fluorocarboneto, foram preparadas e analisadas quatro formulações, nas quais se variou negativa e positivamente a percentagem de nanopartículas presentes na formulação: uma com uma diminuição de 80% (T13), outra com uma diminuição de 50% (T15), outra com um aumento de 50% (T16) e outra com um aumento de 100% (T14). De seguida é feita a comparação dos resultados obtidos.

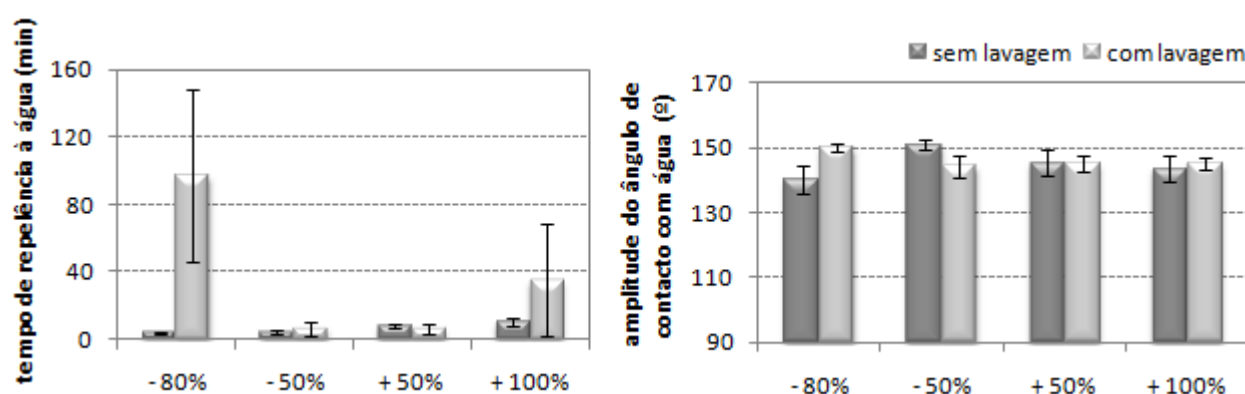


Figura 4.19 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a hidrofobicidade, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2.

Observando na Figura 4.19 as colunas do TRA que correspondem aos provetes sem lavagem, verifica-se que a influência das nanopartículas é positiva; os ângulos de contacto não indicam uma influência tão

linear, mas os valores obtidos são todos satisfatórios. Nos provetes correspondentes à redução de 80%, com lavagem de 5 ciclos, os valores obtidos para ambos os testes são estranhamente superiores aos restantes; isto pode dever-se a alguma reestruturação ocorrida durante a secagem após as lavagens. Tendo em conta apenas os resultados dos provetes sem lavagens, pode dizer-se que o aumento de nanopartículas deve ser posto em prática.

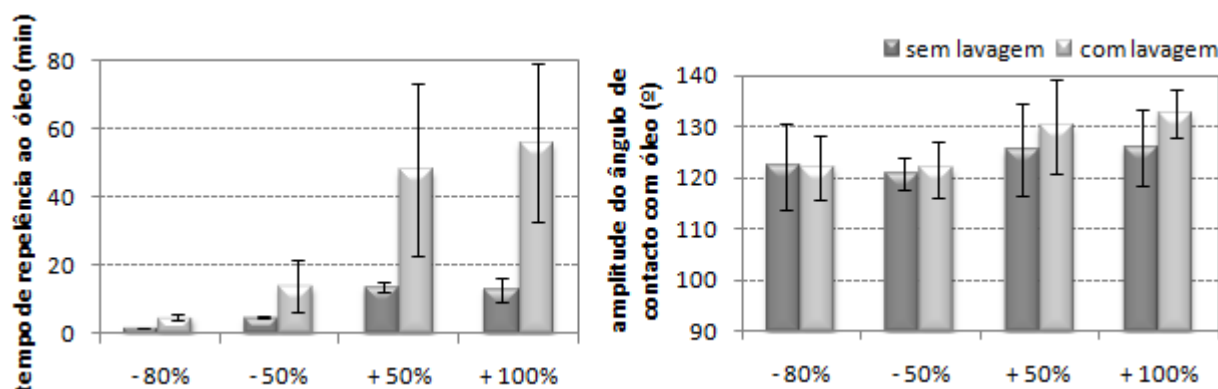


Figura 4.20 – Comparação dos resultados obtidos nos testes que aferem a oleofobicidade, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2.

Em termos de oleofobicidade (Figura 4.20), é claramente visível a influência positiva das nanopartículas; estes resultados vêm confirmar o resultado obtido para a nódoa de azeite (ver Anexo B) e verifica-se, assim, que essa mancha é bastante importante na avaliação da oleofobicidade.

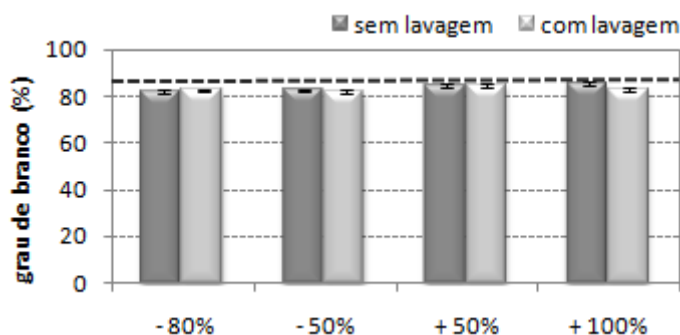


Figura 4.21 – Comparação dos resultados obtidos na medição de grau de branco, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2.

Na medição do grau de branco (Figura 4.21) também se verifica a influência positiva das nanopartículas, o que se torna em mais um indicativo para se proceder ao aumento desse componente. No entanto, é de verificar que não se consegue ultrapassar o valor mínimo pretendido, que era um dos objectivos propostos para a Formulação 2.

4.2.4 Estudo da natureza das nanopartículas de sílica

Para estudar o efeito da natureza das nanopartículas de sílica, foi preparada uma formulação com a composição mais simples das formulações preparadas durante o estudo da Formulação 2 (formulação correspondente à série T2), na qual apenas se alterou as nanopartículas usadas; esta formulação continha nanopartículas modificadas³ (FNM) e foi comparada com a formulação semelhante que continha nanopartículas dispersas (T2).

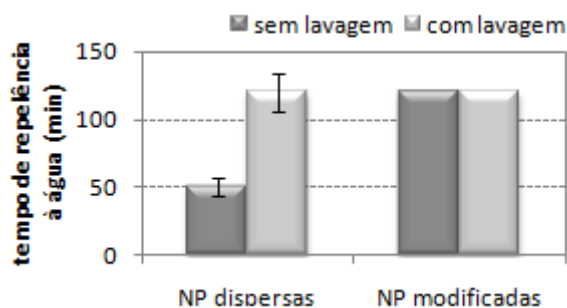


Figura 4.22 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.

Pela Figura 4.22, confirma-se que há uma melhoria no desempenho da formulação; em termos de hidrofobicidade, este resultado já era esperado, uma vez que as nanopartículas modificadas são, por si só, muito hidrofóbicas.

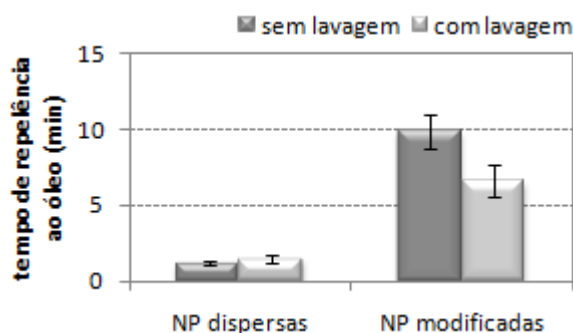


Figura 4.23 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.

Relativamente à oleofobicidade (Figura 4.23), também se verifica uma melhoria no desempenho e confirma os resultados obtidos no teste das manchas para nódoas oleosas; este resultado, embora inesperado, é bastante positivo para a possível utilização das nanopartículas modificadas.

³ As nanopartículas modificadas são nanopartículas de sílica superhidrofóbicas sintetizadas por co-condensação de TEOS (tetraetilortossilicato) e C18TMS (octadeciltrimetilsilano) em meio básico.

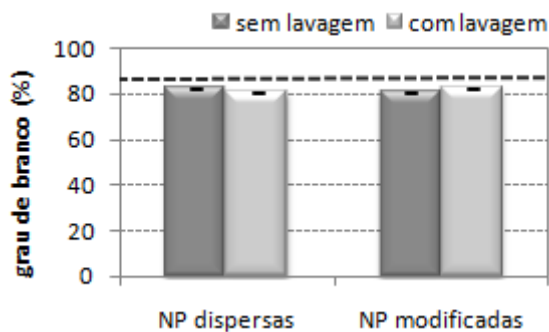


Figura 4.24 – Comparação dos resultados obtidos na medição de grau de branco, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.

O grau de branco não se altera muito com a utilização das nanopartículas modificadas (ver Figura 4.24); este factor, no entanto, não é decisivo pois as formulações comparadas não têm um branqueador óptico na sua composição, e com a introdução desse componente os resultados seriam mais conclusivos.

Em suma, conclui-se que a utilização das nanopartículas modificadas é viável e até permite obter um melhor desempenho, em particular para a oleofobicidade.

No entanto, uma vez que estas nanopartículas são muito hidrofóbicas e, por isso, é difícil a sua dispersão em água, será necessário encontrar uma nova maneira de dispersá-las para poderem ser utilizadas futuramente; uma opção alternativa, poderá ser a utilização dos dois tipos de nanopartículas em conjunto.

4.3 Formulações híbridas

As formulações híbridas conjugam as formulações 1 e 2, estudadas ao longo do projecto: a formulação híbrida 1 resulta da inclusão das nanopartículas de sílica em pó na Formulação 1 e, na formulação híbrida 2 substitui-se a emulsão da Formulação 2 pela solução amaciadora Sap:Sip da Formulação 1.

Nesta subsecção será estudada a viabilidade destas formulações híbridas.

4.3.1 Aspectos gerais

Durante a preparação das formulações, estas aparentavam ser homogêneas e estáveis; no entanto, umas horas depois formavam depósito.

Após a consolidação, os provetes impregnados com a formulação híbrida 1 (FH1) estavam bastante amarelados e o seu toque era flexível e macio. Os provetes impregnados com a formulação híbrida 2 (FH2) estavam brancos e o toque era macio mas apresentavam alguma rigidez.

4.3.2 Estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1

Para estudar o efeito da introdução das nanopartículas na Formulação 1, preparou-se e analisou-se a formulação híbrida 1 (FH1), e comparou-se os resultados obtidos com a formulação óptima sem a dispersão comercial de nanopartículas numa resina que se preparou no final do estudo da Formulação 1 (F1OSM).

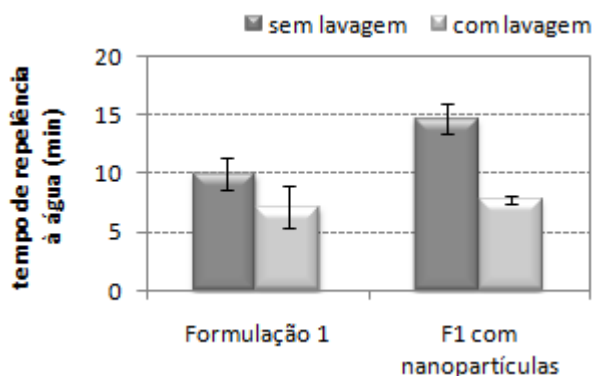


Figura 4.25 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).

Embora no teste da solidez das manchas (ver Anexo B) se tenha concluído que a introdução das nanopartículas na Formulação 1 prejudica o desempenho em termos de nódos aquosas, através do TRA verifica-se que a hidrofobicidade aumenta (ver Figura 4.25); isto significa que o tempo de repelência à água não é um factor determinante para garantir que a hidrofobicidade seja suficiente para o substrato não ficar manchado com substâncias aquosas.

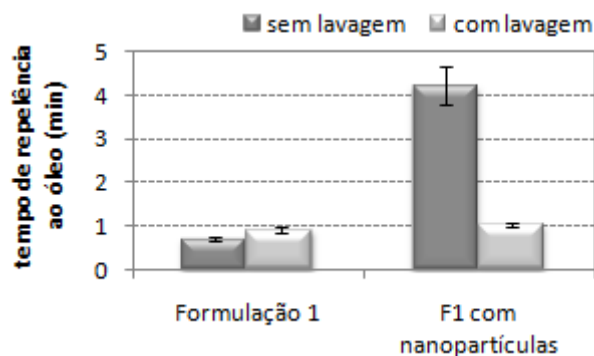


Figura 4.26 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).

No teste da solidez das manchas para nódos oleosas observou-se que as nanopartículas têm uma influência positiva na oleofobicidade e são necessárias para se obter um bom desempenho (ver Anexo B); o TRO confirma essa conclusão (Figura 4.26).

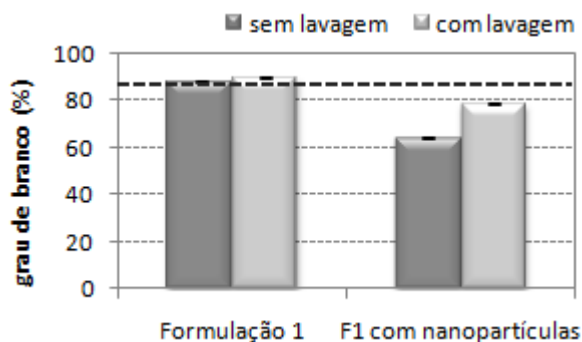


Figura 4.27 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).

Em termos de grau de branco os resultados são negativos (Figura 4.27), porém, há que ter em conta o facto de os provetes terem ficado com um aspecto amarelado após a consolidação; assim, para melhorar este aspecto, poderão ser testadas outras condições de consolidação.

Em suma, a introdução das nanopartículas de sílica em pó na Formulação 1 é viável e deve ser posta em prática no futuro, sendo apenas necessário ter em atenção a consolidação do acabamento.

4.3.3 Estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2

Para estudar o efeito da utilização da solução amaciadora Sap:Sip na Formulação 2, preparou-se e analisou-se a formulação híbrida 2 (FH2), e comparou-se os resultados obtidos com a melhor formulação obtida no estudo da Formulação 2 (T16).

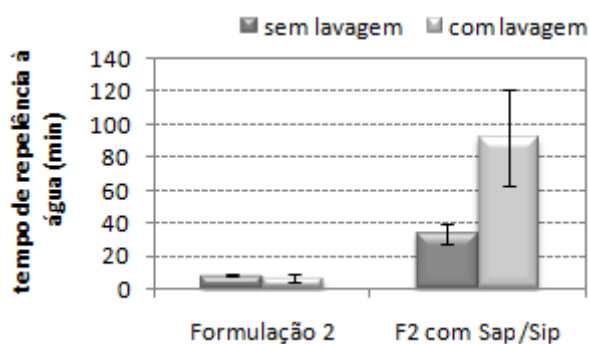


Figura 4.28 – Comparação dos resultados obtidos no TRA, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2).

No teste das manchas apenas se verificou que a FH2 é viável, mas com os resultados obtidos no TRA confirma-se essa viabilidade e ainda a melhoria no desempenho em termos de hidrofobicidade (ver Figura 4.28).

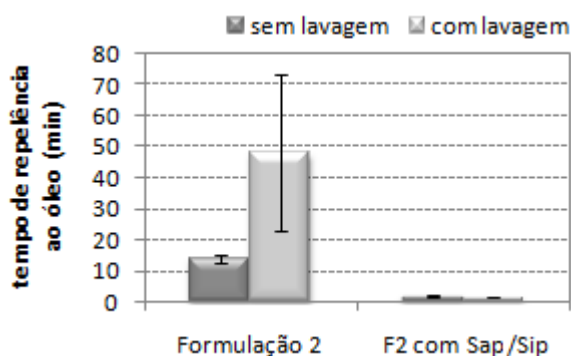


Figura 4.29 – Comparação dos resultados obtidos no TRO, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2).

Como era de esperar, pelo que se observou relativamente à nódoa de azeite, a oleofobicidade é prejudicada quando se usa a solução amaciadora Sap:Sip na Formulação 2 (ver Figura 4.29).

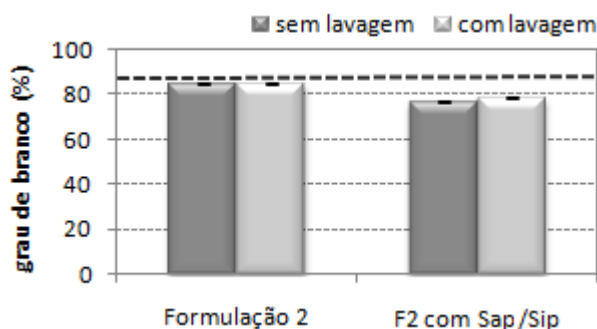


Figura 4.30 – Comparação dos resultados obtidos na medição do grau de branco, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2).

Em termos de brancura, a Figura 4.30 mostra que os resultados também são piores para a FH2.

Desta forma, embora se tenha obtido alguns bons resultados, a substituição do amaciador não é totalmente viável, e não compensa ser posta em prática.

4.4 Comparação das melhores formulações

Após o trabalho desenvolvido, é um ponto de interesse comparar as melhores formulações obtidas e analisar qual dessas formulações tem maior potencial para ser utilizada em escala industrial.

As formulações a serem comparadas nesta subsecção são, então, as seguintes:

- o Formulação óptima obtida por análise DOE da Formulação 1, mas sem a dispersão comercial de nanopartículas – **Formulação A**;
- o Formulação com um aumento de 150% de reticulante e fluorocarboneto e de 50% de nanopartículas de sílica em pó em relação às quantidades iniciais da Formulação 2 – **Formulação B**;
- o Formulação com nanopartículas modificadas – **Formulação C**;
- o Formulação híbrida 1 (Formulação 1 + nanopartículas de sílica em pó) – **Formulação D**.

Dado que os resultados dos restantes testes de caracterização já se encontram representados nas subsecções anteriores, a comparação é feita em termos de manchas. O provete de controlo é um provete sem tratamento.

Assim, para nódoas aquosas, os resultados são apresentados na Tabela 4.4:

Tabela 4.4 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, na comparação das melhores formulações.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Controlo	SL		
	CL	-	-
Formulação A	SL	O provete não ficou manchado 	- 
	CL		
Formulação B	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-
Formulação C	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-
Formulação D	SL		
	CL		

Analisando apenas as nódoas aquosas, as melhores formulações são a B e a D, que têm por base a Formulação 2; no entanto, a Formulação 1 final sem dispersão (Formulação A) está próxima do ideal e, tendo em conta o grau de branco que, em geral, é superior para a Formulação 1, esta formulação parece ser a formulação mais promissora.

Serão analisadas de seguida as nódoas oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela 4.5 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódos oleosas, na comparação das melhores formulações.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Controlo	SL		
	CL	-	-
Formulação A	SL		
	CL		
Formulação B	SL		
	CL		
Formulação C	SL		
	CL		
Formulação D	SL		



Para nódoas oleosas, os provetes com melhor desempenho correspondem à formulação híbrida 1, na qual se introduziu nanopartículas de sílica em pó na Formulação 1; uma vez que esta formulação foi a que teve resultados menos bons para nódoas aquosas, será necessário estabelecer um equilíbrio para o que se pretende.

Na análise dos resultados destas formulações, encontram-se vários pontos contraditórios que devem ser melhor estudados e trabalhados no futuro:

- A formulação D apresenta melhores resultados em termos de nódoas oleosas, que é um dos aspectos principais nos objectivos deste projecto, do que a formulação A, porém, o grau de branco piorou consideravelmente;
- A formulação C conjuga de forma satisfatória todas as características que permitem ter um bom desempenho, no entanto, é difícil dispersar as nanopartículas modificadas e esse seria um problema ainda mais acentuado à escala industrial;
- As formulações A e B são mais facilmente praticáveis em escala industrial, mas o desempenho não é totalmente satisfatório; por outro lado, a formulação A não tem nenhum componente *nano* na sua composição e isso seria importante por uma questão de marketing.

Assim, o ideal seria conjugar estas formulações de forma a conseguir-se um melhor desempenho e a tornar-se viável a produção e a aplicação da formulação resultante em escala industrial.

5 Conclusões

Do estudo da introdução de um amaciador na Formulação 1, em particular do estudo de diferentes amaciadores, concluiu-se que o amaciador Sap tem propriedades oleofóbicas e o amaciador Sip tem propriedades hidrofóbicas. Concluiu-se ainda que estes amaciadores devem ser utilizados em conjunto, de forma a conseguir-se um bom desempenho em termos de hidro e oleofobicidade, sendo que se deve usar maior quantidade de Sap.

No estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1, verificou-se que esse componente destabilizava a solução e o desempenho era bastante prejudicado; concluiu-se, no entanto, que a concentração mínima de branqueador óptico recomendada é suficiente para se atingir um valor de grau de branco satisfatório sem comprometer em demasia as restantes propriedades conferidas pelo acabamento.

A optimização feita por análise DOE indica uma influência negativa da dispersão comercial de nanopartículas na hidro e oleofobicidade e uma influência positiva do fluorocarboneto.

No estudo do efeito da dispersão das nanopartículas, concluiu-se que a sua utilização prejudicava o desempenho em quase todos os aspectos, devido à sua incompatibilidade com a solução amaciadora usada. Neste estudo, foi, também, possível evidenciar a importância da utilização da solução amaciadora Sap:Sip, uma vez que o desempenho da formulação sem nanopartículas foi bastante satisfatório.

A introdução do branqueador óptico na Formulação 2 também prejudicou o desempenho, como se tinha verificado para a Formulação 1. Avaliando os resultados obtidos nos diferentes testes de caracterização, concluiu-se que o branqueador óptico Uvitex® é o que reúne melhores condições para ser usado.

Na optimização do desempenho pelo aumento do reticulante e do fluorocarboneto, verificou-se que um aumento de 100% é melhor em termos de oleofobicidade e um aumento de 200% em termos de hidrofobicidade; concluiu-se, então, que o aumento de 150% é o mais indicado para se conseguir reunir as duas propriedades. Da variação da concentração de nanopartículas de sílica, concluiu-se que, em geral, a influência das nanopartículas é positiva e, por isso, um aumento de 50%-100% deve ser efectuado.

No estudo das formulações híbridas, concluiu-se que a inclusão de nanopartículas de sílica em pó na Formulação 1 é uma opção viável e a ser posta em prática no futuro. No que diz respeito à formulação híbrida 2, embora se tenham obtidos alguns resultados positivos, concluiu-se que não compensa fazer a substituição do amaciador.

No estudo final de comparação das principais e melhores formulações obtidas, não há um consenso que permita optar por uma formulação, pelo que o ideal seria conjugar estas formulações de forma a conseguir-se um melhor desempenho e a tornar-se viável a produção e a aplicação da formulação resultante em escala industrial.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

O presente projecto tinha como principal objectivo desenvolver, melhorar e otimizar as formulações criadas no projecto “Desenvolvimento de formulações para acabamentos têxteis inovadores”.

Para a Formulação 1, os objectivos iniciais consistiam na introdução de um amaciador e num branqueador óptico. Estes objectivos foram introduzidos com sucesso, uma vez que se obteve resultados satisfatórios a todos os níveis: não só em termos de propriedades químicas e físicas, como também em termos de propriedades mecânicas (flexibilidade do tecido tratado).

A optimização desta formulação foi um passo importante no seu desenvolvimento, pois conseguiu-se melhorar o desempenho diminuindo a quantidade de dispersão comercial de nanopartículas, um dos componentes mais dispendiosos da formulação. Também se conseguiu obter uma formulação que confere um acabamento com boas propriedades de hidro e oleofobicidade sem introduzir o componente *nano*.

Para a Formulação 2, a introdução do branqueador óptico não correspondeu totalmente ao objectivo proposto, uma vez que o desempenho é prejudicado por este componente e o grau de branco não atingiu valores superiores a 90%.

No entanto, aumentando a concentração dos principais componentes da formulação (nanopartículas de sílica, fluorocarboneto e reticulante), conseguiu-se melhorar o desempenho. Com estes aumentos há um acréscimo no custo da formulação, mas compensa efectuar-se os aumentos.

Além dos principais objectivos propostos, foram criadas outras formulações, resultantes da combinação das formulações desenvolvidas. Em particular, conseguiu-se melhorar o desempenho da Formulação 1, substituindo a dispersão comercial de sílica por nanopartículas em pó (utilizadas na Formulação 2).

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

No trabalho desenvolvido conseguiu-se obter formulações para aplicar a um substrato de algodão que conferem um acabamento com propriedades de repelência à água e ao óleo e com facilidade de remoção de manchas. Porém, existem vários aspectos a serem melhorados para se tornar possível a aplicação destas formulações à escala industrial, como a estabilidade da emulsão e o método de dispersão das nanopartículas.

Assim, como trabalho futuro, deve-se conjugar as melhores formulações obtidas, de forma a aliar ao bom desempenho as condições necessárias para tornar viável a sua produção e aplicação.

6.3 Apreciação final

O trabalho desenvolvido pode contribuir para o estabelecimento de novas fronteiras de utilização dos produtos têxteis. A aplicação da funcionalidade de facilidade de limpeza em têxteis torna produtos extremamente banais em artigos de elevado conteúdo tecnológico e que respondem às questões práticas do quotidiano. Este é um ponto bastante importante no produto desenvolvido.

Além disso, para além da inovação prática do produto, as formulações desenvolvidas no presente projecto apresentam um elevado potencial para entrarem no mercado nacional e competirem com os produtos desenvolvidos a nível internacional.

Referências

- [1] CITEVE, 2008, <http://www.saberfuncionais.com/docs/texteis.pdf> acessado em 04-03-2009.
- [2] Wong *et al.*, *Selected applications of nanotechnology in textiles*, AUTEX Research Journal, Vol. 6, No 1, March 2006 © AUTEX.
- [3] Wang, Yunzhang ; McBride, Daniel T. : Kohlman, Randolph S.; 2005, *Treated textile substrate and method for making a textile substrate*, US Patent Application 0186873.
- [4] Trendy Science ; *Biomimetics: Borrowing from Biology*, <http://trendyscience.blogspot.com/2007/08/biomimetics-borrowing-from-biology.html> acessado em 04-07-2009.
- [5] Reinstein, Zvi; *Textiles Stain Repellency and Self Cleaning*, 2006.
- [6] <http://www.aboutthelotus.com/files/lotus-effect2-400x300.jpg> acessado em 01-07-2009
- [7] Nano-Tex®, <http://www.nano-tex.com/> acessado em 03-07-2009
- [8] NanoSphere®, <http://www.schoeller-textiles.com/nanosphere/main.asp?site=nanosphere&language=english&webpageID=255> acessado em 03-07-2009.
- [9] Wang, Xiaorong; Wang, Hao; 2006, *Hydrophobic surfaces with nanoparticles*, US Patent Application 0008618.
- [10] Chen, Young-chin; Chung, Hsing-nan; 2006, *Method of preparing fabrics having lotus leaf effect and fabrics having lotus leaf effect*, US Patent Application 0085921.
- [11] Nun, Edwin; Oles, Markus; 2006, *Production of self-cleaning surfaces on textile coatings*, US Patent Application 0128239.
- [12] Yamaguchi, Fumihiko; Yamamoto, Ikuo; Kusumi, Kayo; 2003, *Water- and oil-repellent treatment of textile*, US Patent Application 0051294.
- [13] Valenti, Dominick J.; Balasca, Diana C.; Fang, Xinggao; Michaels, Emily W.; Torres, Eduardo; Walton, Brian D.; 2007, *Stain repellent and release fabric conditioner*, US Patent Application 0131892.

Anexo A - Identificação das séries de ensaios

Neste anexo são identificados os componentes das várias formulações preparadas e as condições de consolidação do acabamento correspondentes.

A.1 Formulação 1

A.1.1 Formulações de estudo

As formulações identificadas na Tabela A.1 são as formulações que serviram para estudar a Formulação antes da otimização por análise DOE.

Tabela A.1 – Identificação das séries de ensaios para a Formulação 1.

Série	Dispersão de NP	Aditivo (NH ₄ Cl a 20%)	Reticulante (Perapret®)	Fluorocarboneto (Fluorolink®)	Amaciador	B.O. (Uvitex®)	Condições de consolidação
T1	50%	0.95%	1.0%	1.0%	-	-	1ºestágio: 130°C, 20 min 2ºestágio: 170°C, 1min
T2	50%	0.95%	1.0%	1.0%	-	-	100°C, 10 min
T3	50%	0.95%	1.0%	1.0%	2.0% Dow Corning® A	-	130°C, 10 min
T4	50%	0.95%	1.0%	1.0%	6.0% Dow Corning® A	-	130°C, 10 min
T5	50%	0.95%	1.0%	1.0%	4.0% Dow Corning® A	-	130°C, 10 min
T6	50%	0.95%	1.0%	1.0%	6.0% Dow Corning® A	-	130°C, 20 min
T7	50%	0.95%	1.0%	1.0%	10.0% Dow Corning® A	-	130°C, 10 min
T8	50%	0.95%	1.0%	1.0%	2.0% Dow Corning® A	-	130°C, 10 min
T9	50%	0.95%	1.0%	1.0%	2.0%	-	130°C, 10 min

	Dow Corning® B						
T10	50%	0.95%	1.0%	1.0%	2.0% Sap	-	130°C, 10 min
T11	50%	0.95%	1.0%	1.0%	2.0% Sip	-	130°C, 10 min
T12	50%	0.95%	1.0%	1.0%	4.0% Sap	-	130°C, 10 min
T13	50%	0.95%	1.0%	1.0%	4.0% Sip	-	130°C, 10 min
T14	50%	0.95%	1.0%	1.0%	6.0% (50%Sap:50% Sip)	-	130°C, 20 min
T15	50%	0.95%	1.0%	1.0%	-	-	130°C, 10 min
T16	50%	0.95%	1.0%	1.0%	-	-	130°C, 10 min
T17	50%	0.95%	1.0%	1.0%	6.0% (75%Sap:25% Sip)	-	130°C, 10 min
T18	50%	0.95%	1.0%	1.0%	6.0% (75%Sap:25% Sip)	1.2%	130°C, 10 min
T19	33.7%	1.3%	1.4%	1.4%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	-	130°C, 10 min
T20	50%	0.95%	1.0%	0.5%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	-	130°C, 10 min
T21	33.7%	1.3%	1.4%	1.4%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	-	150°C, 6 min
T22	50%	0.95%	1.0%	1.0%	6.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	130°C, 10 min
T23	25%	0.95%	1.0%	1.0%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	-	130°C, 10 min
T24	50%	0.95%	1.0%	1.0%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	-	130°C, 10 min

A.1.2 Ensaios do DOE

As formulações identificadas na Tabela A.2 são as formulações preparadas para a realização dos ensaios do planeamento da análise DOE. No final da tabela encontram-se também identificadas as formulações “óptimas”.

Tabela A.2 – Identificação das séries dos ensaios do DOE para a Formulação 1.

Série	Dispersão de NP	Aditivo (NH ₄ Cl a 20%)	Reticulante (Perapret®)	Fluorocarbonet o (Fluorolink®)	Amaciador	B.O. (Uvitex®)	Condições de consolidação
E1	35.0%	0.95%	1.0%	0.50%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E2	35.0%	0.95%	1.0%	0.50%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E3	35.0%	0.95%	1.0%	1.63%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E4	16.3%	0.95%	1.0%	0.88%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E5	10.0%	0.95%	1.0%	0.50%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E6	28.8%	0.95%	1.0%	0.88%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E7	10.0%	0.95%	1.0%	0.50%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E8	22.5%	0.95%	1.0%	2.00%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E9	22.5%	0.95%	1.0%	2.00%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min

E10	22.5%	0.95%	1.0%	0.88%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E11	35.0%	0.95%	1.0%	1.25%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E12	35.0%	0.95%	1.0%	1.25%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E13	10.0%	0.95%	1.0%	0.50%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E14	10.0%	0.95%	1.0%	2.00%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E15	10.0%	0.95%	1.0%	2.00%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E16	22.5%	0.95%	1.0%	1.25%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E17	22.5%	0.95%	1.0%	0.50%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E18	35.0%	0.95%	1.0%	2.00%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E19	10.0%	0.95%	1.0%	1.25%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
E20	35.0%	0.95%	1.0%	2.00%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
F10C M	10.0%	0.95%	1.0%	2.00%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min
F10S M	-	0.95%	1.0%	2.00%	2.0% (75%Sap:25% Sip)	0.6%	160°C, 6 min

A.2 Formulação 2

As formulações identificadas na Tabela A.3 são as formulações preparadas no estudo da Formulação 2.

Tabela A 3 – Identificação das séries de ensaios para a Formulação 2.

Série	Nanopartículas	Reticulante (Meikanate®)	Fluorocarbonet o (Fluorolink®)	Amaciador (Dow Corning® A)	Branqueador óptico	Condições de consolidação
T1	1.00% Dispersão comercial	0.75%	6.25%	4.50%	-	160°C, 6 min
T2	0.50%	0.75%	6.25%	4.50%	-	160°C, 6 min
T3	-	0.75%	6.25%	4.50%	-	160°C, 6 min
T4	0.50%	0.75%	6.25%	4.50%	0.60% Uvitex®	160°C, 6 min
T5	0.50%	0.75%	6.25%	4.50%	0.60% Blankophor® A	160°C, 6 min
T6	0.50%	0.75%	6.25%	4.50%	0.60% Blankophor® B	160°C, 6 min
T7	0.50%	0.75%	6.25%	4.50%	0.30% Blankophor® A	160°C, 6 min
T8	0.50%	1.50%	12.50%	4.50%	0.60% Uvitex®	160°C, 6 min
T9	0.50%	1.50%	12.50%	4.50%	-	160°C, 6 min
T10	0.50%	1.50%	12.50%	9.00%	0.60% Uvitex®	160°C, 6 min
T11	0.50%	1.125%	9.375%	4.50%	0.60% Uvitex®	160°C, 6 min
T12	0.50%	2.25%	18.75%	4.50%	0.60% Uvitex®	160°C, 6 min
T13	0.10%	1.875%	15.625%	4.50%	0.60% Uvitex®	160°C, 6 min
T14	1.00%	1.875%	15.625%	4.50%	0.60%	160°C, 6 min

					Uvitex®	
T15	0.25%	1.875%	15.625%	4.50%	0.60% Uvitex®	160°C, 6 min
T16	0.75%	1.875%	15.625%	4.50%	0.60% Uvitex®	160°C, 6 min
FNM	0.50% NP modificadas	0.75%	6.25%	4.50%	-	160°C, 6 min

A.3 Formulações híbridas

As formulações híbridas são expostas na tabela A.4.

Tabela A.4 – Identificação das séries correspondentes às Formulações híbridas.

Série	NP em pó	Aditivo (NH ₄ Cl a 20%)	Reticulante	Fluorocarbonet o (Fluorolink®)	Amaciador (75% Sap:25% Sip)	B.O. (Uvitex®)	Condições de consolidação
FH1	0.75%	0.95%	1.00% Perapret®	2.00%	2.0%	0.6%	160°C, 6 min
FH2	0.75%	0.95%	1.875% Meikanate®	15.625%	4.5%	0.6%	160°C, 6 min

Anexo B - Teste de solidez das manchas à lavagem

Este teste permite avaliar a solidez das manchas à lavagem; para isso, registou-se fotograficamente as manchas antes e após lavagem nos vários provetes em estudo.

As nódoas aquosas e oleosas encontram-se identificadas na Figura B.1:



Figura B.1 – Identificação das nódoas e da sua localização em provetes sem tratamento.

Estas nódoas servem de controlo para se comparar os resultados obtidos para os provetes com tratamento.

De seguida são apresentados os vários resultados obtidos nos estudos referidos ao longo da presente tese.

B.1 Formulação 1

B.1.1 Estudo de diferentes amaciadores

No estudo de diferentes amaciadores foram estudados e comparados quatro amaciadores diferentes: Dow Corning® A, Dow Corning® B, Sap e Sip.

Na Tabela B.1 encontram-se os resultados obtidos para nódoas aquosas:

Tabela B.1 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Sem amaciador	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-
Dow Corning® A	SL		
	CL		
Dow Corning® B	SL		
	CL		
Sap	SL		
	CL		
Sip	SL		
	CL		

Observando as imagens da tabela anterior, verifica-se que, em geral, os resultados não são muito satisfatórios uma vez que todos os provetes com amaciador ficam manchados e, após lavagem, ainda se notam algumas nódoas.

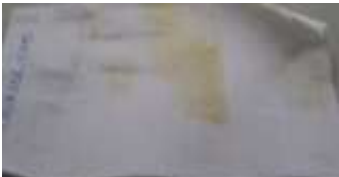
Quanto à solidez do acabamento, os resultados são bastante positivos, pois, nos provetes submetidos à lavagem de 5 ciclos, as nódoas não são tão notáveis.

Os provetes com acabamento com o amaciador Sip apresentam os melhores resultados pois quase não ficam manchados com os líquidos aquosos, logo é um bom indicativo para que este amaciador seja o escolhido.

Serão analisadas de seguida as nódoas oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela B.2 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo de diferentes amaciadores para a Formulação 1.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Sem amaciador	SL		
	CL		
Dow Corning® A	SL		
	CL		

Dow Corning® B	SL		
	CL		
Sap	SL		
	CL		
Sip	SL		
	CL		

Em geral, os resultados são pouco satisfatórios pois as nódoas são bastante visíveis mesmo após lavagem; a solidez das manchas à lavagem é elevada.

Quanto à solidez do acabamento, verifica-se uma boa solidez à semelhança do que se observou para as nódoas aquosas.

Comparando entre os diferentes amaciadores, exclui-se de imediato o Dow Corning® A, pois são os provetes onde as nódoas são mais sólidas. Embora os restantes provetes apresentem aspectos semelhantes, no momento em que foi realizado o teste, verificou-se que os provetes impregnados com a formulação com Sap apresentavam maior repelência às substâncias oleosas, em particular ao azeite.

Os amaciadores Sip e Sap parecem ser os amaciadores mais promissores.

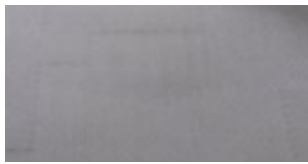
B.1.2 Estudo de uma solução amaciadora

No estudo de uma solução amaciadora foram comparados os resultados obtidos para os amaciadores Sap e Sip e para duas soluções amaciadoras que conjugavam ambos os amaciadores (uma em que a proporção de amaciadores era 50%Sap:50%Sip e outra com proporção 75%Sap:25%Sip).

Na Tabela B.3 encontram-se os resultados obtidos para nódos aquosas:

Tabela B.3 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódos aquosas, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Sem amaciador	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-
Sap	SL		
	CL		
Sip	SL		
	CL		
50%:50%	SL		
	CL		

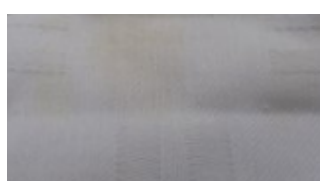
75%:25%	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL		

As formulações com ambos os amaciadores apresentam melhores resultados, pelo que usar o Sap e o Sip em conjunto parece ser uma boa solução. Observando os resultados para essas duas formulações, tem-se que a proporção 75%:25% apresenta resultados próximos do óptimo.

Serão analisadas de seguida as nódoas oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela B.4 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo de uma solução amaciadora para a Formulação 1.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Sem amaciador	SL		
	CL		
Sap	SL		
	CL		
Sip	SL		

	CL		
50%:50%	SL		
	CL		
75%:25%	SL		
	CL		

Para nódoas oleosas, também se verifica que os resultados melhoram quando os amaciadores são usados em conjunto; para a proporção de 75%:25%, os provetes ficam menos manchados, em particular com o azeite, o que já se verificou para nódoas aquosas.

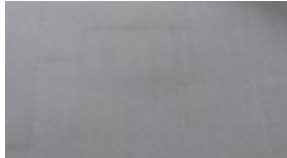
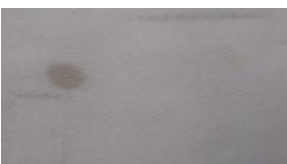
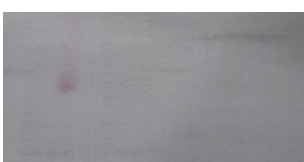
Assim sendo, é mais indicado usar o Sap e o Sip em conjunto, na proporção de 75%:25%.

B.1.3 Introdução do branqueador óptico

O branqueador óptico introduzido na Formulação 1 foi o Uvitex®; para se estudar o efeito dessa introdução, foram comparados os resultados obtidos para a formulação com amaciador mas sem branqueador óptico e para as formulações com o Uvitex® presente nas concentrações de 6g/L e 12 g/L.

Na Tabela B.5 encontram-se os resultados obtidos para nódoas aquosas:

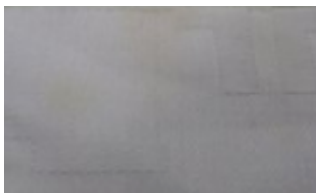
Tabela B.5 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódos aquosas, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Sem B.O.	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL		
B.O. (6 g/L)	SL		
	CL		
B.O. (12 g/L)	SL		
	CL		

O branqueador óptico em menor concentração parece apresentar piores resultados; no entanto, verificou-se, aquando da consolidação, que os provetes impregnados com a formulação com branqueador óptico na concentração de 12 g/L tinham um aspecto amarelado e ressequido. Este facto pode estar a influenciar os resultados, pois parece ter havido uma melhor consolidação do acabamento.

Serão analisadas de seguida as nódos oleosas, e os resultados obtidos nas várias séries são os seguintes:

Tabela B.6 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da introdução do branqueador óptico na Formulação 1.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Sem B.O.	SL		
	CL		
B.O. (6 g/L)	SL		
	CL		
B.O. (12 g/L)	SL		
	CL		

Para nódoas oleosas, também se observa melhores resultados para a concentração de 12 g/L, provavelmente pela hipótese sugerida na análise das nódoas aquosas.

Pelo teste da solidez das manchas, a concentração parece ser a mais indicada, mas é importante referir que os melhores resultados podem dever-se à consolidação.

B.1.4 Estudo do efeito da dispersão de nanopartículas

Neste estudo comparou-se os resultados obtidos para a formulação ótima obtida na análise DOE e para uma formulação semelhante mas sem a dispersão comercial de nanopartículas na sua formulação, de forma a verificar a importância dessa dispersão.

Na Tabela B.7 encontram-se os resultados obtidos para nódoas aquosas:

Tabela B.7 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Com dispersão de nanopartículas	SL		
	CL		
Sem dispersão de nanopartículas	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL		

Pelos resultados obtidos para nódoas aquosas, verifica-se que a dispersão de nanopartículas, além de não parecer fundamental, prejudica os resultados.

Serão analisadas de seguida as nódoas oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela B.8 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódos oleosas, no estudo do efeito da dispersão de nanopartículas na Formulação 1.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Com dispersão de nanopartículas	SL		
	CL		
Sem dispersão de nanopartículas	SL		
	CL		

Para nódos oleosas, as diferenças não são muito significativas, porém os provetes impregnados com a formulação sem nanopartículas parecem ficar menos manchados com o ketchup.

Assim sendo, pelo teste da solidez das manchas, verifica-se que a dispersão comercial de nanopartículas numa resina não é essencial para se conseguir os objectivos pretendidos.

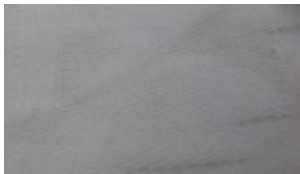
B.2 Formulação 2

B.2.1 Aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto

Foram estudadas diferentes formulações com composições semelhantes, nas quais se fez um gradual aumento de Meikanate® e de Fluorolink®, mantendo as proporções entre eles. Tendo por base a formulação com as quantidades habituais destes componentes, fez-se um aumento de 50%, 100% e 200%, e comparou-se os resultados obtidos para essas formulações.

Na Tabela B.9 encontram-se os resultados obtidos para nódoas aquosas:

Tabela B.9 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Referência	SL		
	CL	-	-
+ 50%	SL		
	CL	O provete não ficou manchado	-
+ 100%	SL		
	CL	O provete não ficou manchado	-
+ 200%	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-

Verifica-se que o café não mancha nenhum dos provetes em teste. Como o vinho é o líquido que melhor ilustra o desempenho dos provetes em relação às nódoas aquosas, será com base neste líquido que será feita a análise: pode observar-se que, à medida que se aumenta a quantidade de reticulante e de fluorocarboneto, o desempenho melhora, sendo que para um aumento de 200% consegue-se que o tecido não fique manchado.

É de notar que a nódoa de vinho desaparece após a lavagem, pelo que se conclui que a solidez dessa nódoa é baixa como se pretende.

Nos provetes submetidos à lavagem de 5 ciclos o tecido não fica manchado, o que indica que a solidez do acabamento à lavagem é boa.

Serão analisadas de seguida as nódoas oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela B.10 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo do aumento da concentração de reticulante e fluorocarboneto na Formulação 2.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Referência	SL		
	CL	-	-
+ 50%	SL		
	CL		
+ 100%	SL		
	CL		
+ 200%	SL		
	CL		

Para nódoas oleosas, em particular para a nódoa de ketchup, também se verifica que há uma melhoria gradual com o aumento dos componentes em estudo, e verifica-se que o azeite não mancha o tecido para os aumentos de 100% e de 200%.

Relativamente à solidez do acabamento à lavagem, em geral verifica-se que os resultados obtidos são melhores nos provetes submetidos à lavagem de 5 ciclos; para o provete com o aumento de 200% os resultados não são melhores mas pode dizer-se que a solidez é satisfatória, uma vez que o tecido não fica mais manchado.

Pelo teste da solidez das manchas, verifica-se que o aumento do Meikanate® e do Fluorolink® é importante para se conseguir bons resultados.

B.2.2 Variação da concentração de nanopartículas de sílica

Tendo por base a formulação com um aumento de 150% de reticulante e de fluorocarboneto, foram preparadas e analisadas quatro formulações, nas quais se variou negativa e positivamente a percentagem de nanopartículas presentes na formulação: -80%, -50%, +50% e +100% de nanopartículas.

Na Tabela B.11 encontram-se os resultados obtidos para nódoas aquosas:

Tabela B.11 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2.

Antes da lavagem			Depois da lavagem
- 80%	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-
- 50%	SL		
	CL	O provete não ficou manchado	-

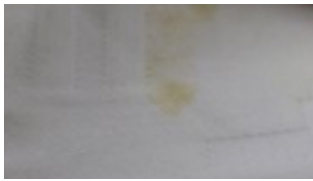
+ 50%	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-
+ 100%	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-

Neste teste não é possível intuir sobre a influência das nanopartículas pois, em geral, o vinho e o café não mancham; apenas para a redução de 50% se nota uma nódoa pouco visível de vinho.

Desta forma, serão analisadas de seguida as nódoas oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela B.12 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da variação da concentração de nanopartículas de sílica na Formulação 2.

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
- 80%	SL		
	CL		
- 50%	SL		
	CL		

+ 50%	SL		
	CL		
+ 100%	SL		
	CL		

Para nódoas oleosas, os resultados são contraditórios quando se analisa as manchas de azeite e as manchas de ketchup: a mancha de azeite é sucessivamente menos visível à medida que se tem maior quantidade de nanopartículas, enquanto o ketchup faz-se notar mais nos provetes em que a percentagem de nanopartículas de sílica é maior. Como o azeite é uma substância mais oleosa, a análise da mancha respectiva terá mais peso na avaliação final da influência das nanopartículas.

B.2.3 Estudo da natureza das nanopartículas de sílica

Para se estudar o efeito da natureza das nanopartículas de sílica, foram comparadas duas formulações com composição semelhante, mas com nanopartículas de diferente natureza: uma foi preparada com nanopartículas em pó e outra com nanopartículas modificadas.

Na Tabela B.13 encontram-se os resultados obtidos para nódoas aquosas:

Tabela B.13 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódos aquosas, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.

Antes da lavagem			Depois da lavagem
NP dispersas	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-
NP modificadas	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-

Embora não se possa afirmar qual a natureza das nanopartículas que permite um melhor desempenho em termos de nódos aquosas, pois o vinho e o café não mancham em nenhum dos casos, pode concluir-se que a utilização de nanopartículas modificadas resulta.

Serão analisadas de seguida as nódos oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela B.14 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódos oleosas, no estudo da natureza das nanopartículas de sílica na Formulação 2.

Antes da lavagem			Depois da lavagem
NP dispersas	SL		
	CL		
NP modificadas	SL		
	CL		

Para nódos oleosas, além de se confirmar que a utilização das nanopartículas modificadas é uma opção viável, verifica-se que o desempenho é melhor.

B.3 Formulações híbridas

B.3.1 Estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1

Para estudar o efeito da introdução das nanopartículas na Formulação 1, comparou-se a formulação híbrida 1 com a formulação óptima sem a dispersão comercial de nanopartículas numa resina que se preparou no final do estudo da Formulação 1.

Na Tabela B.15 encontram-se os resultados obtidos para nódoas aquosas:

Tabela B.15 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Formulação 1	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL		
F1 com nanopartículas	SL		
	CL		

A nódoa de vinho é visível no provete, sem lavagem, correspondente à formulação híbrida 1, logo a inclusão das nanopartículas na Formulação 1 prejudica ligeiramente o desempenho em termos de nódoas aquosas.

Serão analisadas de seguida as nódoas oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela B.16 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da introdução das nanopartículas na Formulação 1 (Formulação híbrida 1).

		Antes da lavagem	Depois da lavagem
Formulação 1	SL		
	CL		
F1 com nanopartículas	SL		
	CL		

Ao contrário do que se verificou para nódoas aquosas, o desempenho em termos de nódoas oleosas é consideravelmente melhor na formulação com nanopartículas, uma vez que o azeite não mancha e a nódoa de ketchup é menos perceptível.

Tendo em conta apenas o teste de solidez das manchas à lavagem, a formulação híbrida 1 resulta embora haja uma ligeira diminuição do desempenho para nódoas aquosas.

B.3.2 Estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2

Neste estudo, comparou-se a melhor formulação obtida no final do estudo da Formulação 2 (+150% de reticulante e fluorocarboneto e +50% de nanopartículas de sílica) com uma formulação semelhante mas na qual se utilizou a solução amaciadora da Formulação 1 (75%Sap:25%Sip).

Na Tabela B.17 encontram-se os resultados obtidos para nódoas aquosas:

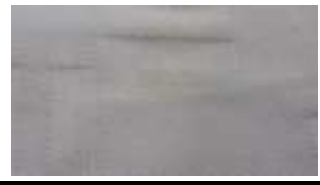
Tabela B.17 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas aquosas, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2).

Antes da lavagem			Depois da lavagem
Formulação 2	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-
F2 com Sapamine/Sipell	SL	O provete não ficou manchado	-
	CL	O provete não ficou manchado	-

Pela análise das nódoas aquosas, pode intuir-se que a formulação híbrida 2 é viável, uma vez que os resultados permanecem satisfatórios (os provetes não ficam manchados).

Serão analisadas de seguida as nódoas oleosas, e os resultados para as mesmas séries são os seguintes:

Tabela B.18 – Resultados obtidos no teste de solidez das manchas para nódoas oleosas, no estudo da utilização de uma solução amaciadora alternativa na Formulação 2 (Formulação híbrida 2).

Antes da lavagem			Depois da lavagem
Formulação 2	SL		
	CL		
F2 com Sapamine/Sipell	SL		
	CL		

Para nódoas oleosas, existem dois resultados a focar: a nódoa de ketchup é menos visível para a formulação híbrida, no entanto, nesses mesmos provetes o azeite mancha. Como já se verificou em estudos anteriores que o azeite é mais representativo do nível da oleofobicidade, este aspecto parece ser prejudicado com a substituição do amaciador.

Em suma, embora se tenha obtido alguns bons resultados, a substituição do amaciador não é totalmente viável, e não compensa ser posta em prática.

B.3 Nível das manchas

Na análise DOE, foi necessário estabelecer uma escala para classificar as nódoas e assim obter um modelo matemático para as nódoas.

A escala utilizada encontra-se definida nas tabelas que se seguem. O nível 1 corresponde ao pior resultado obtido e o nível 5 corresponde ao melhor (sem manchas).

Tabela B.19 – Escala das manchas antes da lavagem.

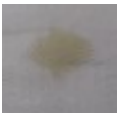
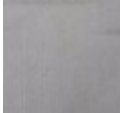
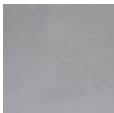
	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5
Vinho					
Café					
Azeite					
Ketchup					
Maionese					

Tabela B.20 – Escala das manchas depois da lavagem.

	Nível 1	Nível 2	Nível3	Nível 4	Nível 5
Vinho					
Café	-	-	-		
Azeite	-	-	-		
Ketchup	-				
Maionese	-	-	-		

Alguns níveis não têm uma imagem atribuída devido ao facto de não haver nódoas consideradas más, após a lavagem; apenas para o vinho e para o ketchup se consegue ter uma escala mais alargada, uma vez que as nódoas correspondentes são nódoas sólidas.

Anexo C - Caracterização do substrato: imagens complementares

C.1 Testes de Repelência (TRA e TRO)

Nos testes de repelência, foram colocadas gotas de água ou óleo sobre o provete, conforme a disposição apresentada nas figuras seguintes.



Figura C.1 – Aspecto das gotas de água no início do TRA.

No TRA, quando as gotas de água são depositadas sobre o provete, se o substrato for hidrofóbico, as gotas são quase perfeitamente esféricas, como se pode ver pela Figura C.1.

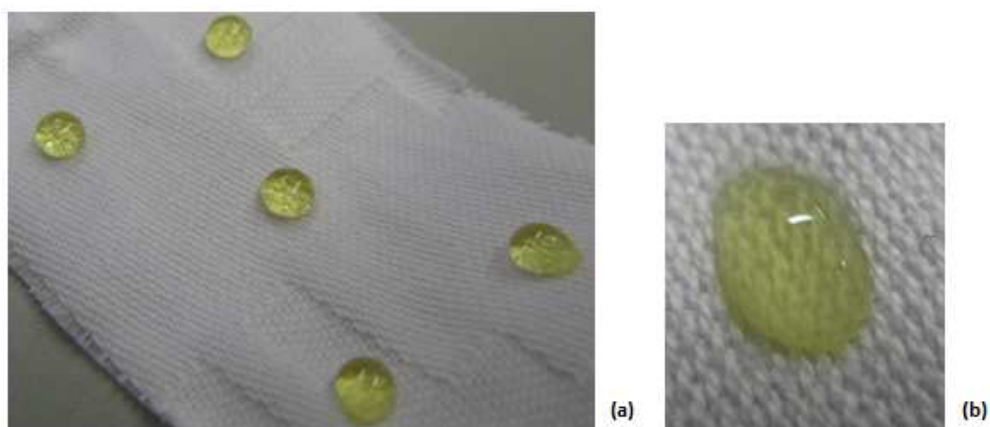


Figura C.2 – Aspecto das gotas de óleo no TRO: (a) início do teste; (b) gota de óleo a ser absorvida.

No TRO, observa-se algo semelhante ao observado no TRA; na Figura C.2 (b) pode ver-se o momento em que se considerou que a gota estava a ser absorvida e se registou o tempo de repelência.

C.2 Medição de ângulos de contacto

Na medição de ângulos de contacto, a imagem da gota sobre o substrato é registada através da câmara e é feita a leitura dos ângulos de contacto. Nas imagens seguintes são apresentados dois exemplos de provetes tratados com as formulações desenvolvidas, onde é possível observar as propriedades hidro e oleofóbicas do acabamento.

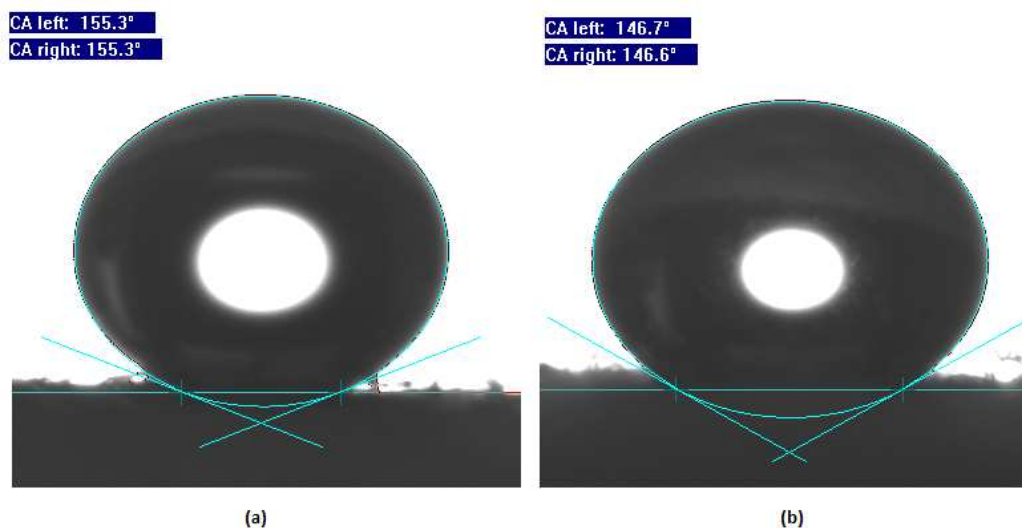


Figura C.3 – Gotas sobre um provete tratado com a Formulação 1: (a) gota de água; (b) gota de óleo.

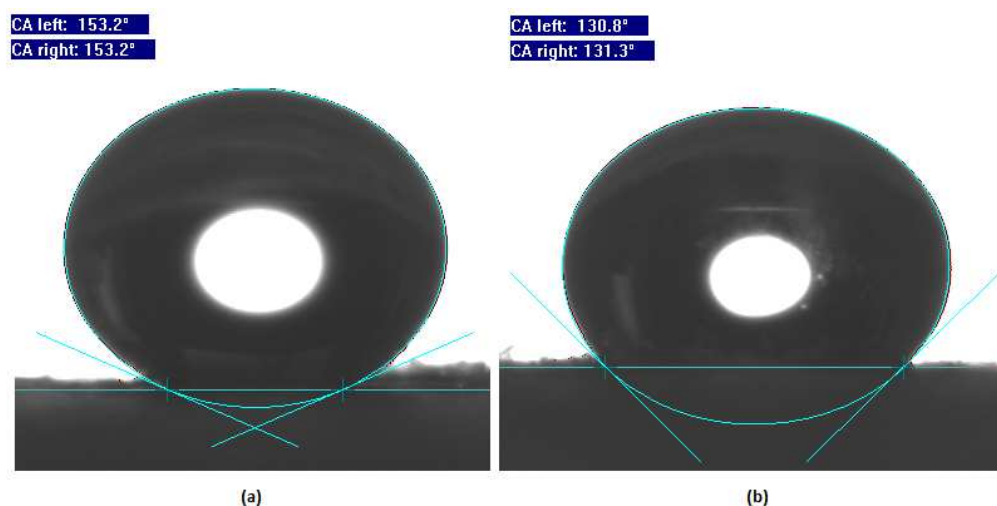


Figura C.4 – Gotas sobre um provete tratado com a Formulação 2: (a) gota de água; (b) gota de óleo.

Nas Figuras C.3 e C.4 vê-se que em (a) o ângulo que a gota de água forma com a superfície tem uma amplitude superior a 150°, o que indica superhidrofobicidade do provete tratado; em (b) verifica-se que o provete é oleofóbico e está próximo da superoleofobicidade.

C.3 Imagens obtidas por SEM

A microscopia electrónica de varrimento permite produzir imagens com uma elevada resolução e, além disso, devido à forma como as imagens são formadas, as imagens SEM têm uma aparência tridimensional e permitem para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra.

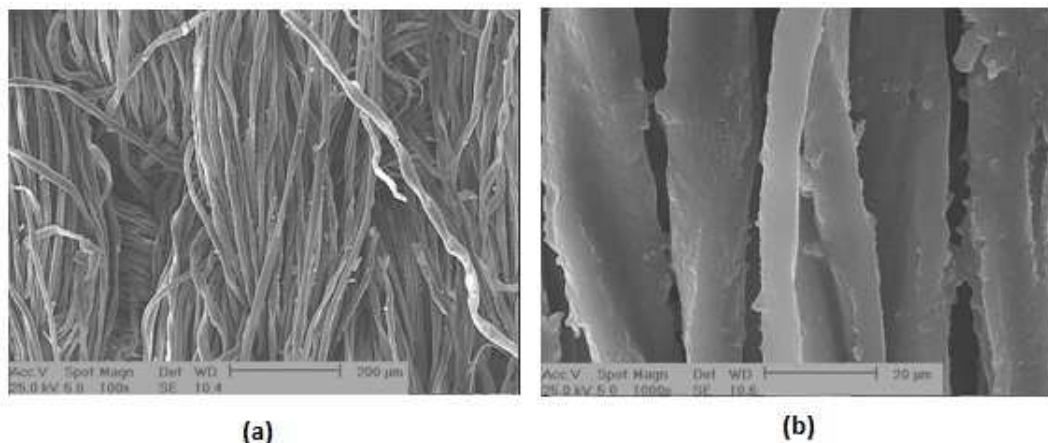


Figura C.5 – Provete tratado com a Formulação 1, sem dispersão de nanopartículas: (a) x100; (b) x1000.

Na Figura C.5 é possível observar o filme que o fluorocarboneto forma em torno das fibras de algodão.

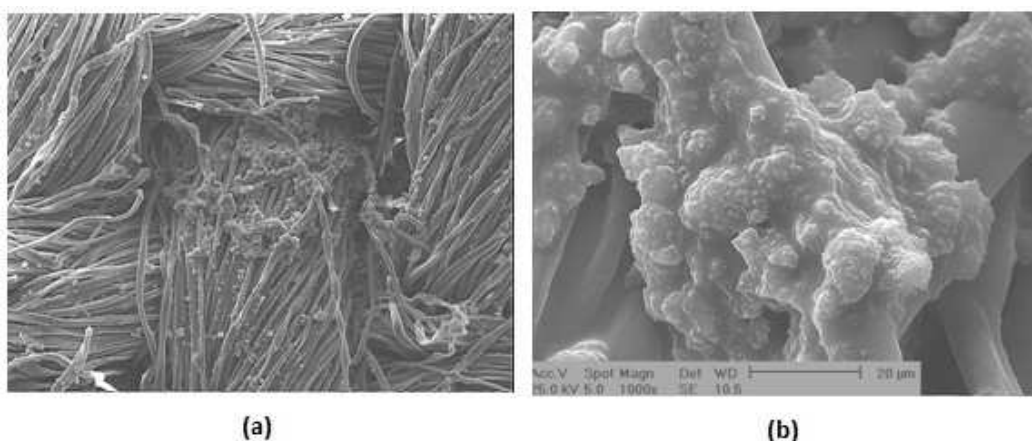


Figura C.6 – Provete tratado com a Formulação 2, sem aumento nem redução dos principais componentes: (a) x100; (b) x1000.

Na figura anterior, uma vez que o acabamento tem na sua composição nanopartículas de sílica, é possível observar essas nanopartículas sobre as fibras de algodão, que formam pequenos agregados nalgumas zonas; observa-se, também, que o fluorocarboneto forma uma camada muito fina e cobre as nanopartículas sem, no entanto, comprometer as microrrugosidades criadas pelas nanopartículas.

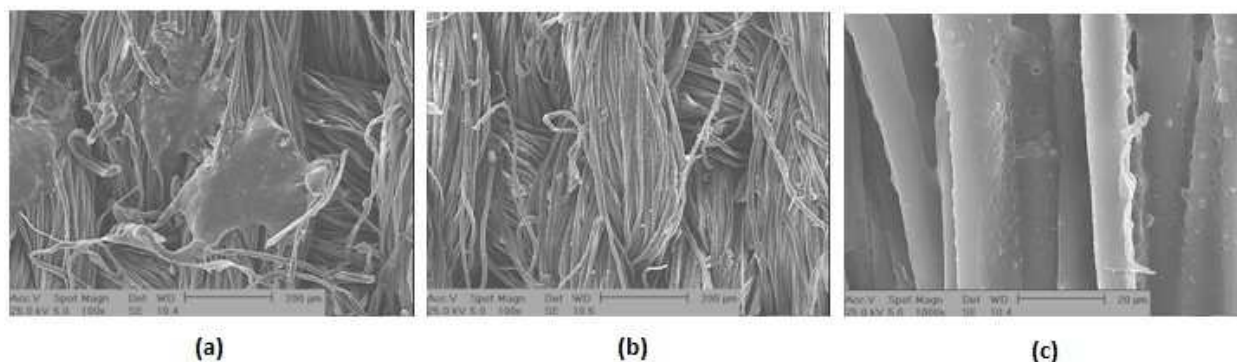


Figura C.7 – Provete tratado com a *Formulação 2*, com um aumento de 200% de reticulante e fluorocarboneto: (a) x100; (b) x100; (c) x1000.

Para a formulação com um aumento de 200% de reticulante e fluorocarboneto, a quantidade excessiva destes componentes cobre quase por completo as nanopartículas; em algumas zonas até se formam aglomerados dos componentes em excesso como se pode ver na Figura C.7 (a).

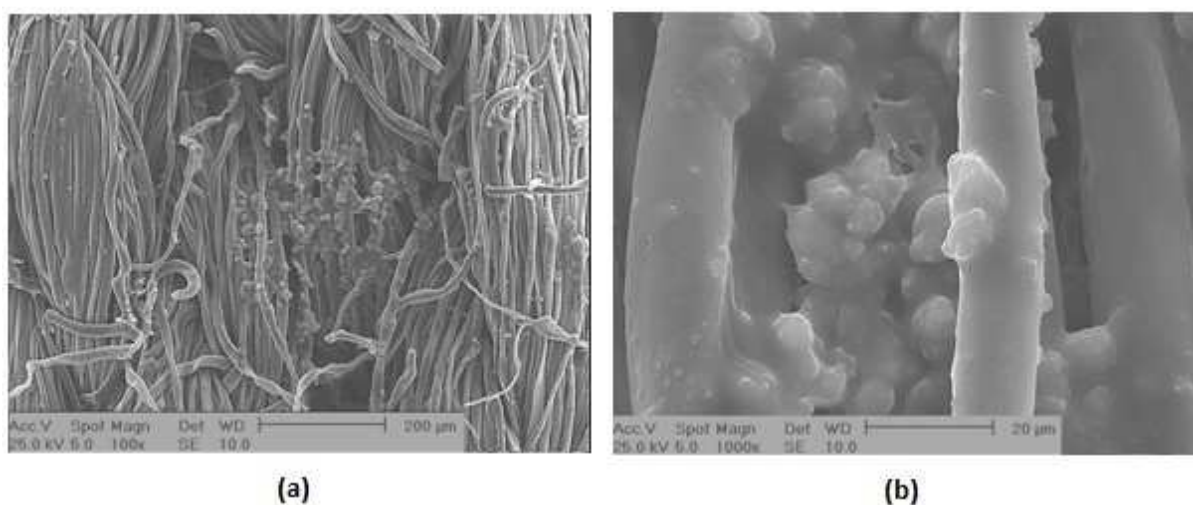


Figura C.8 – Provete tratado com a *Formulação 2*, com um aumento de 150% de reticulante e fluorocarboneto e 100% de nanopartículas de sílica: (a) x100; (b) x1000.

Neste caso, o aspecto é semelhante ao que se observa na Figura C.6; assim, verifica-se que é necessário haver um compromisso entre a quantidade de fluorocarboneto, reticulante e nanopartículas, de maneira a que as nanopartículas formem microrrugosidades à superfície do substrato, o fluorocarboneto forme um filme em torno das nanopartículas e das fibras de algodão e o reticulante assegure uma boa solidez do acabamento.

Anexo D - Análise DOE: resultados complementares

D.1 Resposta 1

Na análise dos resultados obtidos para os provetes sem lavagem no TRA (resposta 1), o modelo mais apropriado é o modelo quadrático, com influência da dispersão de nanopartículas, do Fluorolink® e da dispersão².

A equação obtida em termos de factores codificados é a seguinte:

$$SL_TRA = 23.84 - 10.95*A + 7.75*B + 8.79*A^2$$

Em que A corresponde à dispersão de nanopartículas e B ao Fluorolink.

Na Figura D.1, é apresentado o gráfico que evidencia a influência da dispersão de nanopartículas e do fluorocarboneto, para o TRA; as cores frias correspondem aos piores resultados e as cores quentes correspondem aos resultados pretendidos.

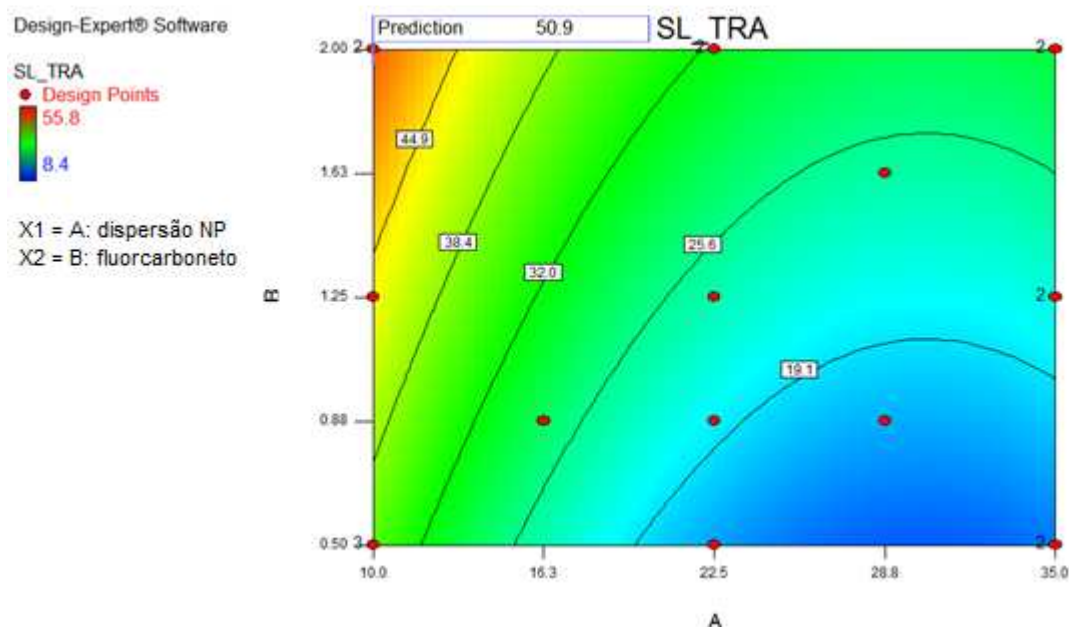


Figura D.1 – Gráfico de otimização para a resposta 1 da análise DOE.

Pela análise do gráfico, verifica-se que se obtém bons resultados para uma baixa percentagem de dispersão de nanopartículas, no entanto, é preciso uma quantidade considerável de fluorocarboneto: para uma percentagem de 10% de dispersão, é aconselhável usar pelo menos 1.25% de Fluorolink®.

D.2 Resposta 2

Para a resposta 2, o modelo que o programa indicou como mais significativo foi o modelo linear, apenas com influência do fluorocarboneto.

A equação do modelo em termos de factores codificados é a seguinte:

$$SL_ACO = 127.34 + 7.78*B$$

Em que B corresponde ao Fluorolink.

Na Figura D.2, é apresentado o gráfico que evidencia a influência da dispersão de nanopartículas e do Fluorolink®, na amplitude dos ângulos de contacto com óleo.

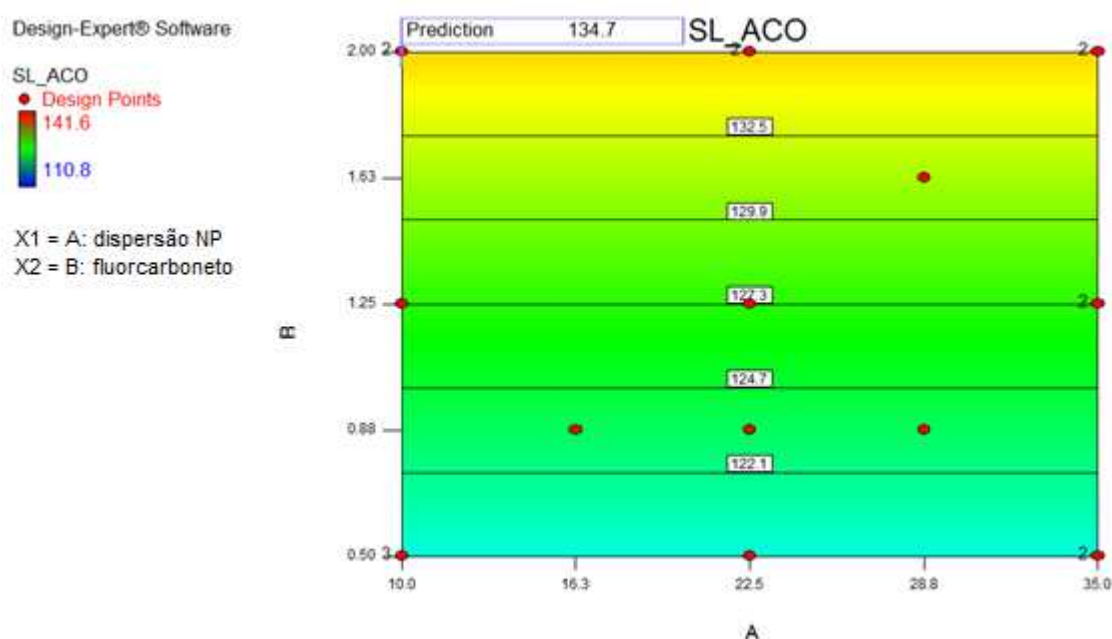


Figura D.2 – Gráfico de otimização para a resposta 2 da análise DOE.

O gráfico demonstra visivelmente a influência apenas do fluorocarboneto; quanto maior a percentagem desse componente, melhor o desempenho em termos de ângulos de contacto com óleo.

D.3 Resposta 3

O modelo que o programa indicou como mais significativo para a resposta 3 foi o modelo linear, apenas com influência da dispersão de nanopartículas.

A equação do modelo em termos de factores codificados é a seguinte:

$$SL_GB = 91.04 + 1.87 \cdot A$$

Em que A corresponde à dispersão.

Na Figura D.3, é apresentado o gráfico que evidencia a influência da dispersão de nanopartículas e do fluorocarboneto, no grau de branco, para um substrato sem lavagem de 5 ciclos.

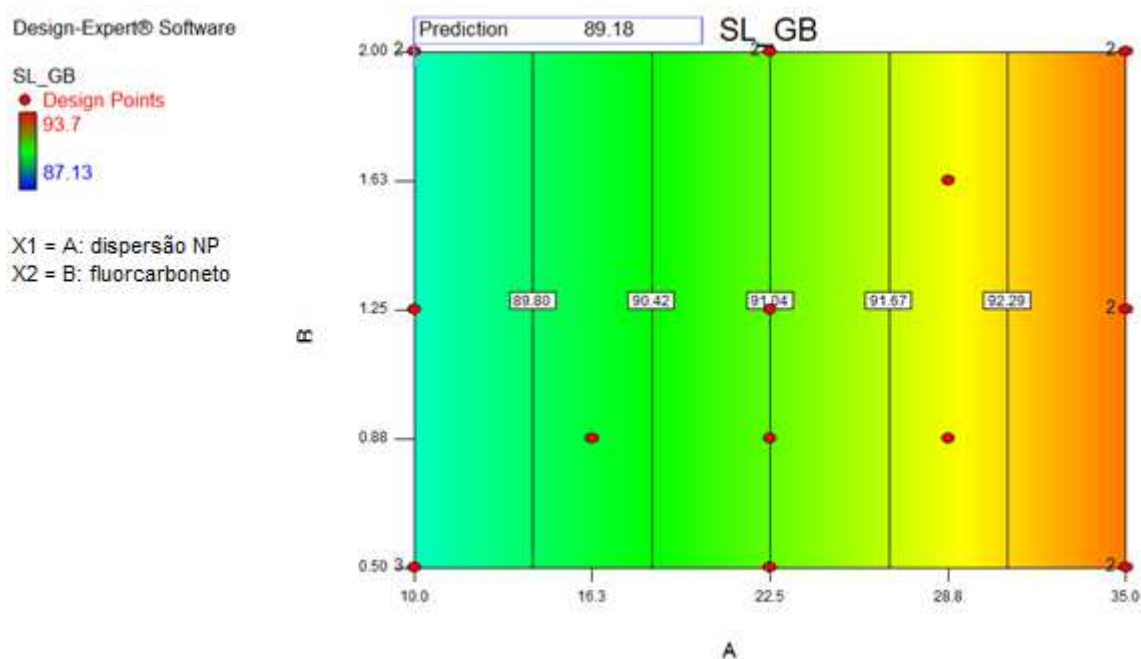


Figura D.3 – Gráfico de otimização para a resposta 3 da análise DOE.

Pelo gráfico da figura anterior, tem-se uma melhor visão da influência da dispersão de nanopartículas no grau de branco; no entanto, mesmo para baixas quantidade de dispersão, o grau de branco está num nível satisfatório.

D.4 Resposta 4

O modelo que o programa indicou como mais significativo para a resposta 4 foi o modelo 2FI, com influência dos dois compostos em estudo e da interação entre eles.

A equação do modelo em termos de factores codificados é a seguinte:

$$\text{Azeite SL AL} = 3.75 - 0.53 \cdot A + 0.95 \cdot B + 0.57 \cdot A \cdot B$$

Em que A corresponde à dispersão de nanopartículas e B corresponde ao Fluorolink®.

Na Figura D.4, é apresentado o gráfico que evidencia a influência da dispersão e do fluorocarboneto, no nível da mancha de azeite antes da lavagem.

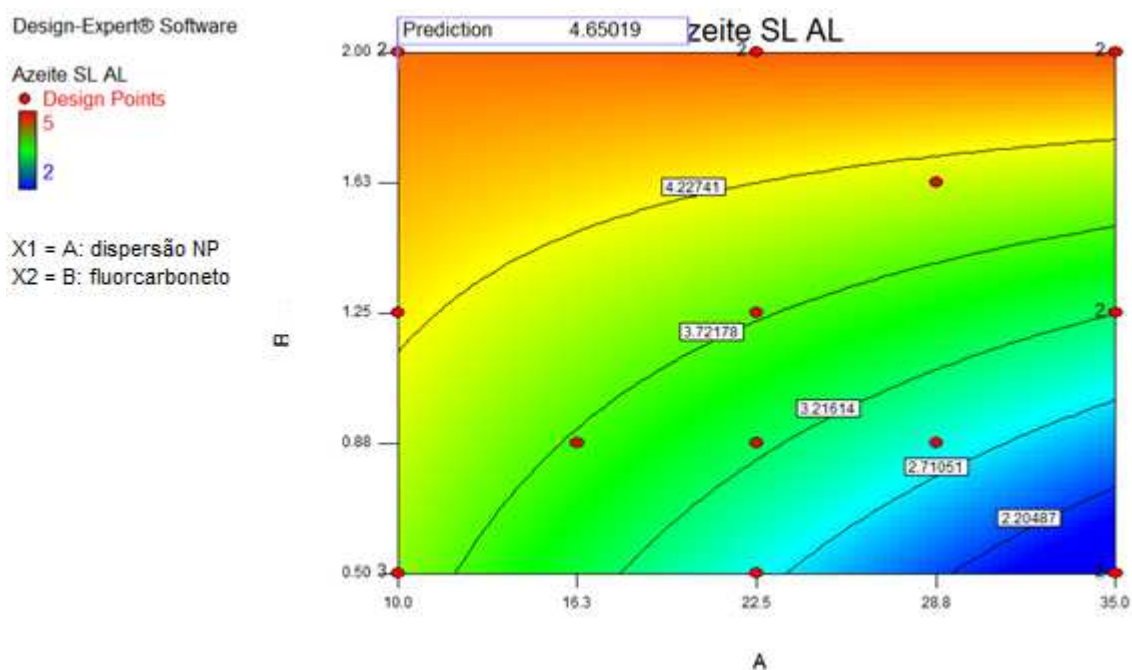


Figura D.4 – Gráfico de otimização para a resposta 4 da análise DOE.

Analisando o gráfico da figura anterior, verifica-se que há influência da dispersão de nanopartículas mas a influência do fluorocarboneto é mais significativa; é possível ter bons resultados em toda a gama da dispersão se a percentagem de Fluorolink® for suficientemente elevada.

D.5 Resposta 5

Para a resposta 5, o modelo que o programa indicou como mais significativo foi o modelo linear, apenas com a influência da dispersão de nanopartículas.

A equação do modelo em termos de factores codificados é a seguinte:

$$\text{Gramagem} = 0.039 - 9.695 \times 10^{-3} A$$

Em que A corresponde à dispersão.

Na Figura D.5, é apresentado o gráfico que evidencia a influência da dispersão e do fluorocarboneto, na gramagem do acabamento.

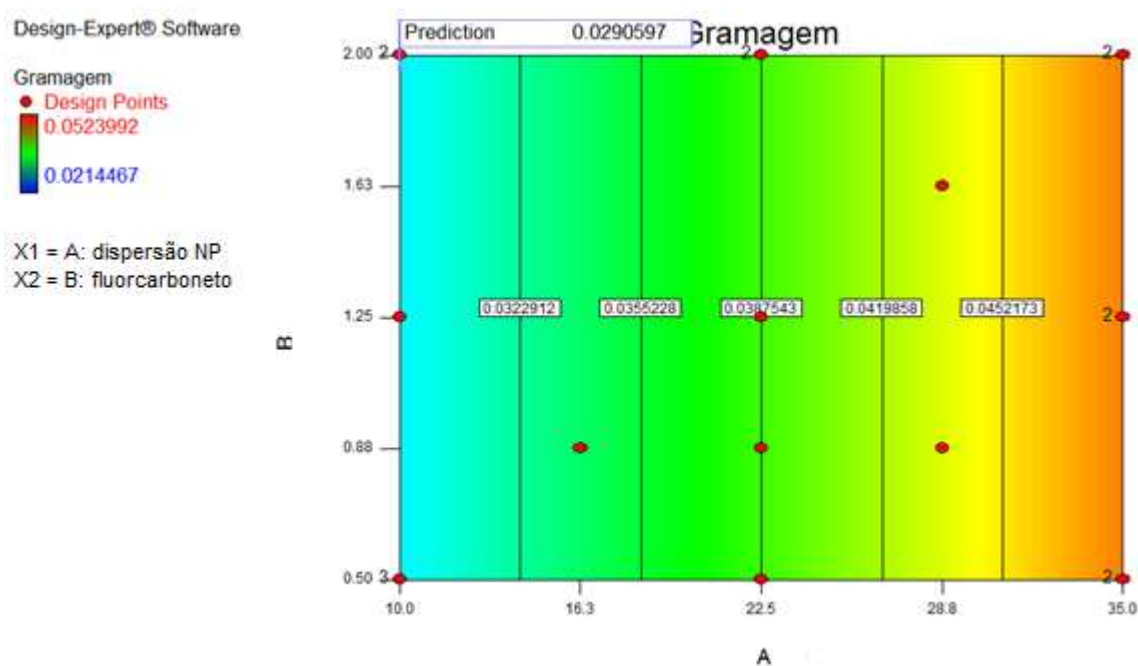


Figura D.5 – Gráfico de otimização para a resposta 5 da análise DOE.

Através deste gráfico, pode ver-se claramente que apenas a percentagem de dispersão de nanopartículas influencia a gramagem do acabamento.

D.6 Resposta 6

Na análise dos resultados, o modelo mais apropriado é o modelo 2FI, com influência da dispersão de nanopartículas, do fluorocarboneto e da interação entre eles.

A equação obtida em termos de factores codificados é a seguinte:

$$1/\text{Sqrt}(\text{CL_TRO}) = 0.25 + 0.091 \cdot A - 0.093 \cdot B - 0.036 \cdot A \cdot B$$

Em que A corresponde à dispersão e B ao Fluorolink®.

Na Figura D.6, é apresentado o gráfico que evidencia a influência da dispersão e do fluorocarboneto, no TRO.

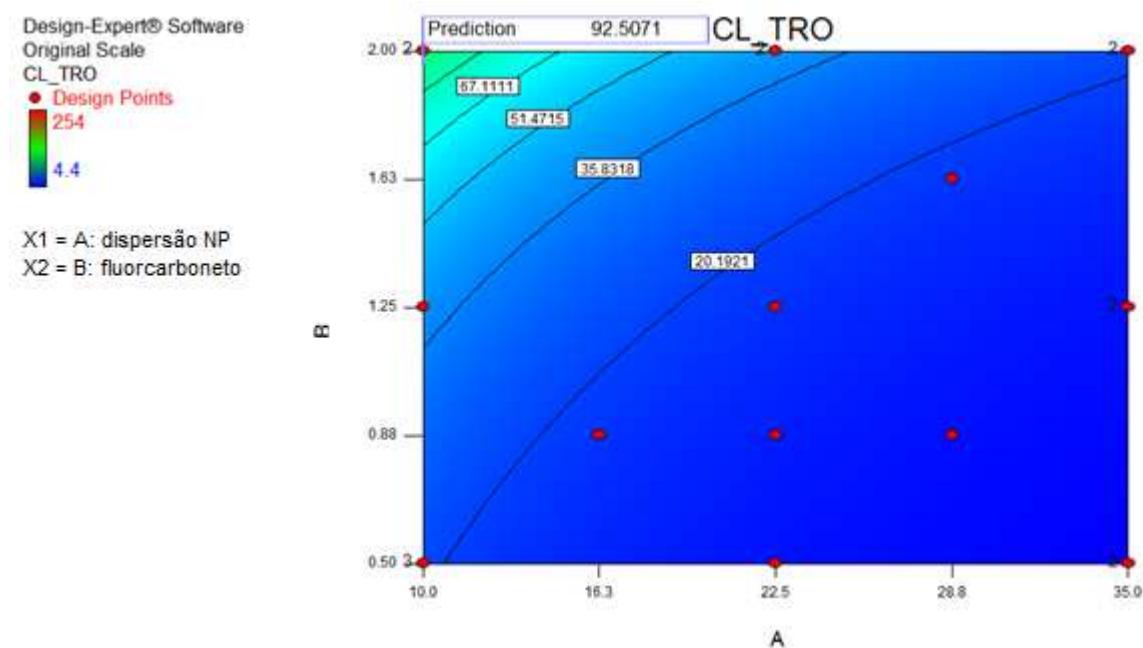


Figura D.6 – Gráfico de otimização para a resposta 6 da análise DOE.

O modelo obtido para os resultados do TRO mostra a influência positiva do fluorocarboneto e a influência negativa da dispersão de nanopartículas, ambas com praticamente o mesmo nível de influência, como também se verifica pela equação representativa do modelo. Os melhores resultados são conseguidos para baixas percentagens de dispersão e altas percentagens de Fluorolink®.

D.7 Resposta 7

Para a resposta 7, o modelo que o programa indicou como mais significativo foi o modelo linear, apenas com a influência da dispersão de nanopartículas.

A equação do modelo em termos de factores codificados é a seguinte:

$$\text{Gramagem} = 91.21 + 1.53 \cdot A$$

Em que A corresponde à dispersão.

Na Figura D.7, é apresentado o gráfico que evidencia a influência da dispersão e do fluorocarboneto, no grau de branco, para um substrato com lavagem de 5 ciclos.

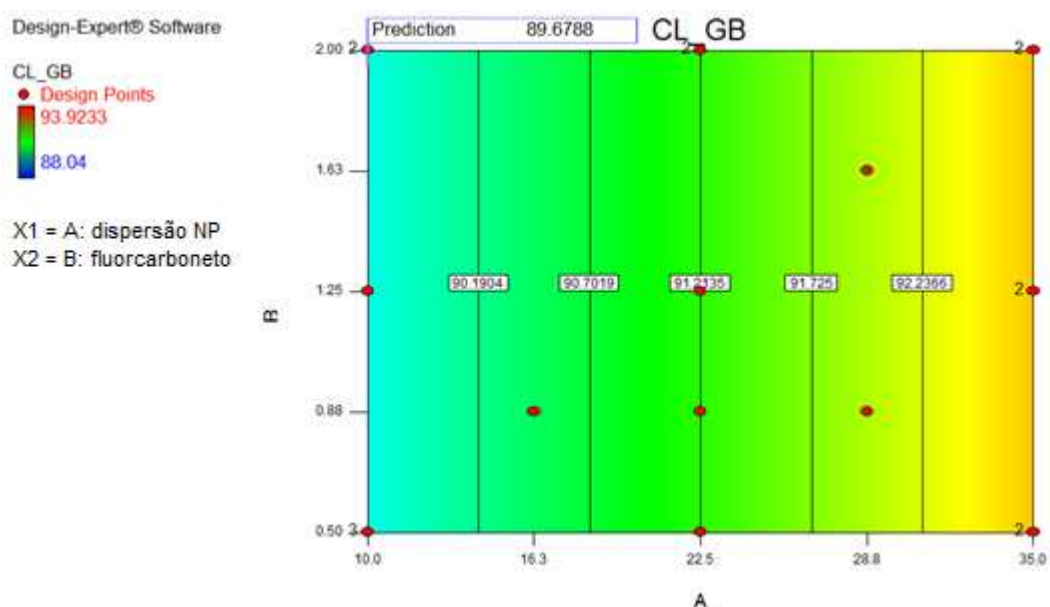


Figura D.7 – Gráfico de otimização para a resposta 7 da análise DOE.

À semelhança do que se observou para o grau de branco nos provetes sem lavagem de 5 ciclos, o grau de branco mantém-se num nível satisfatório e verifica-se que a dispersão de nanopartículas melhora este aspecto.

Em geral, numa breve análise aos resultados obtidos para cada resposta, verifica-se que a dispersão de nanopartículas tem uma influência negativa na hidro e oleofobicidade, e que o fluorocarboneto é importante para manter um bom desempenho do substrato. Em alguns casos há influência da interacção entre esses dois componentes: se se pretender aumentar a dispersão é necessário aumentar o Fluorolink® para manter um desempenho satisfatório.