

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Desenvolvimento de formulações para acabamentos têxteis inovadores*

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

**Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial**

Ana Sofia Oliveira Santos da Silva



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



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

Orientador na FEUP: Doutor Fernando Pereira

Orientador na empresa: Doutor José Santos

**Março de 2009**

---



“Sobreviveste porque escolheste  
não abandonar a batalha quando esta  
começava a deixar de ser um entretenimento.  
Era esse o único milagre de que necessitavas.”

Richard Bach

---

## Agradecimentos

A realização desta tese não teria sido possível sem a contribuição de um inúmero conjunto de pessoas a quem gostaria de prestar os meus sinceros agradecimentos.

Ao Doutor Fernando Pereira pela orientação desta tese e pelo seu espírito crítico que contribuíram significativamente para a qualidade deste trabalho.

Ao Doutor José Santos pelo seu incentivo, paciência, orientação e dedicação, não medindo esforços para que eu pudesse chegar até aqui.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, a oportunidade que me concedeu para realizar o meu projecto de desenvolvimento em ambiente empresarial.

Agradeço ao CeNTI, na pessoa do seu director, Engenheiro António Vieira, pela disponibilidade de meios físicos e técnicos indispensáveis à realização dos trabalhos que suportaram este projecto. Gostaria ainda de expressar os meus sinceros agradecimentos aos colegas, Bruno Jarrais pelo apoio e motivação, ao Miguel pelo apoio nos ensaios de medição dos ângulos de contacto, à Carina pelo apoio nos ensaios do TGA e à Carla pelo apoio, em particular na primeira fase do projecto. Finalmente, a todos os colegas desta instituição, que de alguma forma me apoiaram e que atrás não foram referidos, obrigada. Aqui cresci cientificamente e aprendi a trabalhar em equipa, mas também usufruí do excelente ambiente de companheirismo.

Agradeço ao CITEVE, em especial ao Engenheiro José Morgado e à Engenheira Ana Paula, por me terem facilitado o acesso aos equipamentos indispensáveis para a concretização deste trabalho, bem como a todas as pessoas do CITEVE, especialmente ao Sr. Manuel, por se ter disponibilizado para me ajudar na execução das técnicas.

Às minhas colegas deste percurso vivencial, Carla, Ana e Ana Sofia, por todos os bons momentos de companheirismo e entreaajuda.

Aos meus pais, Catarina e César, ao meu irmão, David, a minha eterna gratidão por todo o vosso apoio nos bons e nos maus momentos. É também por vocês que sinto a maior alegria ao concluir esta tese.

Ao Hugo pela força, carinho e dedicação que encontrei nele.

A todos os meus amigos pelo apoio e incentivo incondicional.

**A todos, obrigada pela oportunidade de aprender.**

---

## Resumo

Neste projecto pretendeu-se desenvolver e implementar uma tecnologia de acabamento têxtil que permita obter produtos têxteis com a funcionalidade “facilidade de limpeza” ou que tenham a capacidade de repelência à água e sujidade.

As propriedades hidrofóbicas, oleofóbicas e de solidez do acabamento dos provetes impregnados foram caracterizadas recorrendo a leitura de ângulos de contacto e grau de branco. Foi avaliada a solidez de manchas típicas (vinho, café, azeite, ketchup). Utilizou-se ainda um teste de despistagem rápida da repelência do acabamento, baseado num teste da 3M.

Numa primeira fase do projecto desenvolveu-se uma formulação baseada em matérias-primas comerciais, i.e. de disponibilidade imediata (no mercado) e com um custo controlado. A formulação foi baseada na ficha técnica do produto Mincor® TXTT (BASF), recomendado para uso em poliéster, com a adição extra de um reticulante e alteração do fluorocarboneto recomendado. Desenvolveu-se assim uma receita original com bom desempenho em substratos de algodão. Os principais resultados mostram que o Mincor®TX TT tem baixa solidez à lavagem e não é oleofóbico. Por outro lado, o reticulante e o fluorocarboneto aumentam a hidrofobicidade e a solidez do acabamento.

Na segunda fase do projecto, desenvolveu-se uma formulação baseada em novas matérias-primas (não consideradas em receitas de acabamento existentes), disponíveis comercialmente. Obteve-se um desempenho melhorado e criou-se tecnologia própria. É de prever, no entanto, um aumento no custo de produção associado. A formulação desenvolvida é composta por uma dispersão aquosa de sílica coloidal (Syton® HT-50), amaciador (Dow Corning® Q2-8630), reticulante (Meikanate® TP-10) e fluorocarboneto (Fluorolink® 5032), adicionados por esta ordem. Verificou-se ainda que não é necessário usar dispersante, desde que o amaciador seja o primeiro componente adicionado à dispersão de nanopartículas.

**Palavras-chave (Tema):** Acabamentos Têxteis, Algodão, Efeito lótus, Nanopartículas de Sílica, Hidrofobicidade

---

## Abstract

The main objective of this work is to develop and implement a novel technology of textile finishing that allows to obtain textile products with the easy-clean functionality or that are water and stain repellent.

The hydrophobic and oleophobic properties, as well as the consistency of the finishing of the impregnated material were characterized using contact angles and whiteness degree. The fastness of typical stains such as wine, coffee, olive oil and ketchup, was evaluated. A quick-screening test to the repellence capacity of the finishing was also made based on a 3M test.

In a first phase of the project a formulation based on commercial materials was developed due to their low cost and availability. This formulation was made considering the datasheet of the product Mincor®TX TT (BASF), recommended for use on polyester, with the addition of a crosslinking agent and by changing the suggested fluorocarbon. Thus, by using this method, an original recipe for use in cotton was developed.

The main results show that Mincor®TX TT has low fastness to washing and it is not oleophobic. On the other hand, the crosslinking agent and the fluorocarbon increase the hydrophobicity and the fastness of the finishing.

In a second phase of the project, a novel formulation based on new materials (not used on the existent formulations) commercially available was attained. An improved performance was obtained and a new technology was created. However, a higher cost is predicted. The developed formulation is composed by an aqueous colloidal dispersion of silica (Syton® HT-50), a softener (Dow Corning® Q2-8630), a crosslinking agent (Meikanate® TP-10) and a fluorocarbon (Fluorolink® 5032), added by this exact order.

It was also observed that the dispersant is not necessary as long as the softener is the first component added to the nanoparticles dispersion.

**Keywords:**

Coating, Cotton Textiles, Lotus Effect, Silica Nanoparticles, Hydrophobicity

---

# Índice

Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas.....	v
<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto .....	1
1.2 Contributos do Trabalho .....	1
1.3 Organização da Tese.....	2
<b>2 Estado da Arte .....</b>	<b>3</b>
2.1 Têxteis funcionais.....	3
2.2 Algodão .....	4
2.3 Efeito de Lótus.....	4
2.4 Superhidrofobicidade e Superoleofobicidade .....	5
2.5 Vigilância tecnológica .....	6
<b>3 Materiais e Métodos.....</b>	<b>8</b>
3.1 Desenvolvimento de Metodologias.....	8
3.1.1 Substrato têxtil.....	8
3.1.2 Preparação de Formulações .....	8
3.1.3 Avaliação da solidez à lavagem .....	11
3.1.4 Avaliação da solidez das manchas .....	11
3.1.5 Teste de repelência à água.....	11
3.1.6 Técnicas Analíticas .....	12
3.2 Desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais ....	15
3.3 Desenvolvimento de formulações baseadas em novas matérias-primas .....	17
3.3.1 Escolha das matérias-primas base .....	17
3.3.2 Estudo da influência do fluorocarboneto e do amaciador nas propriedades alvo .....	20
<b>4 Resultados e Discussão .....</b>	<b>21</b>
4.1 Relação entre Ângulo de Contacto e Teste de Repelência à água .....	21
4.2 Desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais ....	22

---

<b>4.3</b>	<b>Desenvolvimento de formulações baseadas em novas matérias-primas .....</b>	<b>33</b>
4.3.1	Escolha das matérias-primas base .....	33
4.3.2	Estudo da influência do fluorocarboneto e do amaciador nas propriedades alvo .....	41
<b>4.4</b>	<b>Comparação entre as duas formulações desenvolvidas .....</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>47</b>
6.1	Objectivos Realizados .....	47
6.2	Limitações e Trabalho Futuro .....	47
6.3	Apreciação final .....	47
	<b>Referências.....</b>	<b>48</b>
<b>Anexo A</b>	<b>Planeamento experimental: Design of experiment (DOE) .....</b>	<b>50</b>
A.1	Desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais ....	50
<b>Anexo B</b>	<b>Complemento dos Resultados e Discussão .....</b>	<b>54</b>
B.1	Desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais ....	54
B.2	Desenvolvimento de formulações baseadas em novas matérias-primas .....	58
<b>Anexo C</b>	<b>Avaliação da solidez das Manchas.....</b>	<b>59</b>

# Índice de Figuras

<i>Figura 4.1: Relação entre os ângulos de contacto e os níveis do teste de repelência à água. ....</i>	21
<i>Figura 4.2: Variação do grau de branco com a temperatura/tempo de consolidação para os provetes de algodão impregnados com a formulação M, MP e R. ....</i>	23
<i>Figura 4.3: Variação do ângulo de contacto com a temperatura/tempo de consolidação para os provetes de algodão impregnados com a formulação M, MP e R.....</i>	23
<i>Figura 4.4: Variação do grau de branco com a temperatura/tempo de consolidação para os provetes de algodão impregnados com a formulação L, A e F.....</i>	24
<i>Figura 4.5: Variação do ângulo de contacto com a temperatura/tempo de consolidação para provetes impregnados com a formulação L, A e F.....</i>	25
<i>Figura 4.6: Variação do ângulo de contacto com temperatura e tempo de consolidação de 155°C e 12,5 minutos para o estudo de três fluorocarbonetos depois de submetidos ao teste de solidez à lavagem e de solidez das manchas.....</i>	26
<i>Figura 4.7: Espectro FTIR dos provetes F18020 e controlo (algodão), e das formulações Mincor puro, Fluorolink puro e formulação completa. ....</i>	29
<i>Figura 4.8: Curvas do TGA para os provetes F13020 e controlo. Os provetes foram submetidos nas seguintes condições, a a) 800°C em Azoto e a b) 800°C em Ar. ....</i>	30
<i>Figura 4.9: Imagens SEM dos provetes a) Controlo, b) R13020 c) M13020 e d) F13020. ....</i>	32
<i>Figura 4.10:Variação do grau de branco dos provete para avaliação da solidez à lavagem das formulações que contêm apenas nanopartículas de sílica, amaciador e fluorocarboneto. ....</i>	34
<i>Figura 4.11: Variação do ângulo de contacto dos provete para avaliação da solidez à lavagem das formulações que contêm apenas nanopartículas de sílica, amaciador e fluorocarboneto. ....</i>	34
<i>Figura 4.12: Variação do grau de branco para o estudo da influência das matérias-primas, reticulante, fluorocarboneto e amaciador. ....</i>	35
<i>Figura 4.13: Variação do nível do TRA dos provetes para o estudo individual de cada matéria-prima. ..</i>	35
<i>Figura 4.14: Nível do teste de repelência à água para diferentes percentagens mássicas de nanopartículas de sílica. ....</i>	36
<i>Figura 4.15: Variação dos níveis do TRA para o estudo da selecção do amaciador e do fluorocarboneto. ....</i>	37
<i>Figura 4.16: Variação dos níveis do TRA para os provetes submetidos ao teste de solidez à lavagem (4 ciclos) no estudo da selecção do amaciador e do fluorocarboneto. ....</i>	38
<i>Figura 4.17: Variação do ângulo de contacto, com água e com óleo, para o estudo da influência das nanopartículas de sílica. ....</i>	39

---

<i>Figura 4.18: Variação do nível do TRA para o estudo da influência do fluorocarboneto e do amaciador nas propriedades alvo. ....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.19: Variação do ângulo de contacto, com água e com óleo, para o estudo da influência do amaciador nas propriedades alvo. ....</i>	<i>42</i>
<i>Figura A. 1: Análise da variância do modelo (ANOVA) para a variável de resposta ângulo de contacto, retirada do software design expert. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figura A. 2: Análise da variância do modelo (ANOVA) para a variável de resposta grau de branco, retirada do software design expert. ....</i>	<i>52</i>
<i>Figura B. 1: Espectro FTIR dos provetes F18020 e controlo (algodão), e das formulações Mincor puro, Fluorolink puro e formulação completa (MRF).....</i>	<i>55</i>
<i>Figura B. 2: Espectro FTIR dos provetes A18020 e controlo (algodão), e das formulações Mincor® TXTT puro e Algoflon® D1214X puro. ....</i>	<i>56</i>
<i>Figura B. 3: Espectro FTIR dos provetes L13020, L155125 e controlo (algodão), e das formulações Mincor® TXTT puro e Lurotex® TX2506 puro.....</i>	<i>56</i>

# Índice de Tabelas

<i>Tabela 3.1: Formulação do amaciador Dow Corning® Q2-8630.....</i>	10
<i>Tabela 3.2: Níveis de avaliação do teste de repelência à água.....</i>	12
<i>Tabela 3.3: Ensaio realizados para o desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais.....</i>	16
<i>Tabela 3.4: Caracterização dos provetes para o desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais.....</i>	16
<i>Tabela 3.5: Ensaio realizados para a escolha das matérias-primas da formulação com nanopartículas de sílica a 5 %m/m.....</i>	18
<i>Tabela 3.6: Ensaio realizados para o estudo da percentagem de nanopartículas de sílica.....</i>	18
<i>Tabela 3.7: Formulações preparadas para o estudo do dispersante.....</i>	19
<i>Tabela 3.8: Ensaio realizados para o estudo do amaciador e do fluorocarboneto.....</i>	20
<i>Tabela 3.9: Ensaio realizados para o estudo da contribuição das nanopartículas de sílica.....</i>	20
<i>Tabela 3.10: Ensaio realizados para o estudo das propriedades alvo.....</i>	20
<i>Tabela 4.1: Imagens dos provetes de poliéster da formulação P.....</i>	22
<i>Tabela 4.2: Imagens dos provetes de algodão impregnados para o desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais.....</i>	27
<i>Tabela 4.3: (continuação da tabela anterior) Imagens dos provetes de algodão impregnados para o desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais.....</i>	28
<i>Tabela 4.4: Imagens dos provetes de algodão para o estudo da influência de nanopartículas de sílica submetidos ao teste de solidez das manchas.....</i>	40
<i>Tabela 4.5: Imagens dos provetes da formulação definida submetidos ao teste de solidez das manchas.....</i>	43
<i>Tabela 4.6: Comparação das propriedades alvo entre as formulações desenvolvidas.....</i>	44
<i>Tabela A. 1: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial 2<sup>2</sup>.....</i>	50
<i>Tabela B. 1: Valores do pH e gramagem das formulações preparadas no desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais.....</i>	54
<i>Tabela B. 2: Valores do pH e gramagem das formulações preparadas para a escolha das matérias-primas da formulação, com nanopartículas de sílica a 5 %m/m.....</i>	58
<i>Tabela B. 3: Valores do pH e da gramagem para o estudo do dispersante.....</i>	58
<i>Tabela B. 4: Valores do pH e gramagem para o estudo do amaciador e do fluorocarboneto.....</i>	58

*Tabela C. 1: Escala de avaliação da solidez das manchas, pré remoção da mancha. .... 59*

*Tabela C. 2: Escala de avaliação da solidez das manchas, pós remoção da mancha ..... 60*

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Os produtos têxteis acompanharam a evolução humana ao longo de toda a sua existência. Actualmente cada pessoa consome cerca de 5-10 kg de têxtil por ano, com tendência a aumentar. Tradicionalmente os artigos têxteis eram desenvolvidos de forma a promover propriedades de protecção das condições climáticas adversas e conforto fisiológico.

Mais tarde, foi dada importância fundamental à promoção de propriedades estéticas e decorativas. A evolução dos têxteis continuará a acompanhar a evolução humana. Prevê-se que o consumo de novos materiais têxteis técnicos funcionais aumente exponencialmente nos próximos tempos.

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 artigos têxteis.

Este projecto surge no sentido de se desenvolver e implementar a (nano)tecnologia necessária para a obtenção de produtos têxteis de algodão com a funcionalidade “facilidade de limpeza” ou que tenham a capacidade de repelência à água e sujidades.

A nanotecnologia não é a tecnologia que vai resolver todos os problemas, mas irá capacitar para a inovação. Existem benefícios para as empresas que podem comercializar um produto contendo nanotecnologia, mas este produto irá ter um custo de produção que exigirá nichos de mercado dispostos a pagar por ele. Para o sector produtivo utilizar nanotecnologia, é necessário firmar as parcerias certas em projecto e desenvolvimento.

A presente tese teve dois objectivos principais: 1) desenvolver uma formulação baseada em matérias-primas comerciais e 2) desenvolver uma formulação baseada em novas matérias-primas, disponíveis comercialmente, para promover a facilidade de limpeza em tecidos de algodão. Pretendeu-se maximizar a solidez do acabamento e minimizar a solidez das manchas.

## 1.2 Contributos do Trabalho

Existem vários tipos de acabamentos têxteis comerciais que permitem obter a funcionalidade "facilidade de limpeza". No entanto a sua eficiência está longe do desejável, são produtos caros e a tecnologia é desenvolvida fora de Portugal. Assim, o projecto realizado

permitiu aferir o potencial de desenvolvimento de tecnologia "easy clean" mais eficiente que a existente, baseada em receitas próprias, e que, eventualmente, poderá ser transferida para o meio industrial português (missão do CeNTI).

### **1.3 Organização da Tese**

O capítulo 2 refere-se ao estado da arte, no qual se faz uma breve apresentação sobre a importância dos têxteis funcionais, as suas características e principais aplicações. De seguida, faz-se uma caracterização do algodão e a sua constituição. Outros aspectos abordados neste capítulo são: a explicação geral do efeito de Lótus, a importância e evolução das características das superfícies superhidrofóbicas e superoleofóbicas, e por fim, a vigilância tecnológica.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais, bem como os métodos utilizados para avaliar a hidro/oleofobicidade, solidez do acabamento e solidez das manchas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das propriedades hidro/oleofóbicas, solidez do acabamento e solidez das manchas das formulações desenvolvidas com base em matérias-primas comerciais assim como das formulações desenvolvidas com base em novas matérias-primas.

As principais conclusões do projecto são apresentadas no capítulo 5.

Finalmente, no capítulo 6 encontra-se uma avaliação final do trabalho realizado.

## 2 Estado da Arte

### 2.1 Têxteis funcionais

Os têxteis são provavelmente os materiais mais populares porque decoram e protegem os nossos corpos, enquanto trazem conforto nas nossas vidas. Portanto, estão entre os mais importantes produtos fabricados e comercializados pela humanidade e que têm desempenhado um papel central na história. A invenção do tecido remonta ao início da civilização. A actual tecelagem de fibras naturais tais como o cânhamo, linho, algodão e seda apareceu quase em todo o mundo durante, ou pouco antes, do terceiro milénio AC. Desde então, têm sido investidos esforços contínuos para melhorar a durabilidade dessas fibras naturais e de forma a ampliar os seus campos de aplicação.

Os têxteis funcionais, têm como objectivo manter as suas propriedades naturais e ainda criar novas propriedades, estando estes objectivos já ligados ao passado. Entretanto, numerosas variantes de têxteis foram desenvolvidos e comercializados. Nos dias de hoje, têxteis modernos e tecidos são utilizados em todo o mundo numa ampla gama de aplicações, como a indústria de vestuário, têxteis para o lar e decoração, artigos médicos, usos industriais e produtos técnicos.

Globalmente o mercado têxtil é hoje muito valioso e continua a crescer a cada ano. Em contraste com o moderado crescimento dos têxteis convencionais, os têxteis funcionais têm um crescimento acima do restante mercado dos têxteis.

A importância dos têxteis multifuncionais está intimamente ligada com as recentes mudanças na indústria têxtil. O papel deste tipo de têxteis na indústria têxtil e de vestuário parece ser a criação de novos desafios e os seus benefícios para o futuro. Os têxteis funcionais podem melhorar consideravelmente as aplicações e alargar a sua gama de utilização. O vestuário funcional deve satisfazer as exigências dos consumidores em termos de conforto, de fácil tratamento, higiene e saúde, assegurando simultaneamente a protecção contra agressões mecânicas, térmicas, químicas e biológicas. Além disso, os revestimentos funcionais permitem melhorias consideráveis no desempenho e durabilidade para os têxteis técnicos, por exemplo, nos automóveis, vias férreas, aviação, construção e de têxteis lar. [1]

Ao mesmo tempo as propriedades têxteis, tais como aparência, toque e durabilidade à lavagem, que são importantes para o consumidor, devem ser mantidas mesmo com novas funcionalidades. Para esse novo efeito, são necessárias tecnologias avançadas e inovadoras, e os novos produtos com efeitos interactivos serão frequentemente concebidos como têxteis inteligentes ou de alta tecnologia. Em geral, os têxteis funcionais podem ser alcançados não só

pelas novas tecnologias de produção, mas também novos desenvolvimentos para o melhoramento dos materiais das fibras ou para a modificação da superfície de fibras [1].

## 2.2 Algodão

Um tecido de algodão, como o próprio nome indica, é composto por fibras de algodão, ou seja, pêlos que se desenvolvem a partir da epiderme da semente da planta do algodoeiro.

Existem algodões de diferentes tipos e variedades. O maior ou menor valor têxtil do algodão depende da sua capacidade de poder ser usado em fios mais finos, resistentes e de bom aspecto.

Quanto à sua composição, a fibra de algodão é constituída por cerca de 90% de celulose, sendo o restante formado por impurezas como, ceras (álcool de cera, ácidos gordos, esteres, glicerina e hidrocarbonetos), cinza, pectinas (sais de Ca, Mg, Fe, ácidos), proteínas (sais de poliamina das células mortas da planta), entre outros (pigmentos, açúcares, ácidos orgânicos, hemiceluloses, substancias incrustadas de lenhina).

O algodão branqueado é constituído por celulose pura e por isso é muito hidrófilo. A celulose, por sua vez, é formada por carbono, hidrogénio e oxigénio, sendo os dois primeiros muito combustíveis. Por isso, o algodão é uma matéria-prima altamente inflamável. A temperaturas superiores a 200 °C a celulose decompõe-se amarelecendo. Quando o algodão é exposto a uma humidade passageira, esta não tem qualquer influência. Mas, se for prolongada, sobretudo a uma temperatura de 25 a 30°C, desenvolvem-se microrganismos ou bolores que amarelecem o algodão e enfraquecem a sua resistência. Estas fibras quando molhadas podem reter cerca de 50% do seu peso em água [2].

## 2.3 Efeito de Lótus

A funcionalidade de facilidade de limpeza em materiais têxteis tem por base um fenómeno da natureza: o efeito de lótus. A planta de Lótus é venerada por causa da sua excepcional pureza. Ela cresce na água enlameada, mas as suas folhas, quando emergem uns metros acima da água estão limpas. Esta planta tem como principal característica repelir a sujidade. Nas suas folhas existe uma característica da estrutura nano ou micro que minimiza a área de contacto.

Basicamente, o efeito de Lótus é a combinação de dois factores, tensão superficial e micro rugosidades, originando assim um maior ângulo de contacto entre o líquido e a superfície [3-5].

## 2.4 Superhidrofobicidade e Superoleofobicidade

Nos últimos anos, as superfícies superhidrofóbicas têm atraído uma grande atenção devido à sua potencial aplicação em diversas áreas [6]. Entre outras, as superfícies de funcionalidade “facilidade de limpeza” obtiveram uma atenção especial. A funcionalização para facilidade de limpeza modelada através do efeito de lótus sugere uma combinação de materiais com baixa energia de superfície e uma superfície com uma topografia específica, baseada esta em microrugosidades, tem então as condições essenciais para se obter uma superfície superhidrofóbica [7-9]. Estruturas hierárquicas à micro e nano escala têm provado ser essenciais na criação da propriedade superhidrofóbica de uma superfície. Um substrato é hidrofóbico se o ângulo de contacto for maior que  $90^\circ$  e superhidrofóbico se o ângulo de contacto for maior que  $150^\circ$  [10-13].

Muitos estudos de investigação sobre superfícies superhidrofóbicas baseiam-se em substratos sólidos rígidos, tais como, placas de silicone e superfícies metálicas. Estes substratos podem limitar a aplicação prática e a produção em larga escala de superfícies superhidrofóbicas. Aliás, o conceito de superhidrofobicidade foi apreciado pela indústria têxtil nos anos 40, mas este interesse foi esquecido. Com o aprofundamento da investigação em superfícies hidrofóbicas, os substratos têxteis têm vindo a chamar novamente a atenção devido à abundância e baixos custos de matéria-prima e ainda, à facilidade de produção em grande escala. Até hoje, um diferente número de abordagens têm sido adoptadas de modo a preparar têxteis superhidrofóbicos.

Gao e McCarthy [14] impregnaram um acabamento à base de silicone em microfibras de poliéster dando uma propriedade superhidrofóbica ao tecido, de acordo com a patente de 1945.

Wang *et al.* [15] adicionou partículas de ouro no tecido de algodão para induzir rugosidades à topologia da superfície, mas não há obviamente uma ligação química entre as partículas de ouro e as fibras de algodão, e além disso, este método é muito caro.

Michielsen and Lee [16] adoptaram um tratamento combinado entre modificações químicas e mecânicas na superfície, seguidas da inserção de cadeias 1H, 1H-perfluorooctilamina ou octadecilamina para poli(ácido acrílico) ao pré-tratado tecido de nylon 6,6; para preparar superfícies superhidrofóbicas. No entanto, este método baseia-se num composto de ligação dispendioso.

Hoefnagels *et al.* [17] reportaram a fabricação de têxteis de algodão superhidrofóbicos por reacção “in situ” de uma ou duas etapas para gerar partículas de sílica com grupos amino na sua superfície, os quais formaram ligação covalente com as fibras de algodão; Os grupos amino eram então utilizados para dar uma característica hidrofóbica à superfície. No entanto, quer a reacção seja de uma ou duas etapas, necessita de 6h de agitação mecânica, o que

pode causar danos aos têxteis devido à quebra de ligações, e por isso não é apropriada para a produção industrial. Além disso, este método produz partículas grandes com um diâmetro de cerca de 1 µm, o que poderá impedir a flexibilidade e o toque macio dos tecidos de algodão.

Adicionalmente às descobertas anteriores, Xue *et al.* [18] prepararam tecidos de algodão superhidrofóbicos com um acabamento de partículas de dióxido de titânio e a superfície ficou hidrofóbica. Nesse trabalho, adoptando o processo de acabamento tradicional, prepararam tecidos de algodão superhidrofóbicos com micro rugosidades, obtidos pelo complexo acabamento de partículas de sílica, seguindo-se depois a hidrofobicidade com ácido esteárico 1H, 1H, 2H, 2H-“perfluorodecyltrichlorosilane” (PFTDS).

No entanto, é muito mais difícil usar os métodos descritos anteriormente para criar materiais superoleofóbicos, porque os líquidos orgânicos normalmente têm tensões de superfície muito baixas. De facto, estudos indicam que pode não ser possível alcançar tal superfície apenas com os dois critérios de análise: baixa energia de superfície e microrugosidades. Tuteja *et al.* [19] mostra que considerando um terceiro factor, o uso de estruturas de superfície reentrantes (que incluem características de superfície côncavas), as superfícies podem ser criadas de modo a repelirem uma larga escala de materiais orgânicos, incluindo o octano e o decano.

## 2.5 Vigilância tecnológica

Na conjuntura actual, ao nível tecnológico de acabamentos de substratos têxteis, existem vários tipos de funcionalidades. Acabamentos que resistem à absorção e penetração da água (impermeabilidade), tais como, borracha, plástico, óleo de linhaça, ésteres de celulose, etc. Outro tipo de funcionalidade é a repelência, cujo objectivo é reduzir a tensão superficial da estrutura têxtil em relação à dos líquidos obtendo-se assim um efeito de repelência à água (hidrofobicidade) e/ou sujidades e/ou óleo (oleofobicidade) – “Water and Stain Repellent Finishes”. Quanto a acabamentos resistentes às manchas e sujidades denominam-se “Stain- and Soil-Resistant Finishes” [20] e têm a capacidade de reduzir a taxa de deposição de sujidades no substrato têxtil, através da criação de carga eléctrica que repele a sujidade. Com estes tipos de acabamentos, os artigos são facilmente laváveis, no entanto a sua eficiência está longe do desejável.

Acabamentos à base de fluorcarbonetos (por ex. teflon), são acabamentos químicos que também não permitem a penetração da água e sujidades nos substratos têxteis, mas por sua vez deixam passar o ar. Estes podem ser duráveis, não duráveis ou renováveis, e os principais tipos existentes incluem emulsões à base de parafinas, resinas (renováveis), compostos à base de silicone (duráveis) e compostos de zircónio (não-duráveis). As limitações são as seguintes:

o efeito é reduzido após lavagens, os compostos revestidos podem causar problemas de pele e quando exposto ao monóxido de carbono não se obtém boa durabilidade.

Uma outra tecnologia, mais recente, é a nanotecnologia, onde a repelência à água e/ou sujidades e/ou óleo se aplica através de superfícies nano rugosas [21], facilitando a sua remoção. A empresa Schoeler comercializa um acabamento nanotexturizado sob a marca Nanosphere®. A empresa americana Nano-Tex licencia a utilização de um acabamento que incorpora moléculas hidrofóbicas resultando no efeito lótus. A principal desvantagem deste tipo de tecnologia é o facto de ser muito dispendiosa.

Acabamento “Soil-release” [22], aumenta a absorção do substrato e facilita a remoção das sujidades e manchas durante a lavagem. Este acabamento permite que a mancha desapareça rápido e aumenta a absorção para maior conforto (por exemplo, Feran-Ice da Rudolf).

Para o acabamento de auto-limpeza (self cleaning), que pode ser à base de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), há uma deposição de nanopartículas à superfície do substrato têxtil que decompõem substâncias orgânicas. Com este acabamento os artigos resistem a manchas de café, vinho tinto, repelência à água e outras sujidades. Há também uma purificação do ar e da água, eliminação de maus odores, e é ainda antibacteriano. Isto porque na presença de radiação UV formam-se radicais livre que decompõe os compostos orgânicos (nódoas) em dióxido de carbono e água. Quanto às limitações deste acabamento há a salientar a possibilidade de degradação da fibra, tendo implicação na resistência mecânica, e nas cores.

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Desenvolvimento de Metodologias

Na realização do presente projecto foram utilizados diferentes tipos de matérias-primas, com contribuições e funções bem diferenciadas. Este capítulo serve para explicar a escolha de cada matéria-prima, bem como a sua preparação.

Serão ainda descritos os procedimentos experimentais e os métodos utilizados para a caracterização das propriedades hidrofóbicas, oleofóbicas, solidez do acabamento e solidez das manchas.

#### 3.1.1 Substrato têxtil

Usou-se um tecido 100% de algodão com uma gramagem de 200 g/cm<sup>2</sup>, previamente lavado e branqueado, pronto a receber o acabamento, com dimensão de 4X8 cm.

Nos ensaios preliminares usou-se um tecido 100% de poliéster.

#### 3.1.2 Preparação de Formulações

Para todas as formulações baseadas em matérias-primas comerciais procedeu-se a uma agitação durante 15 minutos com uma barra magnética a 200 rpm. Mediu-se o pH e mergulhou-se o provete na formulação durante 5 segundos.

Na fase inicial do projecto utilizou-se o Mincor® TX TT, produto da Basf recomendado para o uso em poliéster. Consiste num acabamento nanotecnológico, composto por uma dispersão aquosa de nanopartículas de sílica e ligante acrílico.

Para ajuste da força iónica usou-se o electrólito cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>).

Estudaram-se dois agentes de cura (reticulante), com o objectivo de promover ligações químicas entre cadeias poliméricas. No desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais, usou-se o Perapret® TX 2473 da Basf, é um poliisocianato alifático modificado. Enquanto que no desenvolvimento de formulações baseadas em novas matérias-primas, usou-se o Meikanate® TP-10 da Mitsubishi International GmbH, é um poliisocianato modificado, indicado para uso com fluorocarbonetos.

Usou-se ainda um fluorocarboneto para melhorar a eficácia do acabamento, proporcionar um efeito hidrofóbico e oleofóbico. Foram estudados quatro tipos de fluorocarbonetos. O

Lurotex® TX 2506, o mais apropriado para o tipo de acabamento a desenvolver de acordo com a ficha técnica do Mincor® TXXX, o Algoflon® D1214X, o Fluorolink® 5032 e o Fluorolink® S10.

O fluorocarboneto Lurotex® TX 2506, um produto da Basf, é um fluorocarboneto de base acrilato e catiónico.

O Algoflon® D1214X, produto da Solvay, consiste numa dispersão aquosa de politetrafluoretileno (PTFE), baixa concentração de APFO.

O Fluorolink® 5032 e o Fluorolink® S10 são ambos da Solvay. São produtos ainda em estudo que foram obtidos através da colaboração com os seus fornecedores.

O fluorocarboneto Fluorolink® 5032 consiste num poliuretano catiónico fluorado, perfluoropoliéter C4, livre de ácido perfluorooctânico (PFOA), com grupos funcionais isocianato, emulsão uniforme de 60-80 nm.

O fluorocarboneto Fluorolink® S10 é um perfluoropoliéter com grupos funcionais etóxi-silano. Foi usado neste projecto apenas para o desenvolvimento de formulações baseadas em novas matérias-primas. A sua preparação foi segundo a ficha técnica. Para um volume total de 100 mL adicionou-se 0,5 mL de Fluorolink S10, 2 mL de água destilada, 0,5 mL de ácido acético e 97 mL de propanol, adicionados por esta ordem.

Para se criar o efeito das micro rugosidades no substrato de algodão é necessário usar-se nanopartículas de sílica. Existem vários tipos de nanopartículas de sílica no mercado. No presente projecto utilizou-se uma dispersão aquosa de sílica coloidal (Syton® HT-50) da DuPont AirProducts Nanomaterials LLC. A dispersão de nanopartículas de sílica tem uma distribuição uniforme de 40 nm e é caracterizada por ter um grande poder hidrofílico.

Utilizou-se dois amaciadores da Dow Corning®, o Q2-8630 e o Q2-8031. O amaciador Dow Corning® Q2-8031 Emulsion, consiste numa dispersão aquosa de silicone, com grupos funcionais dimetilsiloxano. Esta emulsão é própria para aplicar em tratamentos têxteis e couro. O amaciador Dow Corning® Q2-8630, consiste numa micro emulsão aquosa de silicone, com grupos funcionais amino que estabelecem ligações covalentes com os grupos hidroxilo existentes na sílica e no substrato de algodão. Este amaciador está preparado para aplicar-se em tratamentos têxteis e como aditivo em cosméticos.

O amaciador Dow Corning® 2-8630 tem que ser preparado segundo o método e a formulação descritos na ficha de informação do produto (ver Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Formulação do amaciador Dow Corning® Q2-8630.

Componentes	% (m/m)
DOW CORNING 2-8630 Polymer	15
Dispersante (Brij 56, HLB=12)	7,5
Água destilada 1 (Thick phase water)	7
Água destilada 2 (Dilution water)	70,25
Ácido Acético	0,25

Misturou-se bem o silicone (Dow Corning® Q2-8630) com o dispersante durante 10 minutos. Adicionou-se a água destilada 1 (Thick phase water) e agitou-se durante mais 10 minutos. Adicionou-se o restante de água destilada (Dilution water) e agitou-se continuamente no mínimo durante uma hora. Adicionou-se o ácido acético na última porção de água. E por fim agitou-se durante 20 minutos.

Foram estudados vários tipos de hiperdispersantes e dispersantes. Da marca Lubrizol os hiperdispersantes seleccionados foram o SOLSPERSE 40000, SOLSPERSE 5000, SOLSPERSE 27000 e o SOLSPERSE 41090. Os dispersantes da AIR Products usados foram o SURFYNOL CT-324 e o SURFYNOL CT-141.

A percentagem mássica de dispersante a usar em função da massa de nanopartículas de sílica (AOWP) foi calculada segundo a equação (3.1) retirada do guia de produtos da Lubrizol [23].

$$\%AOWP = \frac{\text{Área de superfície do pigmento}}{5} \quad (3.1)$$

Para cada um destes dispersantes estudou-se duas percentagens diferentes, 1% e 30% em relação à massa de nanopartículas de sílica existente na formulação. Começou-se por preparar a dispersão menos concentrada, tendo sido obtida por diluição.

### 3.1.3 Avaliação da solidez à lavagem

Para a realização do estudo da solidez à lavagem adaptou-se a Norma Portuguesa EN ISO 105-C06: 1994, solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial [24]. As alterações à norma dizem respeito ao volume de solução de lavagem e ao método de lavagem. No primeiro caso usou-se um volume tendo em conta as dimensões dos provetes, visto estes terem uma dimensão diferente da mencionada na norma. No segundo caso usou-se um dispositivo mecânico Mathis Labomat BFA, da Werner Mathis AG, existente na unidade tecnológica de tinturaria, estamparia e acabamentos do CITEVE. Preparou-se a solução de lavagem, dissolvendo 4 g de detergente de referência por 1 litro de água. O detergente de referência AATCC-WOB usado é caracterizado por ser biodegradável, pelo seu baixo poder de formação de espuma e por não possuir branqueador óptico. Em cada recipiente colocou-se 135 mL da solução preparada. Efectuou-se o ensaio a 40°C durante 30 minutos, e no fim da lavagem enxaguou-se duas vezes durante 1 minuto em dois banhos distintos de água destilada de 100 mL a 40°C.

### 3.1.4 Avaliação da solidez das manchas

Para a realização dos ensaios para o teste das manchas utilizaram-se 5 tipos diferentes de nódos: vinho, café, azeite, maionese (ou mostarda) e ketchup.

Nos provetes de teste é depositada uma gota de 20 µl do líquido causador da mancha, para manchas originadas por líquidos. Para as manchas originadas por sólidos deve-se ter o cuidado de depositar sempre a mesma quantidade de sólido. Após colocar a fonte da mancha no provete espera-se 5 segundos para a remover, usando como auxílio um pano seco. Depois registou-se fotograficamente as manchas nos provetes em estudo, para análise e avaliação, segundo a escala apresentada no Anexo C.

De seguida, o provete manchado é lavado de acordo com o descrito no ponto 3.1.3. Após a lavagem os provetes são novamente fotografados e avaliados pela escala da Tabela C.2 apresentada no Anexo C.

### 3.1.5 Teste de repelência à água (TRA)

O teste de repelência à água (TRA) foi baseado no teste “ 3M water Repellency Test II” [25]. Preparou-se várias soluções com diferentes concentrações de propanol e água destilada (líquido de teste). Cinco gotas de líquido de teste foram suavemente colocadas no provete com uma micropipeta (o volume de cada gota é de 0,02 mL). Se quatro ou cinco gotas permanecerem no provete após 10 segundos o líquido de teste é validado. A repelência da

água foi avaliada por 40 níveis como descrita na Tabela 3.2, em que o zero corresponde ao nível mais baixo e o 40 ao nível mais elevado.

*Tabela 3.2: Níveis de avaliação do teste de repelência à água.*

Nível	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40				
Propanol %(m/m)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	30	40	50	60	100														
Água destilada %(m/m)	100	99	98	97	96	95	94	93	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80	79	78	77	76	75	70	60	50	40	0														

### 3.1.6 Técnicas Analíticas

#### 3.1.6.1 Termogravimetria

Usa-se a termogravimetria (TGA) para quantificar a presença de materiais inorgânicos nos substratos acabados. Permitirá quantificar a quantidade de sílica que é depositada na superfície durante o acabamento.

Os ensaios realizaram-se no dispositivo de análise termogravimétrica Pyris 1 TGA, existente no laboratório químico do CeNTI. Tem um design vertical e possui um forno com um controlo de temperatura optimizado e uma elevada sensibilidade da microbalança com uma capacidade de 1300 mg, que proporciona valores com a máxima exactidão. Ambos os sistemas estão termicamente isolados um do outro. O equipamento permite efectuar análises no intervalo de temperaturas desde a temperatura ambiente até 1000°C e em atmosferas variadas. A temperatura de operação foi desde a temperatura ambiente até 800°C±2°C. Os ensaios foram realizados em duas atmosferas diferentes, Azoto e Ar.

#### 3.1.6.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

Para analisar os grupos funcionais na superfície, antes e depois do acabamento usa-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).

Os espectros foram obtidos num espectrómetro FT-IR, Perkin-Elmer 100, equipado com um acessório de ATR universal, com cristal de diamante. Utilizou-se uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, tendo-se efectuado 10 ciclos num gama de número de onda de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>.

### 3.1.6.3 Microscopia Óptica

A microscopia óptica, analisa a morfologia da superfície à escala macro/microscópica, permitirá analisar por exemplo se o tratamento de superfície é homogéneo, qual o estado de cobertura das fibras, se a porosidade é afectada e qual o nível de rugosidade.

As imagens de microscopia óptica dos provetes foram obtidas num microscópio óptico Leica DM2500 M com uma câmara digital Leica DFC 420 e foram processadas no software Leica Application Suite V. 3.1.0. Foram utilizadas as ampliações de 5x em campo escuro e em campo fluorescente.

### 3.1.6.4 Microscopia Electrónica de Varrimento

Para analisar a morfologia da superfície à escala nanométrica usa-se a microscopia electrónica de varrimento (SEM). Com esta técnica pode-se verificar se o acabamento na superfície é homogéneo, qual o estado de cobertura das fibras, se a porosidade é afectada, qual o nível de rugosidades, entre outros aspectos.

As imagens foram obtidas no laboratório do Citeve. De forma a melhorar a qualidade da imagem os provetes analisados foram revestidos com uma película de ouro. As imagens foram obtidas em três ampliações diferentes, 1000x, 1500x e 2000x.

### 3.1.6.5 Grau de Branco

Com esta técnica analítica pretende-se avaliar o grau de branco dos acabamentos desenvolvidos. As medições foram realizadas no Laboratório de Ultimação Têxtil do CITEVE num espectrofotómetro de reflectância Spectraflash SF450, da Datacolor International. O software utilizado para o tratamento de dados foi o Color Tools v.3. Em cada provete efectuaram-se três medições em locais diferentes, com as quais se determinou um valor médio. O grau de branco foi determinado, pelo software, usando a equação de Berger.

### 3.1.6.6 Ângulo de contacto

A medição do ângulo de contacto permite-nos aferir o carácter hidrofílico, hidrofóbico e oleofóbico dos substratos. Para avaliar o carácter hidrofílico/hidrofóbico dos provetes usou-se como líquido de teste água destilada. Para avaliar a oleofobicidade usou-se óleo vegetal. A escolha do líquido de teste óleo vegetal, foi baseada na norma AATCC 118-2007 (repelência ao óleo). Realizou-se um teste prévio com hidrocarbonetos referenciados na norma, n-Heptano, n-Decano, n-Hexano, Hexadecano, ordenados por ordem crescente de tensão de superfície. Era ainda sugerido o uso de óleo mineral, mas como não estava disponível

substitui-se pelo óleo vegetal, que embora tenha características diferentes, tem uma tensão de superfície maior que os restantes hidrocarbonetos. Mas o teste revelou que a maioria dos hidrocarbonetos espalhavam-se na superfície do provete de algodão já impregnado com o acabamento desenvolvido, excepto o Óleo Vegetal.

Para realizar os ensaios da medição do ângulo de contacto recorreu-se ao equipamento 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 após cinco segundos, através de uma câmara CCD de alta velocidade, “High Speed Camera HS<sub>3</sub>”, (que faz parte do equipamento). Para aquisição das imagens foi utilizada uma resolução de 768x576 pixels 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.

## 3.2 Desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais

Nesta fase do projecto desenvolveu-se uma formulação baseada na ficha técnica do produto Mincor® TXTT (BASF), recomendado para uso em poliéster, com a adição extra de um reticulante e alteração do fluorocarboneto recomendado, aplicando depois em algodão.

Foram estudados três tipos de fluorocarbonetos, descritos na secção 3.1.2. Optimizou-se o tempo e temperatura de consolidação do revestimento. Desenvolveu-se e melhorou-se os métodos e a técnica experimental, incluindo preparação de formulações, aplicação do acabamento e caracterização dos provetes.

Usou-se o Mincor® TX TT que é um produto preparado para melhorar as propriedades de limpeza dos têxteis de poliéster. Foi portanto necessário desenvolver uma nova formulação para aplicar em algodão.

Para avaliar o desempenho do Mincor® TX TT, prepararam-se duas formulações, uma sem reticulante e outra com reticulante, aplicando depois em provetes de poliéster.

Estudou-se a influência do Mincor® TX TT e reticulante Perapret® TX 2473 na hidrofobicidade e oleofobicidade de provetes de algodão.

Para estudar a influência das matérias-primas base, foram preparadas três emulsões, uma composta apenas com Mincor® TX TT, uma segunda apenas com reticulante (Perapret® TX 2473), a terceira baseada na ficha técnica do Mincor® TX TT mas sem a adição de um fluorocarboneto.

De modo a otimizar o tempo e temperatura de consolidação, e seleccionar o melhor fluorocarboneto, recorreu-se à ferramenta informática *Design of experiments* (DOE). Executou-se um planeamento de experiências com duas variáveis de entrada, temperatura e tempo. Através de um compromisso entre informação das várias fichas técnicas seleccionou-se a gama de operação. A temperatura, com um mínimo de 130°C e um máximo de 180°C, e o tempo, que varia entre 5 e 20 minutos. O grau de branco (brancura de Berger) e o ângulo de contacto foram definidos como as variáveis de resposta dos ensaios relativos ao planeamento experimental. O efeito das variáveis na consolidação do acabamento foi estudado executando um planeamento factorial completo 2<sup>2</sup>, com 3 repetições no ponto central, o que perfaz um total de sete ensaios, descrito no anexo A.1. Foram estudados três tipos de fluorocarbonetos, Lurotex® TX 2506, Algoflon® D1214X e o Fluorolink® 5032.

Na Tabela 3.3 encontram-se registados os ensaios realizados nesta primeira fase do projecto, os parâmetros variados e a designação de cada formulação. As proporções dos

componentes foram baseadas nas respectivas fichas técnicas e outra informação. Para cada formulação impregnou-se um provete por temperatura/tempo.

Tipicamente, a um goblé de 50 mL adicionou-se 24,5 mL de Mincor® TX TT, 0,3 g de aditivo (CaCl<sub>2</sub>), 0,5 mL de reticulante (Perapret® TX 2473), 0,5 mL de fluorocarboneto e 19,7 mL de água destilada, adicionados por esta ordem. A emulsão é agitada durante 15 minutos com uma barra magnética a 200 rpm. De seguida mediu-se o pH. O provete foi mergulhado na emulsão durante 5 segundos.

*Tabela 3.3: Ensaios realizados para o desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais*

Formulação	Matérias-primas* <sup>†</sup>				1º Estágio Consolidação		2º Estágio Consolidação		Tipo de Fibra	
	Mincor® TX TT	Reticulante Perapret® TX 2473	Aditivo	Fluorocarboneto	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Algodão	Poliéster
PM	√	x	√	Lurotex® TX 2506	130	20	170	1	x	√
					180	5	-	-		
P	√	√	√	Lurotex® TX 2506	130	20	170	1	x	√
					180	5	-	-		
MP	√	x	x	x	130	20	170	1	√	x
					180	5	-	-		
R	x	√	x	x	130	20	170	1	√	x
					180	5	-	-		
M	√	√	√	x	130	20	170	1	√	x
					180	5	-	-		
Planeamento DOE <sup>††</sup>	√	√	√	Lurotex® TX 2506	130	20	170	1	√	x
				Algoflon® D1214X	180	5	-	-		
				Fluorolink® 5032	155	12,5	170	1		

† \*Todas as formulações contêm água destilada.

†\*\* O planeamento completo encontra-se no Anexo A

Na Tabela 3.4 estão registadas as análises de caracterização efectuadas em cada um dos provetes.

*Tabela 3.4: Caracterização dos provetes para o desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais*

Proвете	Grau de Branco	Ângulo de Contacto (água)	TRA	Teste de solidez à lavagem	Teste de solidez das manchas
PM	√	√			
P	√	√			
MP	√	√		√	√
R	√	√		√	√
M	√	√		√	√
Planeamento DOE	√	√	√	√	√

Uma vez desenvolvida a formulação baseada em matérias-primas comerciais foi necessário verificar se os resultados obtidos eram influenciados pelo reticulante e pelo fluorocarboneto seleccionado, ou apenas pelo Mincor® TXTT. Para isso substituiu-se o Mincor® TXTT por uma dispersão aquosa de nanopartículas de sílica.

A um goblé de 50 mL adicionou-se 24 mL de água destilada, 0,25 mL de dispersão aquosa de nanopartículas de sílica (0,5%*m/m*), 0,3 g de aditivo (CaCl<sub>2</sub>), 0,5 mL de reticulante (Perapret® TX 2473) e 0,5 mL de fluorocarboneto (Fluorolink® 5032), adicionados por esta ordem.

### **3.3 Desenvolvimento de formulações baseadas em novas matérias-primas**

Depois de adicionados todos os compostos intervenientes a emulsão foi submetida a uma agitação magnética de 200 rpm durante 10 minutos. Para se conseguir uma emulsão ainda mais homogénea esta foi colocada num banho de ultra-sons com gelo durante 30 minutos. O uso do gelo tem o intuito de evitar reacções secundárias indesejáveis pelo efeito do aumento de temperatura.

De seguida mediu-se o pH da emulsão. Esta medição é importante, uma vez que se consegue obter melhores resultados quando a gama do pH está compreendida entre 4 e 5. Mergulhou-se o provete na emulsão preparada durante 5 segundos.

Depois o provete de algodão com dimensão de 4 x 8 cm foi submetido a dois estágios de consolidação. O primeiro a 100°C durante 30 minutos e o segundo a 150°C durante 5 minutos. Estes tempos e temperaturas de consolidação foram aplicados em todos os provetes impregnados com formulações baseadas em novas matérias-primas. Um dos objectivos da primeira fase deste projecto era otimizar o tempo e a temperatura de consolidação através da ferramenta informática DOE, como se pode ver no anexo A.1. Mas como o resultado obtido não foi satisfatório optou-se por utilizar o tempo e a temperatura de consolidação sugeridos pela ficha técnica do amaciador Dow Corning Q2-8031.

#### **3.3.1 Escolha das matérias-primas base**

As matérias-primas típicas para o desenvolvimento da formulação em causa são: nanopartículas de sílica, reticulante, fluorocarboneto, dispersante e amaciador. Para estudarmos a influência das matérias-primas preparou-se dez formulações que se distinguem pela sua composição. As proporções dos componentes são baseadas nas respectivas fichas técnicas. Na Tabela 3.5 estão definidas as composições referentes a cada formulação, bem

como a caracterização efectuada aos provetes impregnados com a respectiva formulação. A simbologia utilizada na tabela seguinte para a caracterização corresponde às técnicas usadas: ângulo de contacto com água ( $\theta_H$ ), grau de branco (GB) e teste de repelência à água (TRA). Todos os provetes foram avaliados em termos de solidez à lavagem.

*Tabela 3.5: Ensaio realizados para a escolha das matérias-primas da formulação com nanopartículas de sílica a 5 %m/m*

Matérias-primas †					
Formulação	Nanopartículas de Sílica	Amaciador Q2-8031	Reticulante Meikanate® TP-10	Fluorocarboneto Fluorolink® S10	Caracterização
NP	√				$\theta_H$ ; GB
NPF	√			√	$\theta_H$ ; GB
NPFR	√		√	√	$\theta_H$ ; GB
RM			√		TRA; GB
FR			√	√	TRA; GB
FB				√	TRA; GB
AS		√			TRA; GB
NPFSR	√	√	√	√	$\theta_H$ ; GB
NPSR	√	√	√		$\theta_H$ ; GB
NPS	√	√			$\theta_H$ ; GB

† \*Todas as formulações contêm água destilada.

Verificou-se após os ensaios realizados anteriormente que a percentagem mássica das nanopartículas era excessiva, devido ao seu elevado poder hidrofílico. Assim sendo, é essencial encontrar-se uma percentagem mássica correcta de nanopartículas de sílica de maneira a não prejudicar o papel das outras matérias-primas.

Além disso, é necessário implementar medidas que levem à atenuação ou eliminação de eventuais malefícios para a saúde e meio ambiente por parte das nanopartículas de sílica. De referir que muitas nanotecnologias não acarretam riscos novos para a saúde, e quase todas as preocupações suscitadas se relacionam com a não fixação das nanopartículas no substrato.

Na Tabela 3.6 encontram-se os ensaios realizados.

*Tabela 3.6: Ensaio realizados para o estudo da percentagem de nanopartículas de sílica.*

Matérias-primas †				
Formulação	% (m/m) Nanopartículas de Sílica	Reticulante Meikanate® TP-10	Fluorocarboneto Fluorolink® S10	
FR		√	√	
NPFR0010	0,1	√	√	
NPFR0050	0,5	√	√	
NPFR010	1,0	√	√	
NPFR020	2,0	√	√	

† \*Todas as formulações contêm água destilada.

Os provetes foram caracterizados pelo teste de repelência à água. A emulsão foi avaliada em termos de velocidade de sedimentação. A estabilidade física é um aspecto determinante para a qualidade da emulsão. Sedimentação é um processo de separação de fases num líquido em repouso. A fase mais densa, por acção da gravidade, deposita-se no fundo do recipiente, ou seja, sedimenta.

Para melhorar a estabilidade da emulsão adicionou-se um dispersante (ver Tabela 3.7). Estudaram-se alguns dispersantes e hiperdispersantes, com 1% (m/m) e 30 % (m/m) em relação à massa de nanopartículas de sílica a 0,5 % (m/m). As emulsões foram avaliadas em termos de velocidade de sedimentação.

*Tabela 3.7: Formulações preparadas para o estudo do dispersante*

Formulação	Matérias-primas <sup>†</sup>					
	0,5 % (m/m) Nanopartículas de Sílica	1 % (m/m) Dispersante	30 % (m/m) Dispersante	Amaciador Q2-8031	Reticulante Meikanate® TP-10	Fluorocarboneto Fluorolink® S10
NPSRF	√			√	√	√
D41090NPSRF	√		Solsperse® 41090	√	√	√
D27000NPSRF	√	Solsperse® 2700	Solsperse® 2700	√	√	√
D40000NPSRF	√	Solsperse® 40000	Solsperse® 40000	√	√	√
D324NPSRF	√	Surfynol® CT-324	Surfynol® CT-324	√	√	√
D141NPSRF	√	Surfynol® CT-141	Surfynol® CT-141	√	√	√

† \*Todas as formulações contêm água destilada.

Uma vez definidas as matérias-primas base, dispersão aquosa de sílica coloidal e reticulante, foi necessário estudar-se o fluorocarboneto e o amaciador mais indicados.

No desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais verificou-se que o Fluorolink® 5032 era o mais adequado. Entretanto, apurou-se que existem no mercado vários tipos de fluorocarbonetos apropriados para aumentar a hidrofobicidade dos provetes de algodão. Selecionou-se o Fluorolink® S10, porque tem grupos funcionais silanos que reagem com os grupos hidroxilos existentes na celulose e nas nanopartículas de sílica.

Preparam-se oito formulações em que se variou a sua composição em três factores chave: tipo de fluorocarboneto, tipo de amaciador e presença/ausência de nanopartículas de sílica. As proporções dos componentes são baseadas nas respectivas fichas técnicas. Na Tabela 3.8 estão definidas as matérias-primas referentes a cada formulação. Todos os provetes foram avaliados em termos de teste de repelência à água e solidez à lavagem.

Tabela 3.8: Ensaios realizados para o estudo do amaciador e do fluorocarboneto

Formulação	Matérias-primas <sup>†</sup>					
	Nanopartículas de Sílica	Amaciador Q2-8630	Amaciador Q2-8031	Reticulante Meikanate® TP-10	Fluorocarboneto Fluorolink® S10	Fluorocarboneto Fluorolink® 5032
NPS8031RF10	√		√	√	√	
NPS8031RF5032	√		√	√		√
S8031RF10			√	√	√	
S8031RF5032			√	√		√
NPS8630RF10	√	√		√	√	
NPS8630RF5032	√	√		√		√
S8630RF10		√		√	√	
S8630RF5032		√				√

†\* Todas as formulações contêm água destilada.

Para estudar a contribuição das nanopartículas de sílica (NP) preparou-se duas formulações, em que se distinguiam apenas pela presença ou ausência das nanopartículas. Os ensaios realizados encontram-se na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Ensaios realizados para o estudo da contribuição das nanopartículas de sílica

Ensaio	Matérias-primas			
	(%m/m) Nanopartículas de Sílica	Amaciador Q2-8630	Meikanate® TP-10	Fluorolink® 5032
Sem NP		√	√	√
Com NP	0,5	√	√	√

### 3.3.2 Estudo da influência do fluorocarboneto e do amaciador nas propriedades alvo

Para garantir que o acabamento desenvolvido tem um desempenho eficiente em termos de hidro/oleofobicidade, máximo de solidez à lavagem e pouca solidez das manchas, submetem-se os provetes impregnados com as formulações descritas na Tabela 3.10 a dez ciclos de lavagem. Posteriormente foram avaliadas em termos de TRA, ângulo de contacto com água e ângulo de contacto com óleo.

Tabela 3.10: Ensaios realizados para o estudo das propriedades alvo

Formulação	Matérias-primas					
	Nanopartículas de Sílica	Amaciador Q2-8630	Amaciador Q2-8031	Reticulante Meikanate® TP-10	Fluorocarboneto Fluorolink® S10	Fluorocarboneto Fluorolink® 5032
NPS8031RF5032	√		√	√		√
NPS8630RF10	√	√		√	√	
NPS8630RF5032	√	√		√		√

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Relação entre Ângulo de Contacto e Teste de Repelência à água

Para se estabelecer uma correlação entre o ângulo de contacto e o teste de repelência à água (TRA) usou-se como termo de comparação provetes em que já se tinha efectuada a medição de ângulos de contacto. Na Figura 4.1 pode-se visualizar a relação entre os níveis do teste de repelência à água e os ângulos de contacto.

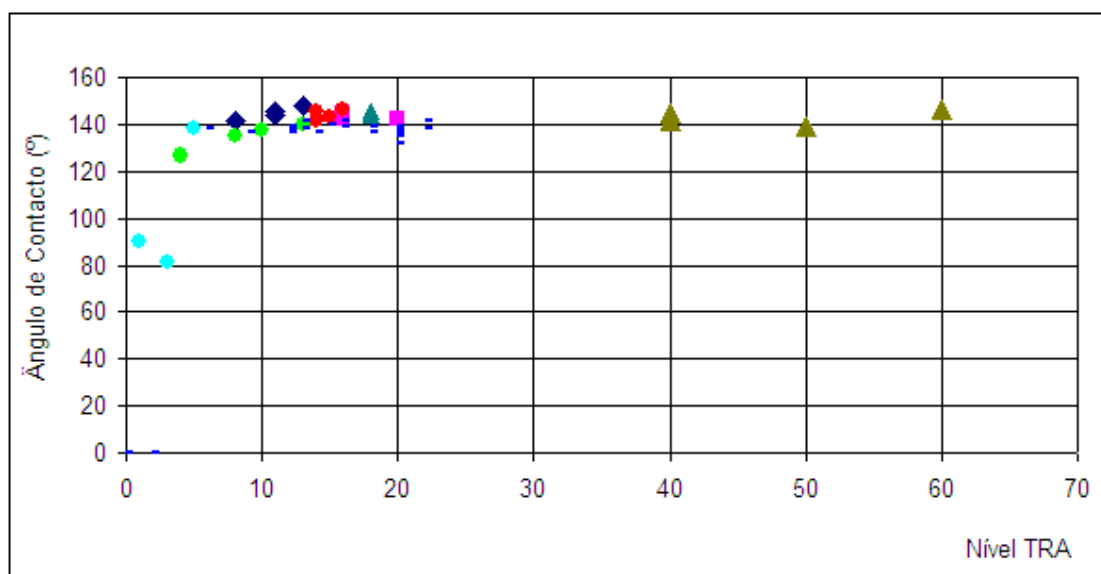


Figura 4.1: Relação entre os ângulos de contacto e os níveis do teste de repelência à água.

Como se pode verificar pela Figura 4.1, não é possível estabelecer uma correlação directa entre os ângulos de contacto e os níveis do teste de repelência à água, pois para o mesmo ângulo de contacto tem-se níveis de repelência à água diferentes. Contudo, verificou-se que para um nível igual a 4 tem-se um ângulo de contacto superior a  $130^\circ$ , muito próximo da superhidrofobicidade ( $150^\circ$ ). Convém ainda salientar que abaixo do nível 4 não existem muitos dados, o que se torna difícil avaliar.

Porém, o TRA é um bom teste rápido para verificar se o provete é ou não hidrofóbico e se está dentro da gama que interessa, mas não poderá ser usado como um teste quantitativo.




## 4.2 Desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais

Os principais resultados obtidos e a discussão dos mesmos apresentam-se de seguida. No Anexo B são apresentados outros resultados obtidos que foram considerados menos relevantes, mas que servem para melhor compreender o trabalho desenvolvido.

A designação de cada provete foi dada considerando a composição química da formulação, bem como a temperatura e tempo de consolidação.

Na Tabela 4.1 pode-se visualizar o aspecto dos provetes de poliéster impregnados com a formulação baseada na ficha técnica do Mincor® TXTT, mas com a adição extra do reticulante.

*Tabela 4.1: Imagens dos provetes de poliéster da formulação P*

Provete de Poliéster		
Controlo	Temperatura(°C)/tempo(min) de consolidação	
	180/05	130/20
		

Os provetes de poliéster, independente do tempo e temperatura de consolidação e da formulação em estudo, são heterogéneos e amarelados.

Como foi referido anteriormente, para comparação do efeito do Mincor® TXTT prepararam-se duas formulações, uma baseada na ficha técnica do Mincor® TXTT com a adição do reticulante e outra sem. Preparou-se ainda uma emulsão contendo apenas reticulante. Os provetes de algodão foram avaliados em termos de ângulo de contacto e grau de branco. Os resultados obtidos estão representados nas Figuras 4.2 e 4.3.

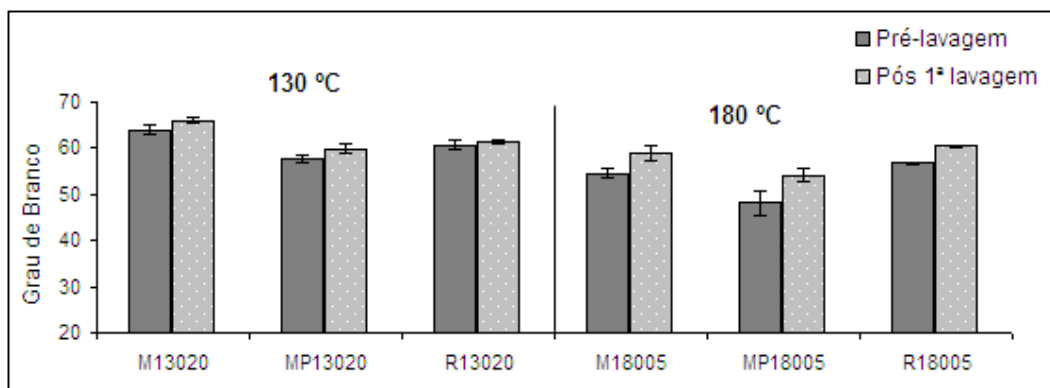


Figura 4.2: Variação do grau de branco com a temperatura/tempo de consolidação para os provetes de algodão impregnados com a formulação M, MP e R.

Analisando o grau de branco verifica-se que quando submetidos a uma temperatura de consolidação de 130°C durante 20 min os provetes têm uma cor bastante uniforme e muito próxima do provete de controlo\*,  $64,4 \pm 0,7$ . Após as lavagens os provetes não sofrem alterações em relação ao grau de branco.

Quando se aumenta a temperatura, mesmo que seja durante pouco tempo, o provete tende a amarelecer. Os provetes submetidos a 180°C durante 5 minutos apresentam um grau de branco inferior. Mas é o provete impregnado com Mincor® TXTT, sem reticulante (amostra MP), que apresenta os piores resultados, o provete apresenta alguma falta de uniformidade na cor. Verificou-se ainda que o grau de branco aumentava após a lavagem.

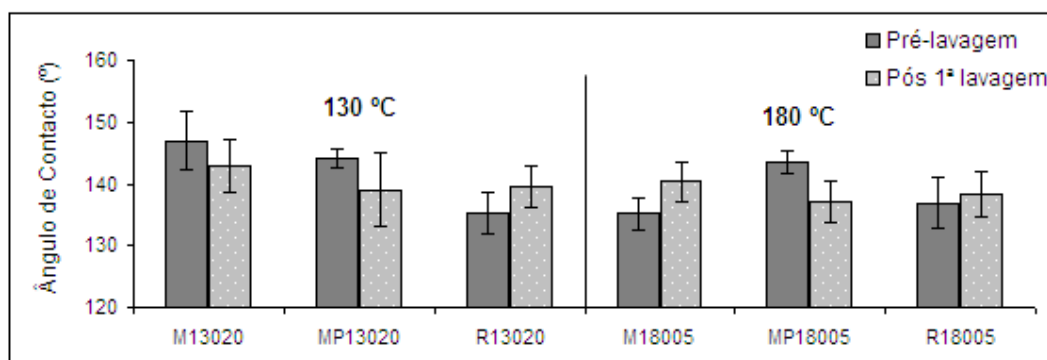


Figura 4.3: Variação do ângulo de contacto com a temperatura/tempo de consolidação para os provetes de algodão impregnados com a formulação M, MP e R.

\* O provete designado por controlo corresponde a um provete sem qualquer alteração de superfície, isto é, não foi impregnado com nenhum acabamento têxtil.

Um provete de algodão, sem qualquer alteração de superfície, é por natureza hidrofílico ( $\theta < 90^\circ$ ). Depois de impregnado o acabamento os provetes apresentam ângulos de contacto que variam entre os  $147^\circ$  e os  $135^\circ$ , independentemente do tempo e temperatura de consolidação, como se pode observar pela Figura 4.3. Estes provetes estão muito próximos da superhidrofobicidade ( $\theta > 150^\circ$ ) [10], embora apresentem alguma heterogeneidade que aumenta após a lavagem.

Os provetes impregnados apenas com Mincor® TXTT, sem reticulante (amostra MP), apresentam uma má solidez do acabamento, o mesmo acontece aos provetes impregnados apenas com reticulante (amostra R) quando submetidos a uma segunda lavagem.

Para otimizar a temperatura e o tempo de consolidação e seleccionar o melhor fluorocarboneto executou-se um planeamento do DOE. O modelo global proposto pelo DOE não foi significativo, ainda que para a variável de resposta grau de branco o modelo tenha sido válido como se pode observar pela análise detalhada no anexo A.1.

Estudou-se o efeito dos três fluorocarbonetos, Lurotex® TX 2506 (L), Algoflon® D1214X (A) e Fluorolink® 5032 (F), para uma temperatura de consolidação de  $130^\circ\text{C}$  durante 20 minutos e  $180^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. Estes conjuntos de temperatura/tempo foram os seleccionados através do modelo válido para a variável de resposta grau de branco. O modelo mostra que obtém-se bons resultados com baixas temperaturas ( $130^\circ\text{C}$ ) durante muito tempo (20 minutos) ou com altas temperaturas ( $180^\circ$ ) durante pouco tempo (5 minutos), tendo sempre em conta que se quer maximizar o ângulo de contacto e maximizar o grau de branco, que nunca pode ser inferior a 55.

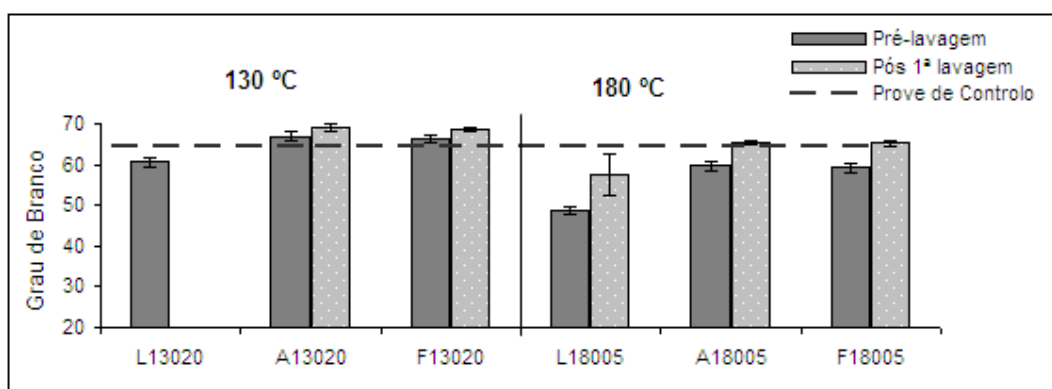


Figura 4.4: Variação do grau de branco com a temperatura/tempo de consolidação para os provetes de algodão impregnados com a formulação L, A e F.

Por análise da Figura 4.4 constatou-se que de todos os fluorocarbonetos estudados o Lurotex® TX 2506 é o que apresenta o grau de branco inferior, independentemente da temperatura e tempo de consolidação. Após a lavagem o grau de branco do provete L18005 aumenta 19%, resultante de uma má solidez do acabamento, apresentando ainda um provete pouco uniforme na cor. Os restantes provetes têm uma cor uniforme e um elevado grau de branco, sendo em alguns casos superior ao obtido no provete de controlo.

Na Figura 4.5 observa-se a variação do ângulo de contacto com a temperatura/tempo de consolidação para o estudo de três fluorocarbonetos diferentes, Lurotex® TX 2506 (L), Algoflon® D1214X (A) e Fluorolink® 5032 (F). A medição foi feita antes e após a lavagem do provete, excepto o provete L13020 que não foi submetido ao teste de solidez à lavagem.

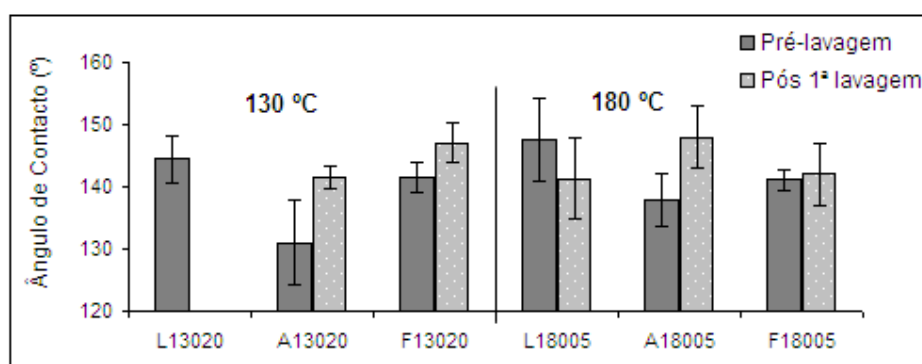


Figura 4.5: Variação do ângulo de contacto com a temperatura/tempo de consolidação para provetes impregnados com a formulação L, A e F.

Relativamente ao ângulo de contacto, Figura 4.5, é o fluorocarboneto Algoflon® D1214X que apresenta piores resultados. De uma maneira geral os provetes apresentam alguma heterogeneidade, devido ao comportamento após a lavagem. Não se conseguindo perceber se o aumento ou diminuição ocorre devido a alguma alteração na superfície do substrato ou não havendo alterações, o aumento ou diminuição corresponde a valores dentro do desvio padrão.

Avaliou-se a solidez das manchas para os três fluorocarbonetos, Lurotex® TX 2506 (L), Algoflon® D1214X (A) e Fluorolink® 5032 (F), em termos de ângulo de contacto. A temperatura e tempo de consolidação usadas neste caso foi de 155°C e 12,5 minutos, respectivamente. Estes valores correspondem a pontos centrais definidos pelo DOE.

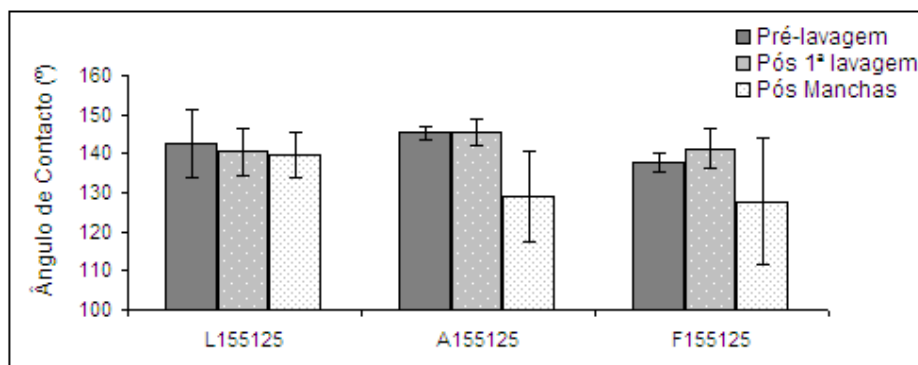


Figura 4.6: Variação do ângulo de contacto com temperatura e tempo de consolidação de 155°C e 12,5 minutos para o estudo de três fluorocarbonetos depois de submetidos ao teste de solidez à lavagem e de solidez das manchas.

Comparando o comportamento dos três fluorocarbonetos na avaliação da solidez das manchas verificou-se que o Lurotex® TX 2506 apresenta melhores resultados (ver Figura 4.6). A boa solidez pode ser explicada pelo facto de o Lurotex® TX 2506 ser o fluorocarboneto mais indicado para em conjunto com o Mincor® TXTT proporcionar um acabamento hidrofóbico e oleofóbico.

Os restantes fluorocarbonetos apresentam uma diminuição do ângulo de contacto. Sendo que em ambos os casos a dispersão é grande. Os maus resultados por parte do Algotex® D1214X e do Fluorolink® 5032 devem-se ao facto de as nódoas não removidas na totalidade originarem uma superfície menos hidrofóbica. A grande dispersão dos provetes é devido ao facto de estes terem sido manchados com pequenas gotas de nódoas, não os cobrindo na totalidade, criando assim um provete heterogéneo.

Todavia, a medição dos ângulos de contacto não é um bom método para a avaliação da solidez às manchas, uma vez que a superfície do substrato será sempre alterada após a deposição da mancha. Um método alternativo seria uma avaliação visual realizada de acordo com padrões visuais. Deveria existir um leque variado de manchas e para se evitar a subjectividade na avaliação, esta deveria ser realizada por várias pessoas.

Contudo, efectuou-se um registo fotográfico dos provetes que suscitavam mais interesse, confirmando todas as conclusões obtidas anteriormente, como se pode visualizar na Figura 4.2.

Tabela 4.2: Imagens dos provetes de algodão impregnados para o desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais



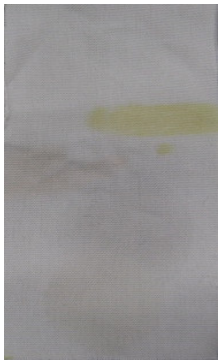














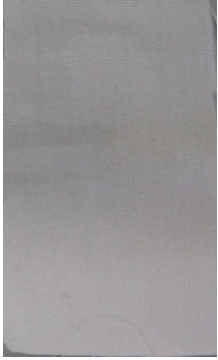
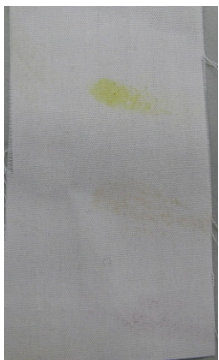

Proвете	Inicial	Pré remoção da mancha	Pós remoção da mancha
<b>CONTROLO</b>			
<b>MP</b> Temperatura (°C) / tempo (min) consolidação: 180/05			
<b>MP</b> Temperatura (°C) / tempo (min) consolidação: 130/20			
<b>Reticulante</b> Temperatura (°C) / tempo (min) consolidação: 180/05			

Tabela 4.3: (continuação da tabela anterior) *Imagens dos provetes de algodão impregnados para o desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais*

Proвете	Inicial	Pré remoção da mancha	Pós remoção da mancha
<p><b>Reticulante</b></p> <p><b>Perapret® TX</b></p> <p><b>2473</b></p> <p>Temperatura (°C) / tempo (min) consolidação: 130/20</p>			
<p><b>Algoflon®</b></p> <p><b>D1214X</b></p> <p>Temperatura (°C) / tempo (min) consolidação: 155/12,5</p>			
<p><b>Fluorolink®</b></p> <p><b>5032</b></p> <p>Temperatura (°C) / tempo (min) consolidação: 155/12,5</p>			
<p><b>Lurotex®</b></p> <p><b>2506</b></p> <p>Temperatura (°C) / tempo (min) consolidação: 155/12,5</p>			

Uma vez desenvolvida a formulação baseada em matérias-primas comerciais, Mincor® TXTT, aditivo ( $\text{CaCl}_2$ ), reticulante (Perapret® TX 2473) e fluorocarboneto (Fluorolink® 5032), adicionados por esta ordem, foi necessário verificar se os resultados obtidos eram influenciados pelo reticulante e pelo fluorocarboneto seleccionado, ou apenas pelo Mincor® TXTT. Para isso substituiu-se o Mincor® TXTT por uma dispersão aquosa de nanopartículas de sílica.

Os resultados mostram que os provetes de algodão impregnados têm um nível de repelência à água maior que 4. Apresentam um aspecto plastificado e um aumento de massa em média de 2 %, correspondente à massa de acabamento. Os provetes têm pior desempenho do que os obtidos anteriormente.

Ainda que a interpretação de espectros de infravermelho de fibras têxteis como celulose seja muitas vezes difícil, devido ao facto de se tratarem de estruturas heterogéneas onde qualquer alteração configuracional das cadeias celulósicas pode apresentar efeitos nos espectros obtidos, analisou-se o acabamento efectuado ao provete de algodão por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Por espectroscopia de FTIR foram analisadas algumas formulações e alguns provetes antes e depois de impregnados. A figura seguinte representa o espectro correspondente à formulação baseada na ficha técnica do Mincor® TX TT preparada com Fluorolink® 5032 (Formulação MRF) e os principais compostos puros intervenientes, bem como o provete antes e depois de impregnado com a formulação completa.

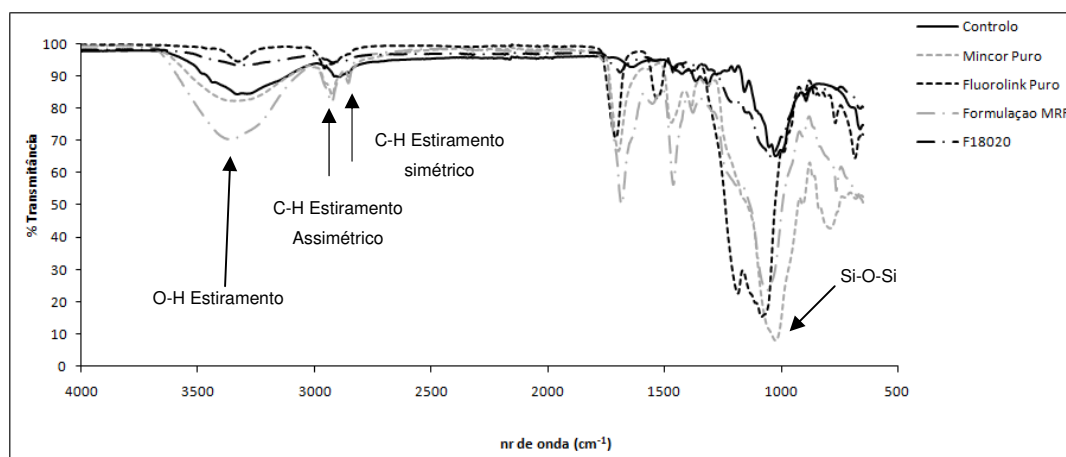


Figura 4.7: Espectro FTIR dos provetes F18020 e controlo (algodão), e das formulações Mincor puro, Fluorolink puro e formulação completa.

Por observação dos espectros obtidos, Figura 4.7, verifica-se por volta dos  $3350\text{ cm}^{-1}$  uma banda de absorção correspondente ao estiramento das ligações O-H, esta banda está presente principalmente na formulação completa (Formulação MRF), na formulação com apenas Mincor® TX TT puro e no provete de controlo (sem acabamento). Na formulação completa identifica-se ainda por volta dos  $2920\text{ cm}^{-1}$  uma banda de absorção correspondente ao estiramento assimétrico da ligação C-H e nos  $2820\text{ cm}^{-1}$  uma banda do estiramento simétrico da ligação C-H. A banda de absorção correspondente às ligações da sílica situa-se por volta dos  $1011\text{ cm}^{-1}$  e está presente em todas as formulações que contêm nanopartículas de sílica e no provete impregnado [26].

Por termogravimetria, TGA, analisou-se o provete L13020 e o provete de controlo. O provete L13020 corresponde a um provete submetido a  $130^{\circ}\text{C}$  durante vinte minutos e impregnado com uma formulação baseada na ficha técnica do Mincor® TX TT em que o Lurotex® TX 2506 é o fluorocarboneto em estudo.

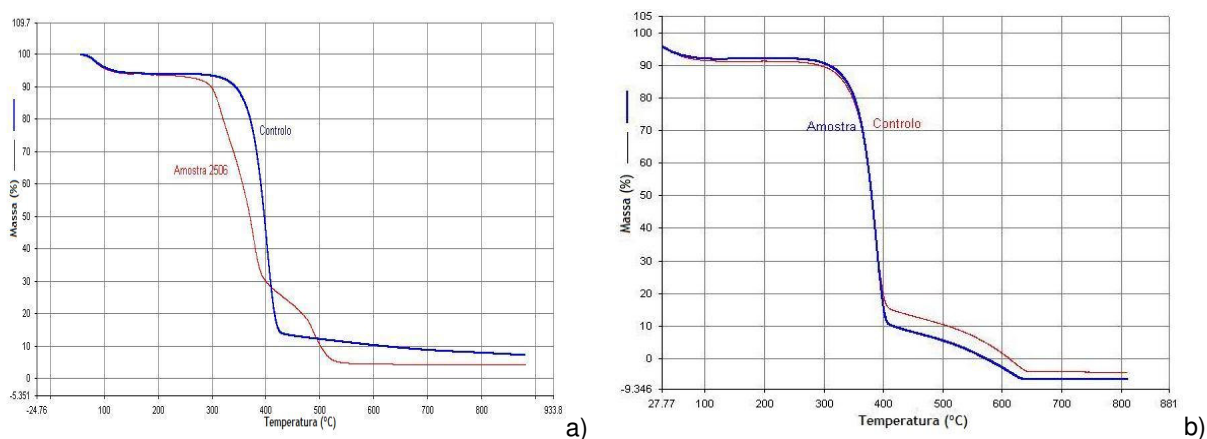


Figura 4.8: Curvas do TGA para os provetes L13020 e controlo. Os provetes foram submetidos nas seguintes condições, a)  $800^{\circ}\text{C}$  em Azoto e a b)  $800^{\circ}\text{C}$  em Ar.

A gama de temperatura de operação para a curva do TGA, em atmosfera Ar, variou entre  $20^{\circ}\text{C}$  e  $800^{\circ}\text{C}$ , verificou-se uma perda de massa nas temperaturas iniciais. A curva do TGA da Figura 4.8 representa apenas a temperatura a partir de  $27,77^{\circ}\text{C}$ .

Para o provete L13020 verificou-se uma perda de massa acentuada a partir dos  $270^{\circ}\text{C}$  em ambas as condições de operação. Analisando as curvas do TGA, verificou-se que em azoto a amostra piroliza e em ar há uma perda grande, que está abaixo do limite de detecção do equipamento.

A amostra de controlo em azoto perde massa rapidamente entre os  $300^{\circ}\text{C}$  e os  $425^{\circ}\text{C}$ , acima deste valor pouco varia. Em ar, perde massa rapidamente entre os  $300$  e os  $400^{\circ}\text{C}$ ,

acima desta temperatura, vai perdendo massa gradualmente até ser impossível quantificar pelo equipamento.

Como já foi referido anteriormente, usou-se a termogravimetria (TGA) para quantificar a quantidade de sílica que é depositada na superfície durante o acabamento. Contudo, verificou-se que com esta técnica analítica isso não é possível, uma vez que a massa residual da sílica é tão pequena que está abaixo do limite de detecção do equipamento.

Por espectroscopia electrónica de varrimento (SEM) foram analisados apenas os provetes que poderiam elucidar em que condições se encontravam as superfícies dos provetes. Foram analisados quatro provetes diferentes. O Controlo, provete sem qualquer alteração de superfície. O provete R13020 em que se estudava o efeito do reticulante na formulação. O provete M13020 em que se estudava o comportamento do Mincor® TX TT sem a adição de um fluorocarboneto. O provete F13020 em que se estudava o comportamento da formulação baseada na ficha técnica do Mincor® TX TT com o fluorocarboneto Fluorolink® 5032.

Analisando a Figura 4.9 verifica-se que o provete de controlo tem algumas impurezas nas fibras, pelo que o provete deve ser manuseado com algum cuidado. No provete que foi impregnado apenas com reticulante (R13020) visualiza-se algumas ligações entre as fibras. No provete impregnado sem fluorocarboneto (M13020) visualiza-se o acabamento sobre as fibras e aglomerados de nanopartículas de sílica e polímero, tendo este um aspecto quebradiço, que não é muito homogéneo. Analisando a Figura 4.9 d), que corresponde ao provete com melhores resultados na fase dos estudos preliminares, observa-se uma camada consistente e homogénea ao longo das fibras e alguns aglomerados de nanopartículas de sílica e polímero. Verifica-se ainda uma diminuição dos espaços entre as fibras (diminuição da porosidade).

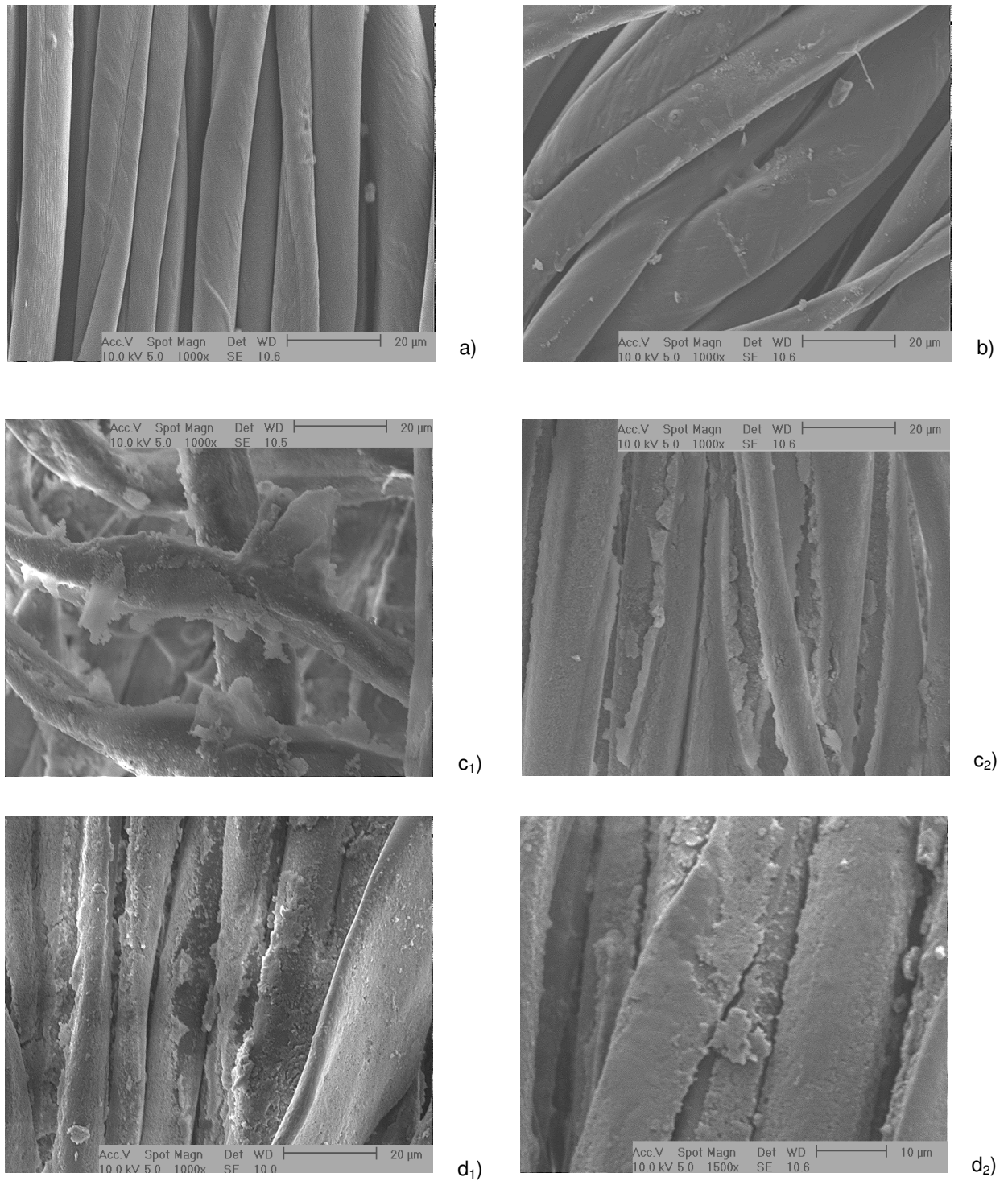


Figura 4.9: Imagens SEM dos provetes a) Controlo, b) R13020 c) M13020 e d) F13020.

A formulação definida para promover a funcionalidade “facilidade de limpeza”, baseada em matérias-primas comerciais, e tendo em conta os resultados obtidos anteriormente, é composta por: Mincor® TXTT, electrólito (carbonato de cálcio), Perapret® TX2473 e Fluorolink® 5032.

## **4.3 Desenvolvimento de formulações baseadas em novas matérias-primas**

### **4.3.1 Escolha das matérias-primas base**

As matérias-primas típicas para o desenvolvimento da formulação em causa são: nanopartículas de sílica (cria o efeito das micro rugosidades), reticulante (ajuda na solidez do acabamento), fluorocarboneto (aumenta a hidro/oleofobicidade), dispersante (ajuda na homogeneidade da emulsão) e amaciador (ajuda na homogeneidade da emulsão e proporciona um toque macio no substrato de algodão). Para estudar a influência das mesmas prepararam-se dez formulações que se distinguiam pela sua composição.

Ao caracterizar os provetes impregnados verificou-se que as formulações NP, NPF e NPFR (descritas na secção 3.3.1) apresentavam provetes hidrofílicos. Concluindo-se que a percentagem mássica de nanopartículas não era adequada, visto que o poder hidrofílico da sílica prevalecia ao poder hidrofóbico das restantes matérias-primas. Tal não se verificava quando a formulação continha amaciador, uma vez que os grupos funcionais do amaciador estabelecem ligações covalentes com os grupos hidroxilos existentes na sílica e no substrato de algodão.

Assim sendo, optou-se por analisar os resultados em duas fases distintas. A primeira em que se analisam as formulações que continham nanopartículas e amaciador e a segunda as formulações para o estudo individual de cada matéria-prima.

Para o estudo das matérias-primas base, em formulações que contém nanopartículas de sílica e amaciador, os provetes foram avaliados em termos de grau de branco e ângulos de contacto, antes e depois do teste da solidez à lavagem.

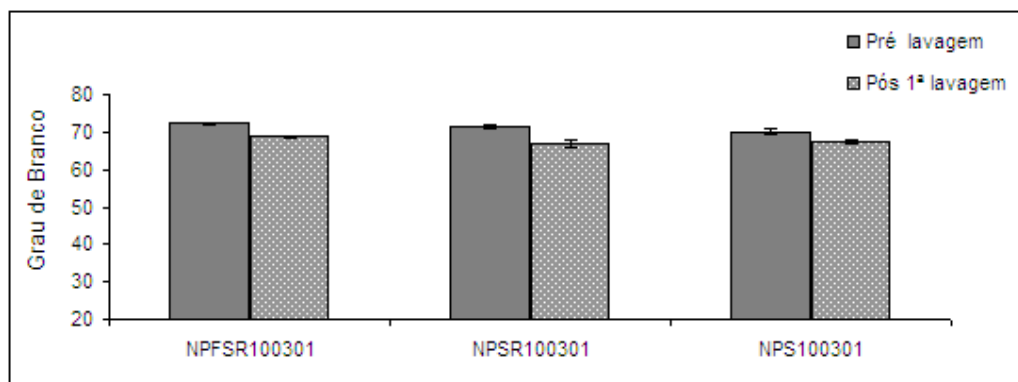


Figura 4.10: Variação do grau de branco dos provete para avaliação da solidez à lavagem das formulações que contêm apenas nanopartículas de sílica, amaciador e fluorocarboneto.

Por análise da Figura 4.10, verificou-se que o grau de branco após a primeira lavagem não sofre grandes alterações de uniformidade na cor.

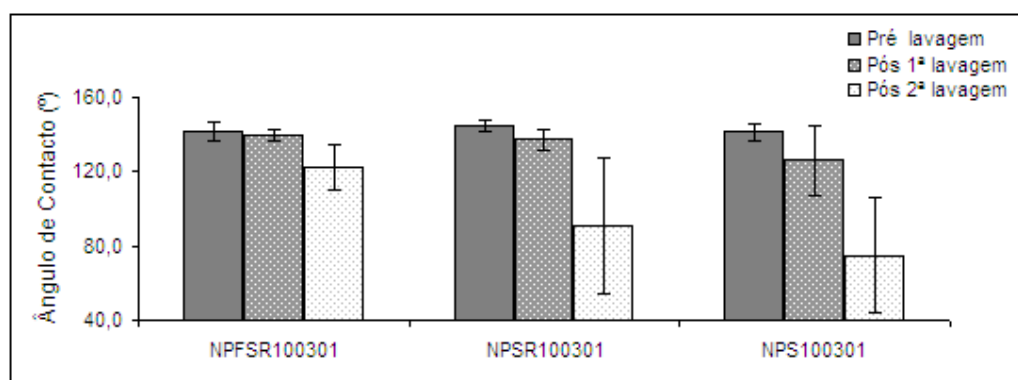


Figura 4.11: Variação do ângulo de contacto dos provete para avaliação da solidez à lavagem das formulações que contêm apenas nanopartículas de sílica, amaciador e fluorocarboneto.

Como se constata pela Figura 4.11, é após a segunda lavagem que ocorre uma maior diferença no ângulo de contacto, devido à falta de homogeneidade dos provetes e a diminuição do ângulo de contacto. Esta diferença indica que o amaciador não fixa as nanopartículas de sílica. A adição do reticulante aumenta a solidez do acabamento, como era de prever. Verifica-se também que o fluorocarboneto ajuda no aumento da solidez do acabamento.

Para o estudo individual das matérias-primas base, reticulante Meikanate® TP-10 (RM), fluorocarboneto Fluorolink® S10 (FB) e amaciador Q2-8031 (AS), e ainda a combinação entre o amaciador Q2-8031 e o fluorocarboneto Fluorolink® S10 (FR), os provetes foram avaliados em termos de grau de branco e teste de repelência à água, antes e depois do teste da solidez à lavagem.

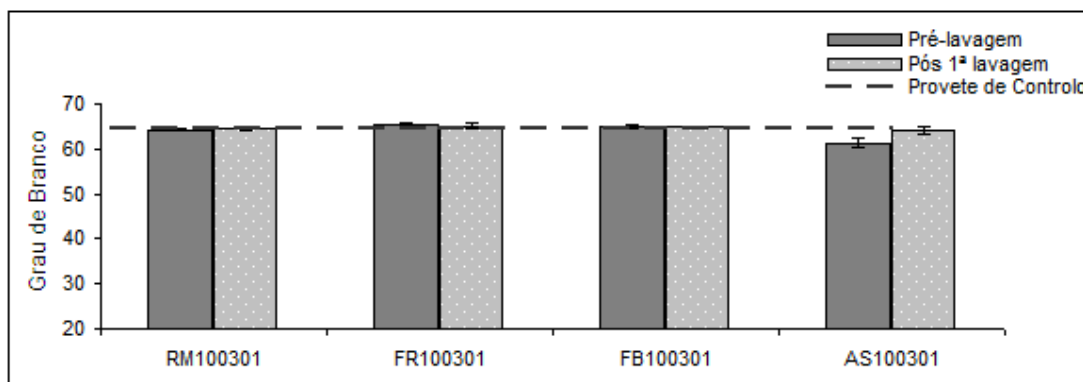


Figura 4.12: Variação do grau de branco para o estudo da influência das matérias-primas, reticulante, fluorocarboneto e amaciador.

Como se tem verificado nos resultados obtidos anteriormente, a variação do grau de branco não é significativa, devido à uniformidade da cor (ver Figura 4.12).

De uma maneira geral, o grau de branco não apresenta grandes variações nos provetes de algodão impregnados com as formulações desenvolvidas. Os valores obtidos são satisfatórios e estão próximos do valor do provete de controlo. Pelo que não existe mais fundamento para se continuar a usar esta técnica de caracterização. Para sustentar esta decisão recorreu-se ao modelo proposto pelo DOE, para a variável de resposta grau de banco.

O modelo afirma existir uma relação linear, principalmente, com a temperatura e ainda alguma interação temperatura/tempo. Obtém-se melhores resultados quando é usada uma temperatura de consolidação baixa durante muito tempo ou quando a temperatura é alta durante pouco tempo, numa gama de temperatura que varia entre 130 e 180°C e de tempo entre os 5 e 20 minutos. Uma vez que a temperatura, 100°C, usada nesta fase do projecto é inferior à gama, é de se prever bons resultados em termos de grau de branco.

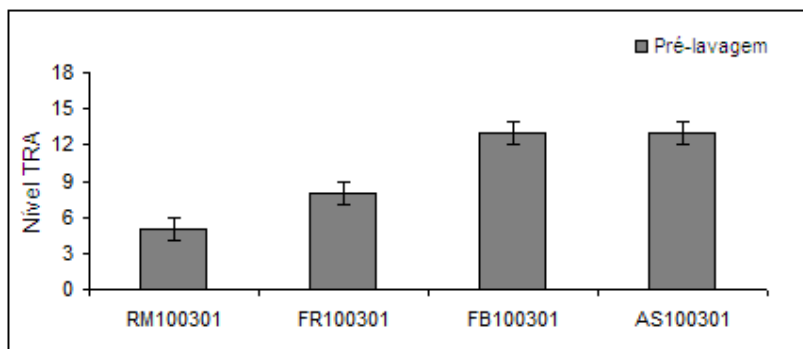
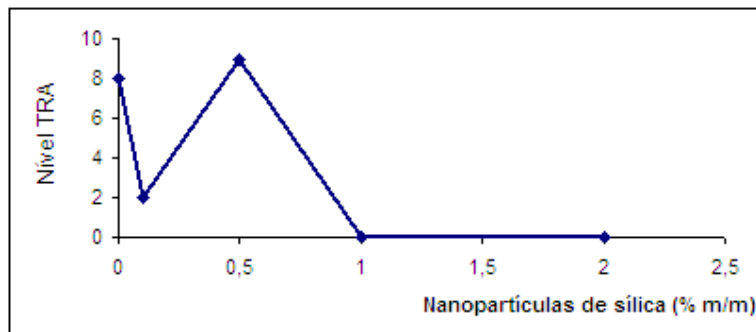


Figura 4.13: Variação do nível do TRA dos provetes para o estudo individual de cada matéria-prima.

Através da análise da Figura 4.13 verificou-se que o fluorocarboneto e o amaciador contribuem para a hidrofobicidade do provete. Por outro lado, das matérias-primas aqui

referenciadas, o reticulante é a que menos contribui, verificando-se logo um aumento após a adição do fluorocarboneto.

Devido ao elevado poder hidrofílico por parte das nanopartículas de sílica era necessário estudar a percentagem mássica correcta a usar. A Figura 4.14 mostra a correlação entre o nível do teste de repelência à água (TRA) e a percentagem mássica de nanopartículas de sílica numa emulsão composta ainda por reticulante e fluorocarboneto, descrito na secção 3.3.1 (ver Tabela 3.6).



*Figura 4.14: Nível do teste de repelência à água para diferentes percentagens mássicas de nanopartículas de sílica.*

Por análise da Figura 4.14 pode-se verificar que se obtém um provete mais hidrofóbico quando se usa uma percentagem mássica de nanopartículas de sílica de 0,5%. Para percentagens elevadas o poder hidrofílico da sílica prevalece, comparativamente com o poder hidrofóbico do fluorocarboneto e do reticulante, mas, por outro lado se a percentagem de sílica for reduzida esta acaba por não ser significativa e o pouco poder hidrofóbico que o provete tem deriva do fluorocarboneto e do reticulante. Por outro lado, na ausência de nanopartículas de sílica verifica-se que o provete é hidrofóbico, resultante da contribuição do fluorocarboneto e do reticulante.

Pela velocidade de sedimentação, avaliou-se a homogeneidade das emulsões, constando-se que para uma percentagem mássica superior a 1, estas apresentavam uma grande heterogeneidade. Por outro lado, nas emulsões em que a percentagem de nanopartículas era menor conseguiu-se obter melhores resultados, apresentando uma emulsão estável e homogénea.

Efectuou-se um estudo com diferentes dispersantes para melhorar a estabilidade da emulsão. Para isso preparam-se nove emulsões, como descrito na secção 3.3.1 (ver Tabela 3.7).

Através da velocidade de sedimentação verificou-se que se obtém melhores resultados quando a percentagem mássica de dispersante é de 30% em relação à massa de nanopartículas de sílica e não para 1%, embora a diferença não seja muito significativa.

Todavia, para a percentagem mássica de 30% o dispersante que apresentou menor velocidade de sedimentação foi o Solsperse® 41090, sendo o pior o Surfynol® CT-324.

Porém, foi a emulsão que não continha qualquer dispersante que apresentou uma estabilidade maior. Verificando-se que não é necessário adicionar um dispersante para se obter uma solução homogénea e estável, desde que o amaciador seja o primeiro componente adicionado à dispersão de nanopartículas de sílica.

Com a finalidade de aumentar a hidrofobicidade e a oleofobicidade estudaram-se dois fluorocarbonetos e dois amaciadores, como descrito na secção 3.3.1 (ver Tabela 3.8).

Avaliaram-se as emulsões em termos de velocidade de sedimentação e verificou-se que apenas as emulsões preparadas com o amaciador Q2-8031 apresentavam depósito. As restantes apresentavam uma boa homogeneidade, independentemente do fluorocarboneto em uso.

Realizou-se o teste de repelência à água nos oito provetes impregnados, para avaliá-los em termos de hidrofobicidade. Os resultados obtidos estão representados na Figura 4.15.

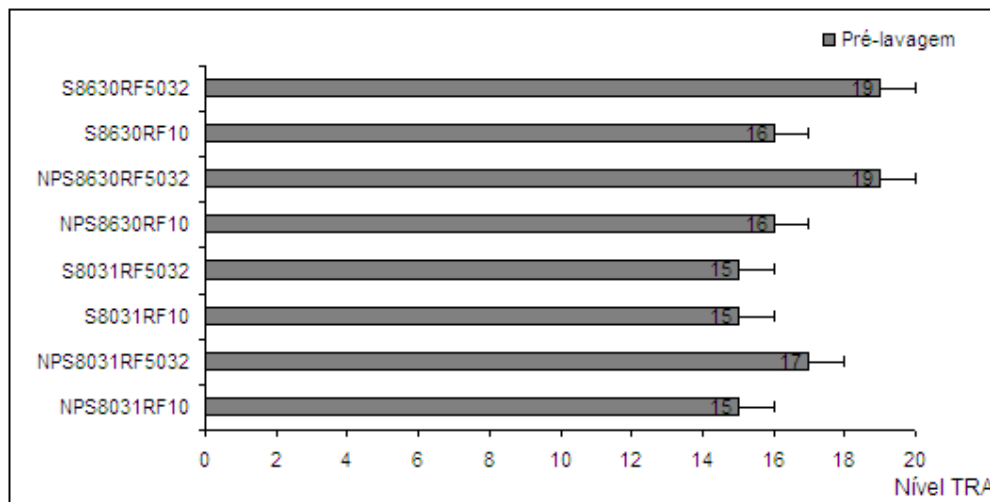


Figura 4.15: Variação dos níveis do TRA para o estudo da selecção do amaciador e do fluorocarboneto.

Os valores dos níveis do TRA, Figura 4.15, demonstram que se obtém bons resultados quando se usa o amaciador Q2-8630 em conjunto com o fluorocarboneto Fluorolink® 5032, independentemente da presença de nanopartículas de sílica. Conseguiram-se também bons resultados usando o amaciador Q2-8031 em conjunto com o fluorocarboneto Fluorolink® 5032, mas apenas na presença de nanopartículas de sílica.

Para corroborar a decisão em relação ao amaciador/fluorocarboneto a usar realizou-se um teste de solidez à lavagem de forma a sustentar o desempenho de algumas formulações.

Um dos aspectos a analisar diz respeito à influência das nanopartículas de sílica na formulação composta pelo amaciador Q2-8630 e fluorocarboneto Fluorolink® 5032. O outro aspecto a analisar diz respeito à influência por parte do fluorocarboneto Fluorolink® S10. Assim sendo, submeteram-se os provetes impregnados a 4 ciclos de lavagem.

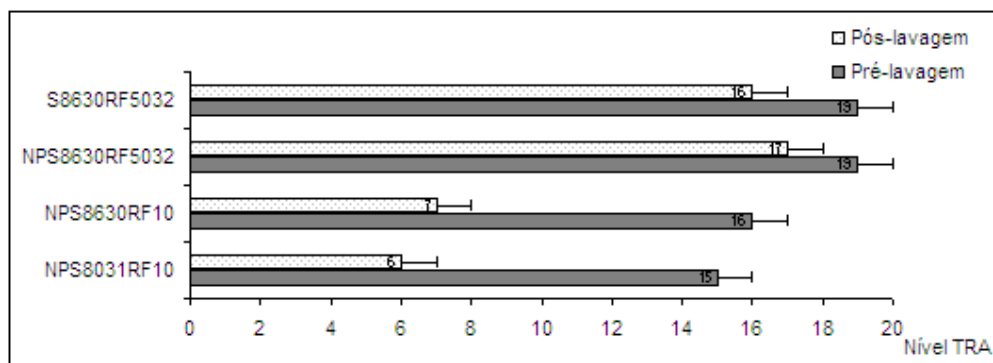


Figura 4.16: Variação dos níveis do TRA para os provetes submetidos ao teste de solidez à lavagem (4 ciclos) no estudo da selecção do amaciador e do fluorocarboneto.

A Figura 4.16 indica que o Fluorolink® S10 diminui drasticamente a solidez do acabamento, independentemente do amaciador.

Como já foi referido anteriormente, as nanopartículas de sílica conferem à superfície do substrato têxtil propriedades hidro/oleofóbicas, mas pela análise do TRA, Figura 4.15 e Figura 4.16, verifica-se que é possível obter-se bons resultados sem as nanopartículas, embora o TRA não avalie a oleofobicidade. Contudo, optou-se por analisar a influência das nanopartículas de sílica em termos de hidro/oleofobicidade e solidez das manchas.

Preparou-se duas formulações, em que a única diferença entre elas era a ausência ou presença das nanopartículas de sílica, descrita na secção 3.3.1 (ver Tabela 3.9).

Para avaliar a hidro/oleofobicidade mediu-se o ângulo de contacto com água e com óleo. Verificou-se que independentemente da presença de nanopartículas de sílica, os provetes eram hidrofílicos, absorviam água instantaneamente. Para a medição dos ângulos de contacto com óleo os resultados são apresentados na Figura 4.17.

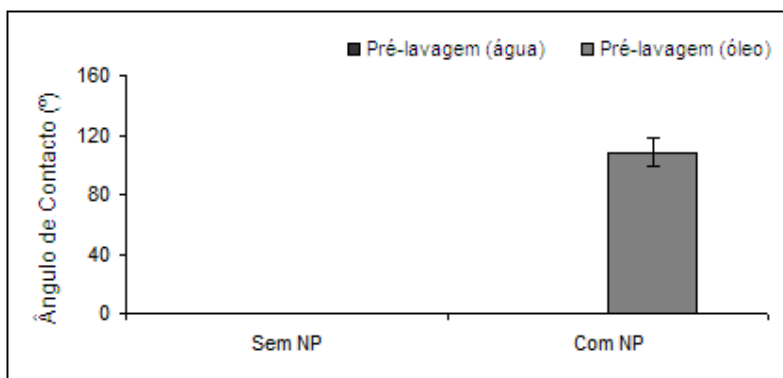


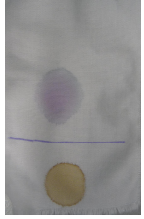









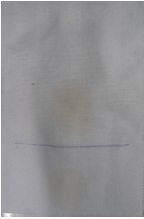

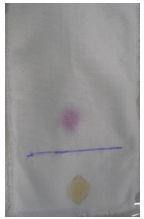



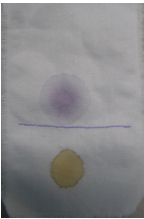



Figura 4.17: Variação do ângulo de contacto, com água e com óleo, para o estudo da influência das nanopartículas de sílica.

Verificou-se pela análise da Figura 4.17 que as nanopartículas de sílica influenciam apenas a oleofobicidade. A formulação que contém nanopartículas de sílica apresenta um ângulo de contacto com óleo de  $108 \pm 9^\circ$ , ou seja, o substrato é oleofóbico.

Este resultado é confirmado pela avaliação da solidez das manchas, Tabela 4.4.

Comparou-se provetes que não foram submetidos a nenhuma lavagem com provetes submetidos a cinco ciclos de lavagem. Dividiu-se as manchas em duas categorias diferentes. As manchas aquosas (café e vinho) e as manchas oleosas (azeite, maionese e ketchup).

Tabela 4.4: Imagens dos provetes de algodão para o estudo da influência de nanopartículas de sílica submetidos ao teste de solidez das manchas.

		Pré remoção da mancha		Pós remoção da mancha	
		Manchas aquosas	Manchas oleosas	Manchas aquosas	Manchas oleosas
<b>Controlo</b>					
<b>Com NP</b>	<b>Pré lavagem</b>				
	<b>Pós 5 lavagens</b>				
<b>Sem NP</b>	<b>Pré lavagem</b>				
	<b>Pós 5 lavagens</b>				

Confirma-se que as nanopartículas de sílica têm uma maior influência nas manchas oleosas. Uma vez que para as manchas aquosas todos os provetes apresentam maus resultados, como se pode ver na Tabela 4.4.

### 4.3.2 Estudo da influência do fluorocarboneto e do amaciador nas propriedades alvo

A fixação do acabamento à fibra de algodão foi outro aspecto importante estudado neste trabalho. A durabilidade de acção às múltiplas lavagens a que os artigos têxteis são sujeitos durante o seu ciclo de vida é um critério crucial a ter em conta. Bem como, a solidez das manchas e a hidro/oleofobicidade.

Uma vez definidas as novas matérias-primas e a ordem pela qual são adicionadas, nanopartículas de sílica, amaciador (Q2-8630), reticulante e fluorocarboneto (Fluorolink® 5032), era necessário efectuar um estudo da influência de cada tipo de matéria-prima nas propriedades mais importantes do acabamento desenvolvido, de maneira a eliminar alguma incerteza existente em relação ao amaciador seleccionado. Assim sendo, prepararam-se três formulações diferentes, submetendo os provetes impregnados a 10 ciclos de lavagem, de acordo com o descrito na secção 3.1.3 (ver Tabela 3.10).

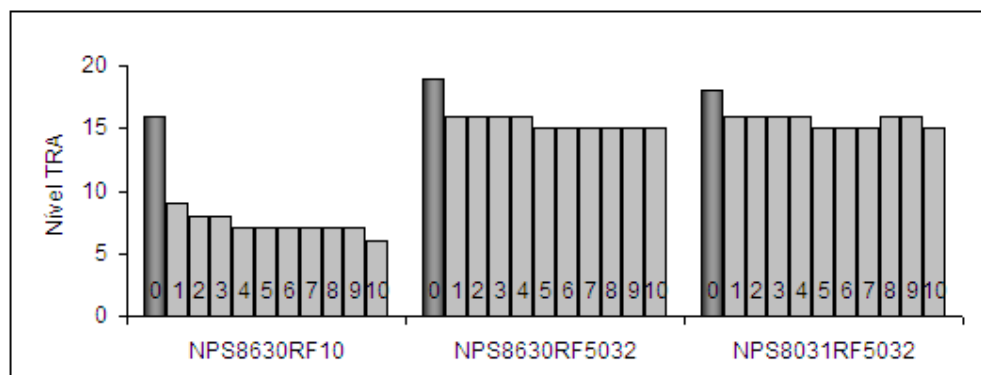


Figura 4.18: Variação do nível do TRA para o estudo da influência do fluorocarboneto e do amaciador nas propriedades alvo.

Na Figura 4.18 estão representados os níveis do TRA para onze provetes impregnados com a respectiva emulsão (eixo das abcissas). Os algarismos das colunas correspondem ao número de lavagens que cada provete foi submetido.

Através deste estudo comparativo é possível confirmar que o fluorocarboneto Fluorolink® S10 diminui a solidez do acabamento, sendo totalmente excluída a hipótese de o incluir na composição da formulação desenvolvida.

Em relação às outras duas emulsões preparadas é difícil averiguar qual a que tem a melhor solidez do acabamento, apenas que ambas conferem hidrofobicidade aos provetes impregnados, ou seja, não é conclusivo afirmar qual o amaciador mais indicado. Por isso, mediu-se o ângulo de contacto com água e com óleo de maneira a definir o amaciador, em provetes submetidos a 4 e 10 ciclos de lavagem.

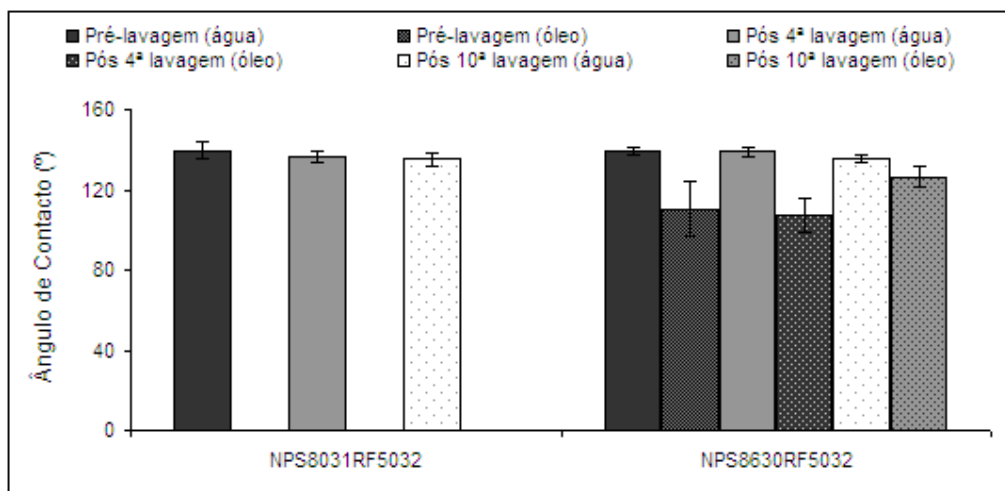


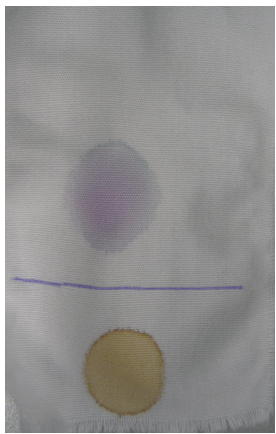
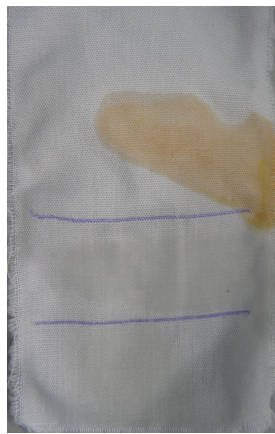


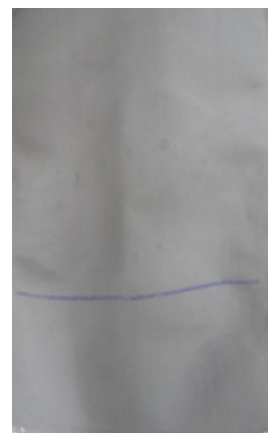

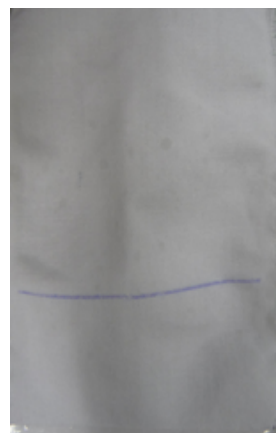


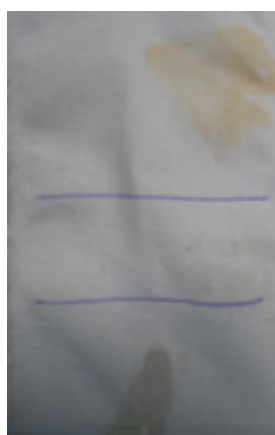
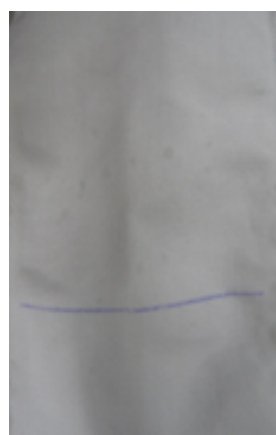

Figura 4.19: Variação do ângulo de contacto, com água e com óleo, para o estudo da influência do amaciador nas propriedades alvo.

Se havia algumas dúvidas em relação ao amaciador a utilizar, foram esclarecidas com a análise efectuada à Figura 4.19. A diferença entre as formulações é evidente e está apenas relacionada com a oleofobicidade. A formulação que contém o amaciador Q2-8630 apresenta um elevado ângulo de contacto, medido com óleo, porém, verifica-se que o provete é bastante heterogéneo no que diz respeito à oleofobicidade. Confirma-se ainda os bons resultados para a hidrofobicidade, como era previsto, uma vez que os grupos funcionais amino do amaciador estabelecem ligações covalentes com os grupos hidroxilos existentes na sílica e no substrato de algodão. Contudo, verificou-se que nem sempre a emulsão do amaciador Q2-8630 preparada era homogénea, devido à consistência do dispersante usado, originando assim manchas nos provetes impregnados. A emulsão que contém o amaciador Q2-8031 é completamente oleofílico, mas hidrofóbico.

A formulação definida para promover a funcionalidade “facilidade de limpeza”, baseada em novas matérias-primas, é composta por: Syton® HT-50, Dow Corning® Q2-8630, Meikanate® TP-10 e Fluorolink® 5032.

Avaliou-se ainda a formulação definida em termos de solidez às manchas, comparando provetes que não foram submetidos a nenhuma lavagem com provetes submetidos a cinco ciclos de lavagem. Dividiu-se as manchas em duas categorias diferentes. As manchas aquosas (café e vinho) e as manchas oleosas (azeite, maionese e ketchup). As imagens são apresentadas na Tabela 4.5, e por análise da mesma, verificou-se, que a solidez das manchas após os cinco ciclos de lavagem tem um desempenho melhorado.

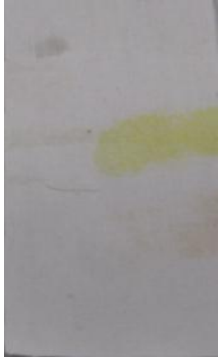
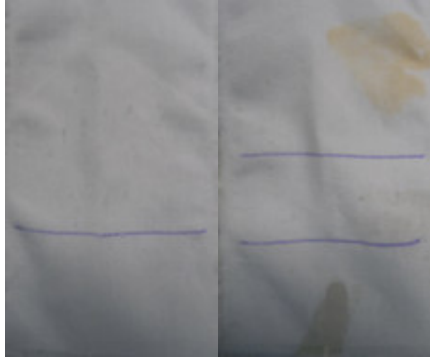
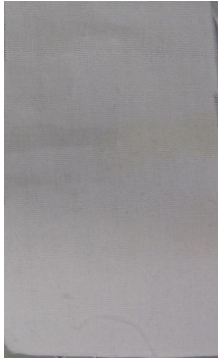

Tabela 4.5: Imagens dos provetes da formulação definida submetidos ao teste de solidez das manchas

Tipo de mancha	Pré remoção da mancha		Pós remoção da mancha	
	Manchas aquosas	Manchas oleosas	Manchas aquosas	Manchas oleosas
<b>Controlo</b>				
<b>Pré lavagem</b>				
<b>Pós 5 lavagens</b>				

#### 4.4 Comparação entre as duas formulações desenvolvidas

Com as formulações desenvolvidas neste projecto obteve-se um melhor desempenho do que com a formulação recomendada na ficha técnica dos Mincor® TXTT, como foi referido anteriormente. A tabela seguinte mostra a comparação das propriedades alvo entre a formulação desenvolvida baseada em matérias-primas comerciais e a formulação desenvolvida em novas matérias-primas.

Tabela 4.6: Comparação das propriedades alvo entre as formulações desenvolvidas

Propriedades Alvo		Formulação baseada em matérias-primas comerciais	Formulação baseada em novas matérias-primas
<b>Hidrofobicidade</b> (ângulo de contacto com água)		147º	140º
<b>Solidez do acabamento</b>		Boa	Boa
<b>Solidez das Manchas</b>	<b>Pré remoção das Manchas</b>		
	<b>Pós remoção das Manchas</b>		

## 5 Conclusões

A presente tese teve dois objectivos principais: 1) desenvolver uma formulação baseada em matérias-primas comerciais e 2) desenvolver uma formulação baseada em novas matérias-primas, disponíveis comercialmente, para promover a facilidade de limpeza em tecidos de algodão. Pretendeu-se maximizar a solidez do acabamento e minimizar a solidez das manchas.

Relativamente à formulação desenvolvida com base em matérias-primas comerciais, é possível concluir que obtém-se um melhor desempenho em substratos de algodão do que em substratos de poliéster.

Concluí-se ainda que o Mincor® TTT tem baixa solidez à lavagem, não é oleofóbico e contribui para o amarelecimento do provete. Por outro lado, o reticulante Perapret® TX 2473 aumenta a solidez do acabamento, ajuda na hidrofobicidade do provete mas não na oleofobicidade.

Comparando os resultados obtidos entre os três fluorocarbonetos estudados, verificou-se que o Fluorolink® 5032 apresenta o melhor desempenho em termos de hidro/oleofobicidade, solidez do acabamento e solidez das manchas, sendo o Lurotex® TX 2506 o pior.

Das técnicas analíticas usadas para a caracterização dos provetes, a microscopia electrónica de varrimento foi a que apresentou resultados mais elucidativos. Por termogravimetria, TGA, não é possível quantificar a quantidade de sílica existente na superfície do provete.

Uma nova formulação foi desenvolvida usando como matérias-primas: dispersão aquosa de sílica coloidal (Syton® HT-50), amaciador (Dow Corning® Q2-8630), reticulante (Meikanate® TP-10) e fluorocarboneto (Fluorolink® 5032), adicionados por esta ordem. Verificou-se ainda que não é necessário usar dispersante, desde que o amaciador seja o primeiro componente adicionado à dispersão de nanopartículas.

Embora as nanopartículas de sílica contribuam para a hidrofobicidade, elas são por natureza hidrofílicas e quando usadas em demasia tornam o provete hidrofílico. Contudo, as nanopartículas de sílica contribuem para a oleofobicidade.

O amaciador, composto maioritariamente por silicone, aumenta a homogeneidade da emulsão, no entanto, não é suficiente para fixar as nanopartículas de sílica. Dos dois amaciadores estudados, apenas o Q2-8630 contribui para a oleofobicidade, mas ambos contribuem para a hidrofobicidade.

O reticulante aumenta a homogeneidade da emulsão e aumenta a solidez do acabamento.

O fluorocarboneto é a matéria-prima que mais contribui para a hidro/oleofobicidade e aumenta a solidez do acabamento.

Com esta segunda formulação, obteve-se um desempenho melhorado, face ao obtido com a primeira receita. É de prever um aumento no custo de produção associado.

## **6 Avaliação do trabalho realizado**

### **6.1 Objectivos Realizados**

O projecto realizado no âmbito da cadeira projecto de desenvolvimento teve dois objectivos principais. O primeiro consistiu no desenvolvimento de uma formulação baseada em matérias-primas comerciais. O segundo no desenvolvimento de uma formulação baseada em novas matérias-primas, disponíveis comercialmente. Em ambos os objectivos, pretendeu-se promover a facilidade de limpeza em tecidos de algodão, maximizar a solidez do acabamento e minimizar a solidez das manchas.

Relativamente ao primeiro objectivo este foi atingido, conseguindo-se desenvolver uma formulação original com bom desempenho em substratos de algodão. O segundo objectivo foi também atingido, obteve-se um desempenho melhorado e criou-se tecnologia própria.

### **6.2 Limitações e Trabalho Futuro**

Na realização desta tese verificou-se que a emulsão do amaciador Q2-8630 preparada não era homogénea, devido à consistência do dispersante usado. Originando manchas nos provetes impregnados, pelo que seria vantajoso estudar outro dispersante para o amaciador.

No futuro será necessário optimizar as proporções de cada componente da formulação, de forma a maximizar a eficiência e a reduzir o custo.

A integração desta funcionalidade no acabamento tradicional em materiais de algodão é um dos objectivos de futuro.

### **6.3 Apreciação final**

O trabalho desenvolvido parece bastante promissor uma vez que melhora o desempenho de um substrato de algodão, além disso é uma mais valia para a conjuntura actual, onde se valorizam as questões práticas do quotidiano.

É preciso criar produtos inovadores, como o acabamento desenvolvido, artigos com valor acrescentado que permitam entrar no mercado têxtil. Ganhar e desenvolver novas competências em tudo que não é área produtiva, mas que a pode potenciar.

## Referências

- [1] Mahltig, B., Haufe, H., Böttcher, H. Functionalisation of textiles by inorganic sol–gel coatings, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4385 – 4398 (2005);
- [2] Neves, J., *Tecnologia Têxtil, Parte 1, Matérias-Primas Têxteis*, Livraria Lopes da Silva Editora, 1982;
- [3] Forbes, P. Self-Cleaning Materials, *Scientific American*, 88-95 (2008);
- [4] Ma, M., Hill, R. Superhydrophobic surfaces, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **11**, 193–202, (2006);
- [5] Li, J., Zhang, Z., Xu, J., Wong, C. Self-cleaning materials—Lotus effect surfaces, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **0**, 101002 (22pp) (2006);
- [6] Xue, C., Jia, S., Chen, H., Wang, M. Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol–gel coating of TiO<sub>2</sub> and surface hydrophobization, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 035001 (5pp) (2008);
- [7] Li, S., Xie, H., Zhang, S., Wang, X. Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose, *Chem. Commun.*, 4857–4859 (2007);
- [8] Li, Z., Xing Y., Dai, J. Superhydrophobic surfaces prepared from water glass and non-fluorinated alkylsilane on cotton substrates, *Applied Surface Science*, **254**, 2131–2135, (2008);
- [9] Sherr & Nourse, PLLC Hydrophobic Surface, Borlner. M., US Patent 2008/0206550, 2008;
- [10] Li, X., Reinhoudt, D., Crego-Calama, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1350–1368 (2007);
- [11] Roach, P., Shirtcliffe, N., Newton, M. Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter*, **4**, 224–240 (2008)
- [12] Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. Recent Studies on Super-Hydrophobic Films, *Monatshefte für Chemie*, **132**, 31–41 (2001);
- [13] Verplanck, N. Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces, *Nanoscale Res Lett*, **2**, 577–596 (2007);
- [14] Gao, L., McCarthy, T. “Artificial Lotus Leaf” Prepared Using a 1945 Patent and a Commercial Textile, *Langmuir*, **22**, 5998-6000 (2006);
- [15] Wang, T., Hu X. Dong S. A general route to transform normal hydrophilic cloths into superhydrophobic surfaces, *Chem. Commun.*, 1849–1851 (2007);

- [16] Michielsen, S., Lee, H. Design of a Superhydrophobic Surface Using Woven Structures, *Langmuir*, **23**, 6004-6010 (2007);
- [17] Hoefnagels, H., Wu, D., With, G., Ming W. Biomimetic Superhydrophobic and Highly Oleophobic Cotton Textiles, *Langmuir*, **23**, 13158-13163 (2007);
- [18] Xue, C., Jia, S., Zhang, J., Tian, L., Chen, H., Wang, M. Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9**, 035008 (7pp) (2008);
- [19] Tuteja, A., Choi, W., Ma, M., Mabry, J., Mazzella, S. Rutledge, G., McKinley, G., Cohen, R. Designing Superoleophobic Surfaces, *Science*, **318**, 1618-1622 (2007);
- [20] Nano-Tex, LCC, Water-repellent and soil-resistant finish for textiles, Linford, M., Soane, D., Offord, D., US Patent 6544594, 2003;
- [21] Nano-Tex, LCC, Nanoparticle-based permanent treatments for textiles, Soane, D., Offord, D., Linford, M., Millward, D., Ware, W. Jr., Erskine, L., Green, E., Lau, R., US Patent 6607994, 2003;
- [22] Rhodia Inc., Enhancement of soil release with gemini surfactants, Gabriel, R., Gabriel, G., Einziger, D., US Patent 5922663, 1999;
- [23] Product Guide of Hyperdispersants, Lubrizol Corporation, September 2007;
- [24] Norma Portuguesa: EN ISO 105-C06: 1994, solidez dos tintos à lavagem doméstica e industrial;
- [25] Daikin Industries, LTD, Fluoropolymer Having S-Sulfate Group and Water/Oil Repellent Composition Containing the Polymer, Yamauchi, K., Minami, S., Yamamoto, I., US Patent 2008/0287625, 2008;
- [26] Rahman, I., Vejayakumaran, P., Sipaut, C., Ismail, J., Bakar, M., Chee, C. An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **294**, 102-110 (2007).

## Anexo A Planeamento experimental: Design of experiment (DOE)

A ferramenta informática “Design expert” versão 7.1.5 (State-Ease Inc., Minneapolis, USA) foi usada para o planeamento de experiências e as análises estatística e gráfica dos dados experimentais obtidos. Com a ajuda do DOE pode-se planejar experiências que permitem tirar conclusões válidas e objectivas para os dados experimentais, maximizando assim a eficiência, ou seja, obtem-se um máximo de informação por unidade de investimento.

### A.1 Desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais

Identificaram-se duas variáveis, temperatura (A) e tempo (B) como tendo influência na consolidação do acabamento desenvolvido. Esta identificação foi feita através de uma pesquisa prévia na literatura e compromisso entre informação das várias fichas técnicas. O efeito destas variáveis na consolidação do acabamento foi estudada executando um planeamento factorial completo  $2^2$ , com 3 repetições no ponto central, o que perfaz um total de sete ensaios. Estudou-se este efeito para três fluorocarbonetos, Lurotex® 2506, Fluorolink® 5032 e Algoflon® D1214X. A gama e os níveis dos factores considerados encontram-se na Tabela A.1.

Tabela A. 1: Níveis dos factores estudados no planeamento factorial  $2^2$

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
<b>A: Temperatura (°C)</b>	130	155	180
<b>B: Tempo (min)</b>	5	12,5	20

O grau de branco (brancura de Berger) e o ângulo de Contacto foram definidos como as variáveis de resposta dos ensaios relativos ao planeamento experimental.

Na Tabela A.1 apresenta-se o planeamento experimental definido pelo software, organizado pela ordem padrão, com as condições relativas a cada ensaio, bem como o ângulo de contacto e o grau de branco obtidos para os provetes tratados nessas condições.

Tabela A.1: Resultados do planeamento do DOE

Fluorocarboneto	Ensaio	Provete	Variáveis de entrada		Variáveis de resposta	
			A: Temperatura (°C)	B: Tempo (min)	Ângulo de Contacto (°)	Grau de Branco
Lurotex® 2506	1	L13005	130	5,0	134 ± 4	60,0 ± 0,2
	2	L18005	180	5,0	148 ± 5	48,7 ± 0,2
	3	L13020	130	20,0	144 ± 4	60,5 ± 0,2
	4	L18020	180	20,0	139 ± 4	36,4 ± 0,2
	5	L155125	155	12,5	141 ± 6	57,4 ± 0,2
	6	L155125	155	12,5	143 ± 6	59,2 ± 0,2
	7	L155125	155	12,5	145,9 ± 0,8	54,8 ± 0,2
Fluorolink® 5032	1	F13005	130	5,0	143 ± 3	65,1 ± 0,2
	2	F18005	180	5,0	141 ± 2	59,2 ± 0,2
	3	F13020	130	20,0	141 ± 2	66,4 ± 0,2
	4	F18020	180	20,0	145 ± 4	48,2 ± 0,2
	5	F155125	155	12,5	145 ± 3	62,2 ± 0,2
	6	F155125	155	12,5	138 ± 3	64,3 ± 0,2
	7	F155125	155	12,5	143 ± 6	64,2 ± 0,2
Algoflon® D1214X	1	A13005	130	5,0	136 ± 2	64,8 ± 0,2
	2	A18005	180	5,0	138 ± 4	59,6 ± 0,2
	3	A13020	130	20,0	131 ± 7	67,0 ± 0,2
	4	A18020	180	20,0	140 ± 3	48,5 ± 0,2
	5	A155125	155	12,5	142 ± 4	63,8 ± 0,2
	6	A155125	155	12,5	145 ± 2	63,5 ± 0,2
	7	A155125	155	12,5	144 ± 2	65,9 ± 0,2
Sem Fluorocarboneto	1	M13005	130	5,0	133,5 ± 0,8	65,39
	2	M18005	180	5,0	135 ± 1	54,61
	3	M13020	130	20,0	147 ± 1	63,93
	4	M18020	180	20,0	138 ± 3	44,66
	5	M155125	155	12,5	140,7 ± 0,7	63,75
	6	M155125	155	12,5	136,4 ± 0,5	64,07
	7	M155125	155	12,5	141,0 ± 1	63,06

Relativamente ao ângulo de contacto, a execução do planeamento anterior não permitiu deduzir acerca da relevância dos factores estudados uma vez que o modelo é não válido.

Através da observação da Figura A.1, análise de variância (ANOVA) do modelo factorial seleccionado para o fluorocarboneto Lurotex® TX 2506, é possível verificar que o modelo não é significativo, na medida em que os valores da probabilidade *p-value* dos factores são superiores a 0,05 (valor predefinido pelo programa). É dado como exemplo o fluorocarboneto Lurotex® mas os resultados são iguais para os restantes fluorocarbonetos.

ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	112.93	3	37.64	5.83	0.1498	not significant
A-Temperatura	16.71	1	16.71	2.59	0.2488	
B-Tempo	0.80	1	0.80	0.12	0.7591	
AB	95.42	1	95.42	14.79	0.0615	
Curvature	6.62	1	6.62	1.03	0.4176	not significant
Pure Error	12.91	2	6.45			
Cor Total	132.46	6				

Figura A. 1: Análise da variância do modelo (ANOVA) para a variável de resposta ângulo de contacto, retirada do software design expert.

Por outro lado, quando se analisa apenas a variável de resposta grau de branco verifica-se pela análise de variância, Figura A.2, que o factor relevante é a temperatura.

ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	389.40	3	129.80	27.74	0.0350	significant
A-Temperatura	314.00	1	314.00	67.11	0.0146	
B-Tempo	34.57	1	34.57	7.39	0.1129	
AB	40.83	1	40.83	8.73	0.0980	
Curvature	56.32	1	56.32	12.04	0.0740	not significant
Pure Error	9.36	2	4.68			
Cor Total	455.08	6				

Figura A. 2: Análise da variância do modelo (ANOVA) para a variável de resposta grau de branco, retirada do software design expert.

O modelo obtido apenas para a variável de resposta grau de branco é significativo, a 96,5 % na medida em que apresenta um *F-value* igual a 27,74 (o que corresponde a um *p-value* de 0,0350). Apresenta uma curvatura não significativa (*F-value* igual a 12,04), o que significa que o modelo é linear, com uma probabilidade de 92,6%.

Para a variável de resposta grau de branco o modelo define bons resultados com baixas temperaturas (130°C) durante muito tempo (20 minutos) ou com altas temperaturas (180°) durante pouco tempo (5 minutos), tentando sempre maximizar o ângulo de contacto e maximizar o grau de branco, que nunca pode ser inferior a 55.

Para o desenvolvimento de um modelo para o ângulo de contacto seria necessário aumentar a gama dos factores, temperatura e tempo de consolidação e realizar mais ensaios.

## Anexo B Complemento dos Resultados e Discussão

Para a maioria das formulações preparadas (descritas nas secções 153.2 e 3.3) mediu-se o pH, uma vez que se consegue obter melhores resultados quando a gama do pH está compreendida entre 4 e 5.

A quantidade de acabamento depositada na superfície é outro factor a ter em conta. Verificou-se que para algumas formulações a quantidade depositada era tão pequena que se encontrava abaixo do limite de detecção do equipamento (nd).

### B.1 Desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais

*Tabela B. 1: Valores do pH e gramagem das formulações preparadas no desenvolvimento de formulações baseadas em matérias-primas comerciais*

Formulação	pH	Gramagem (mg/cm <sup>2</sup> )
PM	6	1,00 ± 0,01
P	6	1,38 ± 0,01
MP	7	0,22 ± 0,01
R	7	nd
M	6	0,63 ± 0,01
L	5	1,00 ± 0,01
A	6	1,26 ± 0,01
F	5	0,83 ± 0,01

Para analisar os grupos funcionais na superfície, antes e depois do acabamento usou-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Foram analisadas algumas formulações e alguns provetes antes e depois de impregnados.

A Figura B.1 representa o espectro FT-IR correspondente à formulação baseada na ficha técnica do Mincor® TX TT preparada com Fluorolink® 5032 (Formulação MRF) e os principais compostos puros intervenientes, bem como o provete antes e depois de impregnado com a formulação completa.

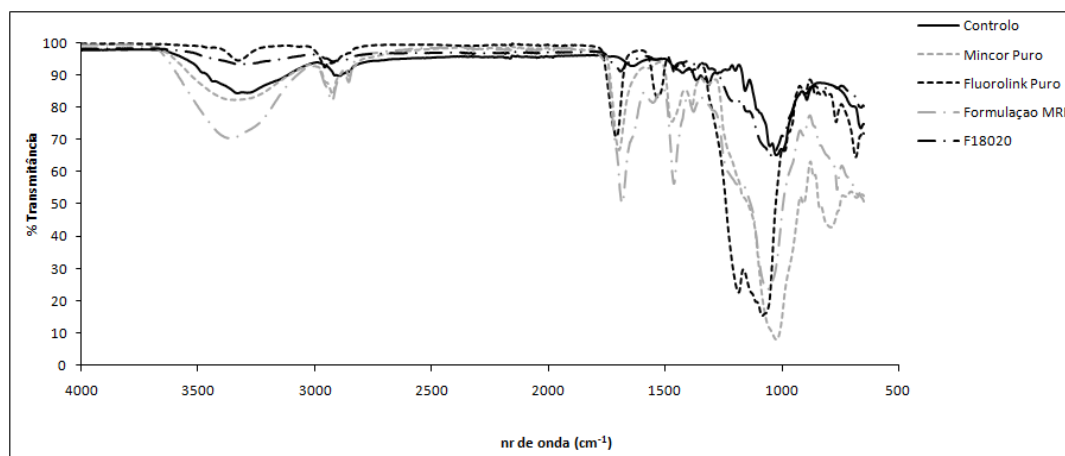


Figura B. 1: Espectro FTIR dos provetes F18020 e controlo (algodão), e das formulações Mincor puro, Fluorolink puro e formulação completa (MRF).

A Figura B.2 representa os espectros FT-IR correspondentes aos principais compostos puros intervenientes na formulação baseada na ficha técnica do Mincor® TX TT preparada com Algoflon® D1214X, bem como o provete antes e depois de impregnado com a formulação completa.

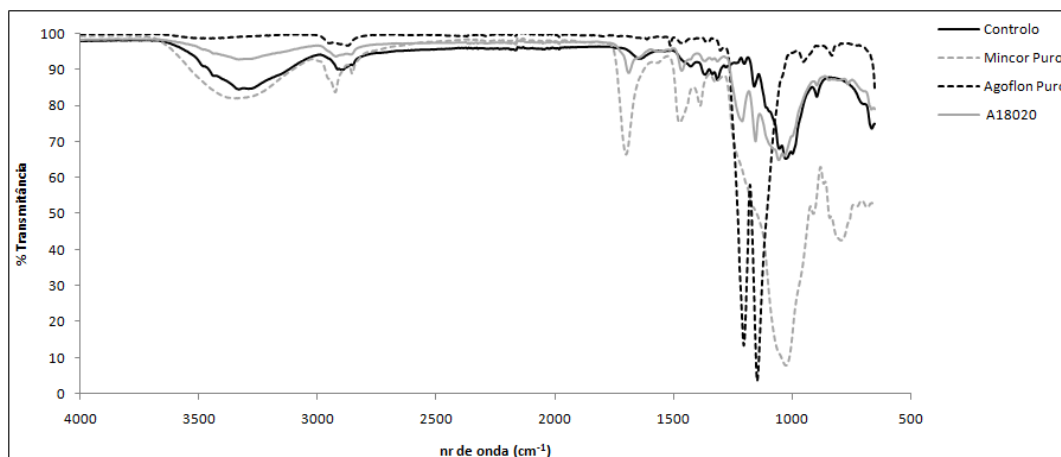


Figura B. 2: Espectro FTIR dos provetes A18020 e controlo (algodão), e das formulações Mincor® TXTT puro e Agoflon® D1214X puro.

A Figura B.3 representa os espectros FT-IR correspondentes aos principais compostos puros intervenientes na formulação baseada na ficha técnica do Mincor® TX TT preparada com Lurotex® TX2506, bem como o provete antes e depois de impregnado com a formulação completa a 130°C durante 20 minutos (L13020) e a 155°C durante 12,5 minutos (L155125).

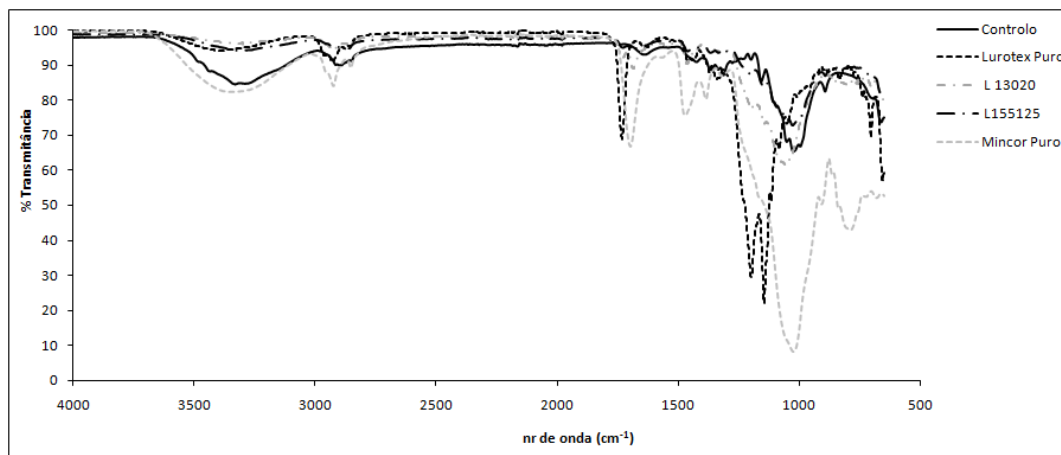


Figura B. 3: Espectro FTIR dos provetes L13020, L155125 e controlo (algodão), e das formulações Mincor® TXTT puro e Lurotex® TX2506 puro.

Para analisar a morfologia da superfície à escala macro/microscópica usou-se a microscopia óptica. As Figuras B.4 e B.5 mostram os resultados obtidos.

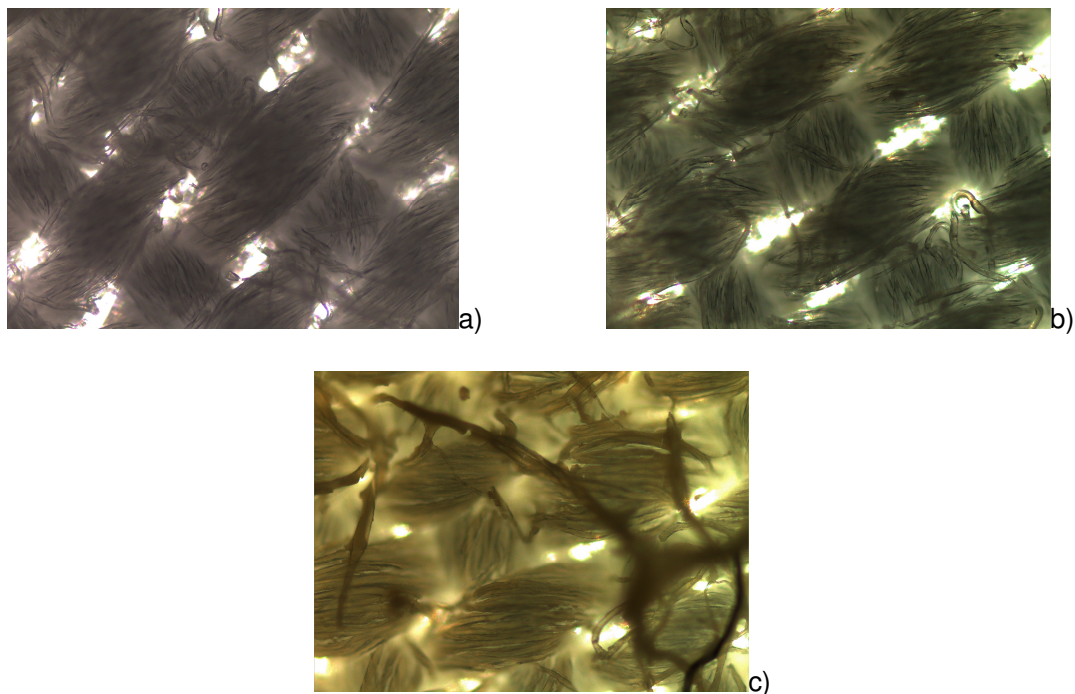


Figura B.4: Imagens do microscópio óptico em campo escuro, com resolução 5x: a) controlo; b) L13020; c) F13020.

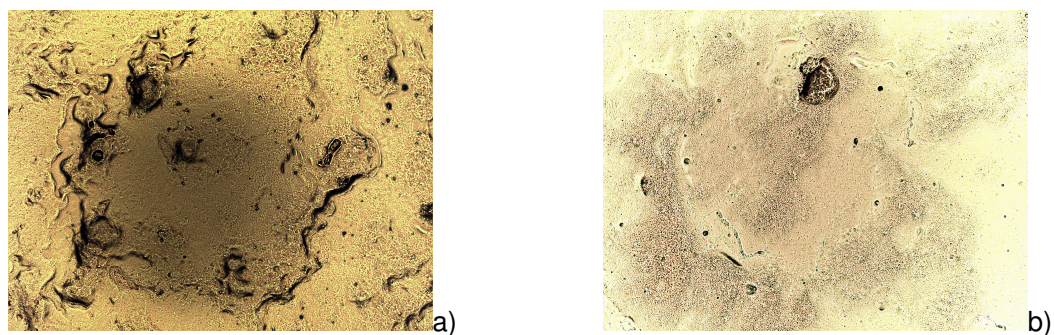


Figura B.5: Imagens do microscópio óptico com resolução 5x da formulação preparada com o fluorocarboneto Fluorolink® 5032: a) campo escuro; b) campo fluorescente.

Com o microscópio óptico (MO) não conseguimos observar as partículas de sílica, vê-se a formação de filamentos, principalmente no provete F13020. Verificou-se ainda uma diminuição dos espaços entre as fibras. Quando a formulação preparada com o fluorocarboneto Fluorolink® 5032 é analisada verificou-se a presença de aglomerados, possivelmente de sílica, a solução é bastante heterogénea.

## B.2 Desenvolvimento de formulações baseadas em novas matérias-primas

Tabela B. 2: Valores do pH e gramagem das formulações preparadas para a escolha das matérias-primas da formulação, com nanopartículas de sílica a 5 %m/m

Formulação	pH	Gramagem (mg/cm <sup>2</sup> )
NP	9	0,98 ± 0,01
NPF	8	0,81 ± 0,01
NPFR	9	0,85 ± 0,01
RM	7	nd
FR	5	nd
FB	5	nd
AS	7	nd
NPFSR	8	1,72 ± 0,01
NPSR	9	0,79 ± 0,01
NPS	8	0,90 ± 0,01

Tabela B. 3: Valores do pH e da gramagem para o estudo do dispersante

Formulação	pH	Gramagem (mg/cm <sup>2</sup> )
D41090NPSRF	5	nd
D27000NPSRF	5	nd
D40000NPSRF	5	nd
D324NPSRF	5	nd
D141NPSRF	5	nd

Tabela B. 4: Valores do pH e gramagem para o estudo do amaciador e do fluorocarboneto

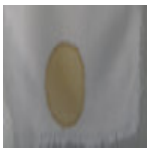


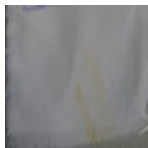
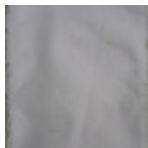
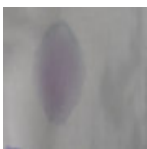


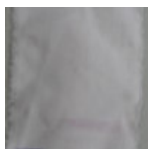
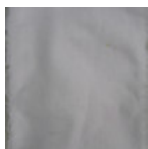
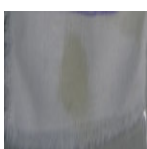
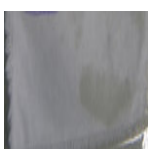
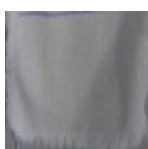
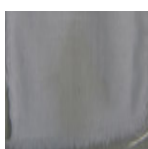
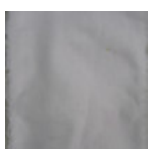
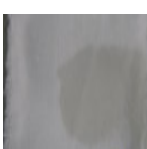
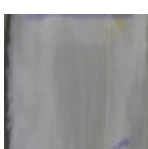


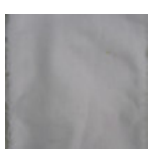

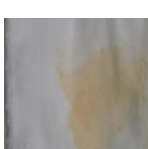
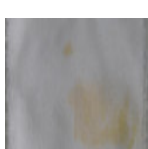
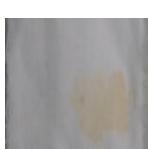
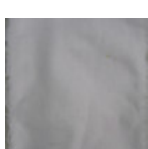
Formulação	pH	Gramagem (mg/cm <sup>2</sup> )
NPS8031RF10	5	0,20 ± 0,01
NPS8031RF5032	5	0,43 ± 0,01
S8031RF10	5	0,12 ± 0,01
S8031RF5032	5	0,40 ± 0,01
NPS8630RF10	5	0,27 ± 0,01
NPS8630RF5032	5	0,34 ± 0,01
S8630RF10	5	0,07 ± 0,01
S8630RF5032	5	0,15 ± 0,01

## Anexo C Avaliação da solidez das Manchas

Para a realização dos ensaios para o teste das manchas utilizaram-se 5 tipos diferentes de nódos: vinho, café, azeite, maionese e ketchup.

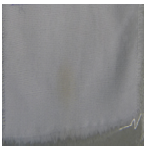




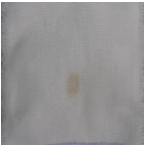
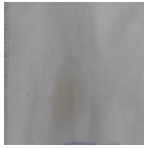





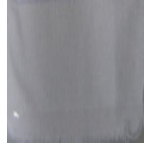
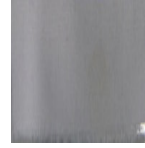
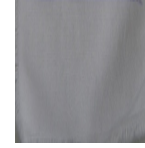

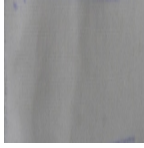


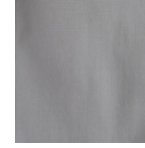
Nos provetes de teste é depositada uma gota de 20  $\mu$ l do líquido causador da mancha, para manchas originadas por líquidos. Para as manchas originadas por sólidos deve-se ter o cuidado de depositar sempre a mesma quantidade de sólido. Após colocar a fonte da mancha no provete espera-se 5 segundos para a remover, usando como auxílio um pano seco. Depois registou-se fotograficamente as manchas nos provetes em estudo, para análise e avaliação, segundo a escala apresentada na Tabela C.1, em que o nível um corresponde ao pior e o nível cinco o melhor (sem manchas).

*Tabela C. 1: Escala de avaliação da solidez das manchas, pré remoção da mancha.*

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

De seguida, o provete manchado é lavado de acordo com o descrito no ponto 3.1.2. Após a lavagem os provetes são novamente fotografados e avaliados pela escala da Tabela C.2.

*Tabela C. 2: Escala de avaliação da solidez das manchas, pós remoção da mancha*

Nódoas	Nível				
	1	2	3	4	5
<b>Café</b>					
<b>Vinho</b>					
<b>Azeite</b>					
<b>Maionese</b>					
<b>Ketchup</b>	