



## Estudo de alternativa aos fluorocarbonos como agentes de repelência à água e óleos na indústria têxtil

CATARINA CRUZ CORREIA

Outubro de 2019



**ESTUDO DE ALTERNATIVA AOS FLUOROCARBONOS COMO  
AGENTES DE REPELÊNCIA À ÁGUA E ÓLEOS NA INDÚSTRIA  
TÊXTIL**

**CATARINA CRUZ CORREIA**

OUTUBRO DE 2019

www.isep.upp.pt

**ESTUDO DE ALTERNATIVA AOS FLUOROCARBONOS COMO  
AGENTES DE REPELÊNCIA À ÁGUA E ÓLEOS NA INDÚSTRIA  
TÊXTIL**

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do  
grau de Mestre em Engenharia Química

Catarina Cruz Correia

**Orientação:** Professor Doutor António Alfredo Crispim Ribeiro  
Engenheira Maria Branca Duarte Azevedo Marta

Outubro de 2019



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador académico, Professor Doutor António Alfredo Crispim Ribeiro, por todo o apoio, orientação e disponibilidade ao longo da realização do trabalho e da dissertação.

Ao Engenheiro Jorge Faria, pela oportunidade de estagiar na AQUITEX e a todos os seus colaboradores, em especial à Engenheira Soraia Alves, por toda a ajuda, apoio e disponibilidade demonstrada.

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



## Resumo

As atividades produtivas de têxteis e vestuário têm acompanhado a história da humanidade, evoluindo em sintonia com as necessidades sentidas pelo ser humano. Atualmente, os têxteis são utilizados numa larga variedade de aplicações, pelo que os consumidores exigem produtos têxteis com elevado desempenho. Os têxteis funcionais surgiram assim para satisfazer requisitos funcionais bem determinados, que se sobrepõem às necessidades estéticas e de conforto, garantidas por um têxtil convencional. Um dos requisitos funcionais mais difundido é a repelência à água e a óleos. Atualmente, na generalidade dos casos, a repelência à água e ao óleo é alcançada pela aplicação de acabamentos químicos de fluorocarbonos. A recente intensificação da legislação e o aumento da pesquisa à cerca da natureza toxicológica e persistente dos fluorocarbonos ditaram a necessidade de se encontrar uma alternativa a estes compostos. O presente trabalho tem assim como objetivo o estudo de uma alternativa aos fluorocarbonos como agentes de repelência à água e óleos na indústria têxtil.

O trabalho desenvolvido compreendeu a incorporação de diversos produtos químicos fluorados (Produtos C6 e C8) e não fluorados (Produtos A, B, C, D, E, F e G), nos substratos têxteis de algodão e de poliéster, através de um processo de *pad-dry-cure*, e posterior avaliação das propriedades funcionais dos mesmos, nomeadamente as propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, através da realização de testes de spray, medição de ângulos de contacto e testes de resistência a hidrocarbonetos. Realizaram-se ainda testes de durabilidade do revestimento por este ser um filme à superfície, nomeadamente o teste de solidez do acabamento à lavagem e o teste de abrasão Martindale.

Os acabamentos com os produtos químicos fluorados (Produtos C6 e C8), a uma concentração de 40 g/L, demonstraram uma ótima repelência à água e ao óleo. Este trabalho permitiu confirmar que os acabamentos com fluorocarbonos de cadeia longa (Produto C8) conferem um melhor desempenho a nível das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, comparativamente aos fluorocarbonos de cadeia curta (Produto C6). Com a espectroscopia de infravermelho foi possível concluir que os produtos A, B, C e D apresentam um perfil espectroscópico característico de hidrocarbonetos, enquanto que os produtos E e F apresentam um perfil espectroscópico típico de silicones. Os acabamentos com os produtos químicos não fluorados, a uma concentração de 80 g/L, não demonstraram repelência ao óleo, sendo claramente inferiores nesta propriedade aos acabamentos com os produtos fluorados. No entanto, os acabamentos com os produtos A, B, C, D e E, apresentaram um bom grau de repelência à

água, superior a ISO 3, em algodão e poliéster. Este trabalho permitiu assim concluir que conhecendo a energia livre superficial de um sólido, a partir da identificação dos grupos funcionais é possível prever o comportamento de um líquido sobre o mesmo.

Relativamente aos testes de durabilidade realizados, este trabalho permitiu concluir que a lavagem e a abrasão, de uma forma geral, reduzem a hidrofobicidade e oleofobicidade das superfícies. Os acabamentos com os produtos não fluorados apresentaram uma solidez à lavagem inferior aos produtos fluorados. Com vista a melhorar este problema, procedeu-se à aplicação de nanopartículas de sílica, usando uma abordagem baseada no trabalho de Roe e Zhang. No entanto, não se conseguiu uma melhoria na solidez à lavagem.

Os acabamentos repelentes são importantes em várias vertentes da indústria têxtil, nomeadamente em vestuário para atividades ao ar livre. Tendo em conta que a principal propriedade de repelência exigida no vestuário para atividades ao ar livre é a repelência à água, a aplicação de acabamentos de fluorocarbonos neste setor é supérflua, uma vez que estes acabamentos fornecem repelência ao óleo, o que excede os requisitos da maioria dos usuários. Desta forma, podem ser aplicados acabamentos com produtos não fluorados, como hidrocarbonetos ou silicones, sem que haja uma redução muito significativa no desempenho da repelência à água nas roupas.

**Palavras-chave:** Hidrofobicidade, Oleofobicidade, Têxteis funcionais, Teste de resistência a Hidrocarbonetos, Teste de spray.

## Abstract

The productive activities of textiles and clothing have been following the history of mankind, evolving in tune with the needs felt by the human being. Textiles today are used in a wide variety of applications, therefore consumers are demanding high performing textiles. Functional textiles have thus emerged to satisfy well defined functional requirements, which override the aesthetic and comfort needs of a conventional textile. One of the most widespread functional requirements is water and oil repellency. Today, in most cases, water and oil repellency is achieved by the application of fluorocarbon chemical finishes. Recent intensification of legislation and increasing research on the toxicological and persistent nature of fluorocarbons has dictated the need to find an alternative to these compounds. The present work aims to study an alternative to fluorocarbons, as water and oil repellent agents in the textile industry.

The work carried out included the incorporation of various fluorinated (Products C6 and C8) and non-fluorinated (Products A, B, C, D, E, F and G) chemicals into the cotton and polyester textile substrates, through a pad-dry-cure process, and further evaluation of their functional properties, namely hydrophobic and oleophobic properties, by performing spray tests, contact angle measurements and hydrocarbon resistance tests. Durability testing of the coating was also carried out, as this is a surface film, namely the wash finish solidity test and the Martindale abrasion test.

Finishes with fluorinated chemicals (Products C6 and C8), at a concentration of 40 g/L, demonstrated excellent water and oil repellency. This work confirmed that long chain fluorocarbon finishes (Product C8) give better performance in hydrophobic and oleophobic properties compared to short chain fluorocarbons (Product C6). With infrared spectroscopy it was possible to conclude that products A, B, C and D have a characteristic hydrocarbon spectroscopic profile, while products E and F have a typical spectroscopic profile of silicones. Finishes with non-fluorinated chemicals, at a concentration of 80 g/L, did not show oil repellency and were clearly inferior in this property to finishes with fluorinated products. However, finishes with products A, B, C, D and E showed a good degree of water repellency, higher than ISO 3, on cotton and polyester. This work allowed to conclude that knowing the free surface energy of a solid, from the identification of the functional groups, it is possible to predict the behavior of a liquid on it.

Regarding the durability tests performed, this work concluded that washing and abrasion generally reduces the hydrophobicity and oleophobicity of surfaces. Finishes with non-

fluorinated products have a lower wash fastness than fluorinated products. To improve this problem, silica nanoparticles were applied using an approach based on the work of Roe and Zhang. However, no improvement in wash fastness was achieved.

Repellent finishes are important in many fields of the textile industry, notably outdoor clothing. Given that the main repellent property required for outdoor clothing is water repellency, the application of fluorocarbon finishes in this sector is superfluous as these finishes provide oil repellency, which exceeds the requirements of most users. This way, finishes with non-fluorinated products such as hydrocarbons or silicones, can be applied without significantly reducing the water repellent performance of clothing.

**Keywords:** Hydrophobicity, Oleophobicity, Functional textiles, Hydrocarbon resistance test, Spray test.

## Índice

<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>1.1. Enquadramento do Trabalho</b> .....	1
<b>1.2. Empresa AQUITEX – Acabamentos Químicos Têxteis, S.A.</b> .....	1
<b>1.3. Organização da Tese</b> .....	1
<b>2. Estado da Arte</b> .....	3
<b>2.1. Indústria Têxtil</b> .....	3
<b>2.2. Fibras Têxteis</b> .....	5
2.2.1. Algodão .....	5
2.2.2. Poliéster .....	7
<b>2.3. Operações de Pré-tratamento</b> .....	8
2.3.1. Branqueio Químico .....	8
2.3.2. Branqueio Ótico .....	9
<b>2.4. Acabamentos Funcionais Têxteis</b> .....	9
2.4.1. Processos de Aplicação de Acabamentos Químicos .....	11
<b>2.5. Hidrofobicidade e Oleofobicidade</b> .....	13
2.5.1. Mecanismo de Repelência .....	14
2.5.2. Superfícies Super Repelentes .....	17
2.5.3. Modelos Teóricos para Cálculo de Ângulos de Contacto .....	18
2.5.4. Agentes Químicos Repelentes .....	22
<b>3. Materiais e Métodos</b> .....	29
<b>3.1. Substratos Têxteis</b> .....	29
<b>3.2. Produtos Químicos</b> .....	29
<b>3.3. Processo de Aplicação dos Produtos Químicos</b> .....	33
<b>3.4. Métodos de Caracterização dos Substratos Têxteis</b> .....	34
3.4.1. Medição do Ângulo de Contacto .....	34
3.4.2. Repelência ao óleo - Teste de resistência a hidrocarbonetos .....	35
3.4.3. Teste de spray .....	36
3.4.4. Teste de solidez do acabamento à lavagem .....	38
3.4.5. Teste de Abrasão Martindale .....	38
<b>4. Resultados e Discussão</b> .....	41
<b>4.1. Substratos têxteis não acabados</b> .....	41
<b>4.2. Propriedades funcionais dos acabamentos com os Produtos C6 e C8</b> .....	41
<b>4.3. Propriedades funcionais dos acabamentos com os Produtos não fluorados</b> .....	45

<b>4.4. Efeito da Abrasão.....</b>	<b>52</b>
<b>4.5. Aplicação de nanopartículas .....</b>	<b>53</b>
<b>5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro .....</b>	<b>57</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>61</b>
<b>ANEXO A- Branqueio.....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO B- Espectros de Infravermelho .....</b>	<b>67</b>

## Índice de Figuras

Figura 2.1- Diagrama representativo do volume de negócios por região, da indústria têxtil e vestuário portuguesa (ATP, 2018).....	4
Figura 2.2-Estrutura do algodão (adaptado de Sirghie et al., 2012). ....	5
Figura 2.3- Estrutura química da celulose (Koh, 2011). ....	6
Figura 2.4- Estrutura química do poliéster (Mattsson, 2013). ....	7
Figura 2.5-Esquema representativo de um foulard (Araújo & Melo e Castro, 1986). ....	11
Figura 2.6- Esquema representativo do processo pad-dry-cure (Schindler & Hauser, 2004). ....	12
Figura 2.7- Gotas de água num tecido acabado com um repelente à água (Kiron, 2014). ....	13
Figura 2.8- Forças que atuam sobre as moléculas de um líquido (Marques, 2015). ....	14
Figura 2.9- Classificação das superfícies de acordo com o ângulo de contacto formado entre a superfície sólida e a tangente da gota de líquido (adaptado de Gomes et al., 2013). ....	16
Figura 2.10-Gotas de água na superfície de uma folha da planta de lótus (Jardim, 2018) . ....	18
Figura 2.11- Ângulo de contacto de uma gota de líquido numa superfície lisa (Kim & Choi, 2018). ....	19
Figura 2.12- Representação esquemática das diferentes teorias. (A) Teoria de Wenzel, (B) Teoria de Cassie Baxter e (C) Teoria de Cassie Baxter com bolsas de ar (Kim & Choi, 2018). ....	21
Figura 2.13- Estrutura típica de um acabamento de fluorocarbono numa superfície têxtil. m=8-10, X e Y são co-monomeros. R=H ou CH <sub>3</sub> . A é a superfície têxtil (Pavlidou & Paul, 2018). ....	24
Figura 2.14-Efeito do comprimento da cadeia perfluorada na tensão superficial crítica (adaptado de Sayed & Dabhi, 2017). ....	25
Figura 2.15- Estruturas químicas dos compostos PFOA e PFOS (Mahltig, 2015). ....	25
Figura 3.1-Foulard. ....	33
Figura 3.2- Equipamento utilizado para medição dos ângulos de contacto. ....	34
Figura 3.3-Imagem de o perfil de uma gota. ....	35
Figura 3.4- Esquema representativo do aparelho de medição do teste de spray (Davies, 2018). ....	37
Figura 3.5- Escala fotográfica de classificação do teste de spray (Davies, 2018). ....	37
Figura 3.6- Equipamento utilizado na realização do Teste de Abrasão Martindale. ....	39
Figura 4.1- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray obtidos para os acabamentos com os produtos C6 e C8, a uma concentração de 40 g/L, nos substratos de algodão (C0) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem. As barras de erro demonstram o desvio padrão de duas repetições. ....	42
Figura 4.2- Representação gráfica dos resultados dos testes de resistência a hidrocarbonetos (grau de repelência ao óleo) para os acabamentos com os produtos C6 e C8, a uma concentração de 40 g/L, nos substratos de algodão (C0) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem. As barras de erro demonstram o desvio padrão de duas repetições. ....	42
Figura 4.3- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto C6 (40 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). ....	44

Figura 4.4- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto C8 (40 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). .....	44
Figura 4.5- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray, obtidos para os acabamentos com os produtos A, B, C, D, E, F e G, a uma concentração de 40 e 80 g/L, nos substratos de algodão acabados (CO Acabado) e após lavagem (CO Pós lavagem). As barras de erro demonstram o desvio padrão de duas repetições. ....	45
Figura 4.6- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray, obtidos para os acabamentos com os produtos A, B, C, D, E, F e G, a uma concentração de 40 e 80 g/L, nos substratos de poliéster acabados (PES Acabado) e após lavagem (PES Pós lavagem). As barras de erro demonstram o desvio padrão de duas repetições.....	45
Figura 4.7- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°C) em função do tempo de deposição (s) para o produto A (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). ....	48
Figura 4.8- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°C) em função do tempo de deposição (s) para o produto B (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). ....	48
Figura 4.9- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°C) em função do tempo de deposição (s) para o produto C (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). ....	49
Figura 4.10- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°C) em função do tempo de deposição (s) para o produto D (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). ....	49
Figura 4.11- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°C) em função do tempo de deposição (s) para o produto E (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). ....	50
Figura 4.12- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°C) em função do tempo de deposição (s) para o produto F (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). ....	50
Figura 4.13- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°C) em função do tempo de deposição (s) para o produto G (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem). ....	51
Figura 4.14- Amostra de poliéster (esquerda) e de algodão (direita) sujeitas ao teste abrasão Martindale.....	53

Figura 4.15-- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray, obtidos de acordo com a escala fotográfica definida pela norma ISO 4920:2012, para os acabamentos com os produtos H e I, com 0,0015 g de nanopartículas de sílica (SiO <sub>2</sub> ), nos substratos de algodão (C0) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem.....	54
Figura 4.16- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray, obtidos de acordo com a escala fotográfica definida pela norma ISO 4920:2012, para dos acabamento com os produtos H e I, com 0,0030 g de nanopartículas de sílica (SiO <sub>2</sub> ), nos substratos de algodão (C0) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem.....	54
Figura A.1 – Esquema representativo do processo de branqueio (Aquitex, 2014) .....	65
Figura B.1 - Espetros de FTIR-ATR do Produto A.....	67
Figura B.2 - Espetros de FTIR-ATR do Produto B.....	67
Figura B.3 - Espetros de FTIR-ATR do Produto C.....	68
Figura B.4 - Espetros de FTIR-ATR do Produto D.....	68
Figura B.5 - Espetros de FTIR-ATR do Produto E.....	68
Figura B.6 - Espetros de FTIR-ATR do Produto F.....	69
Figura B.7 - Espetros de FTIR-ATR do Produto G.....	69



## **Índice de Tabelas**

Tabela 2.1- Tensões superficiais (mN/m) de polímeros normalmente usados na produção de fibras sintéticas e de alguns líquidos (adaptado de Pavlidou & Paul, 2018).....	16
Tabela 3.1- Características dos produtos químicos (Aspeto, Carácter iónico, pH, Matéria Seca (%), Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) e Concentração estudada (g/L).....	31
Tabela 3.2- Tabela descritiva das soluções testadas e correspondentes graus de repelência, tensões superficiais (mN/m) e densidades (kg/dm <sup>3</sup> ) (adaptado de Davies, 2018).....	36
Tabela 3.3-Tabela descritiva dos resultados obtidos pelo teste de spray de acordo com a norma ISO 4920:2012 (Osório,2014).....	37



### **Lista de Abreviaturas**

C4- Compostos perfluorados de cadeia curta, com 4 carbonos fluorados  
C6 - Compostos perfluorados de cadeia curta, com 6 carbonos fluorados  
C8 - Compostos perfluorados de cadeia longa, com 8 carbonos fluorados  
CO – Tecido 100% algodão  
PES – Tecido 100% poliéster  
PFHA - Ácido perfluorohexanóico  
PFOA - Ácido perfluorooctanóico  
PFOS - Sulfonato de perfluorooctano

### **Lista de Siglas**

ATP - Associação Têxtil e Vestuário de Portugal  
ATR - Attenuated total reflectance  
ECHA - Agência Europeia de Produtos Químicos (European Chemicals Agency)  
FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)  
UV – Ultra-Violeta

### **Lista de Símbolos**

$A_{\text{real}}$  – Área da superfície real  
 $A_{\text{apa}}$  - Área da superfície aparente  
 $f_1$  - fração de superfície do material 1  
 $f_2$  - fração de superfície do material 2  
 $f_{\text{sl}}$  - fração sólido/líquido  
 $r$  – Fator de rugosidade  
 $\theta_{1,Y}$  - Ângulo de contacto intrínseco do material 1  
 $\theta_{2,Y}$  - Ângulo de contacto intrínseco do material 2  
 $\theta_{CB}$  - Ângulo de contacto aparente, segundo o modelo de Cassie-Baxter  
 $\theta_Y$  - Ângulo de contato na linha de contato trifásica, segundo o modelo de Young

$\theta_w$  - Ângulo de contacto aparente numa superfície rugosa que segue o modelo de Wenzel

$\gamma$  – Tensão superficial

$\gamma_{lv}$  - Tensão superficial da interface líquido/vapor

$\gamma_{sl}$  - Tensão superficial da interface sólido/líquido

$\gamma_{sv}$  - Tensão superficial da interface sólido/vapor

## **1. Introdução**

### **1.1. Enquadramento do Trabalho**

O trabalho desenvolvido insere-se no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio, do mestrado em Engenharia Química – Energia e Biorrefinaria.

O presente trabalho visa o estudo de uma alternativa aos fluorocarbonos como agentes de repelência à água e a óleos na indústria têxtil, sendo que a necessidade de se encontrar uma alternativa aos fluorocarbonos, urge da intensificação da legislação e do aumento da pesquisa quanto à natureza toxicológica e persistente destes compostos. O trabalho desenvolvido compreendeu a incorporação de diversos produtos fluorados e não fluorados nos substratos têxteis e posterior análise e avaliação do efeito da aplicação dos diferentes produtos nas propriedades funcionais dos substratos têxteis. O trabalho foi desenvolvido na empresa Aquitex – Acabamentos Químicos Têxteis, S.A.

### **1.2. Empresa AQUITEX – Acabamentos Químicos Têxteis, S.A.**

A Aquitex – Acabamentos Químicos Têxteis, S.A. é uma empresa sediada em Pedrouços, Maia. Esta empresa dedica-se à comercialização e fabrico de produtos químicos para a indústria têxtil e cerâmica, com experiência na área de mais de 50 anos. Para além disso, possui uma equipa ativa capaz de reproduzir cores, desenvolver novos produtos e encontrar soluções de acordo com as necessidades de cada cliente.

O Sistema de Gestão da Qualidade implementado na empresa cumpre os requisitos da norma NP EN ISO 9001:2015 e o Sistema de Gestão Ambiental cumpre os requisitos da norma NP EN ISO 14001:2015.

### **1.3. Organização da Tese**

Para facilitar a exposição de informação ao longo da tese, esta encontra-se dividida em 5 capítulos.

No presente relatório é apresentado no Capítulo 2, Estado da Arte, uma breve descrição da indústria têxtil, e de seguida um enquadramento sobre o tema desenvolvido, no qual se incide sobre a hidrofobicidade e oleofobicidade, como acabamentos funcionais têxteis.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, apresenta os substratos têxteis utilizados, os produtos usados para funcionalizar os mesmos e o respetivo processo de aplicação, assim como os métodos de caracterização usados.

No Capítulo 4 denominado por Resultados e Discussão, são apresentados os resultados e uma discussão crítica dos mesmos resultados.

As principais conclusões do trabalho e sugestões para trabalho futuro são apresentadas no Capítulo 5.

Em anexo encontram-se informações que foram consideradas menos relevantes, mas que servem para uma melhor compreensão e esclarecimento do trabalho.

## 2. Estado da Arte

### 2.1. Indústria Têxtil

Na indústria têxtil e vestuário pode-se distinguir dois setores fundamentais, nomeadamente o setor têxtil e o setor de vestuário. A distinção entre estes dois setores é estabelecida com base nas atividades de produção que lhes estão associadas. O setor têxtil encontra-se associado às atividades que se iniciam na obtenção das fibras, dos fios e tecidos, passando pelos respetivos tratamentos ao nível de tinturaria e ultimação. O setor de vestuário, por sua vez, encontra-se associado às atividades de transformação dos materiais têxteis em vestuário, abrangendo atividades como o corte, a confeção e o acabamento das peças de vestuário (CENIT, 2009).

As artes têxteis em Portugal remontam a tempos imemoriais. A origem da produção têxtil em termos industriais, pode situar-se nos finais do século XVIII, estando intrinsecamente ligada à Revolução Industrial. Esta teve início em Inglaterra, no final do século XVIII, difundindo-se de seguida por toda a Europa e caracterizando-se sobretudo pela passagem da manufatura à indústria mecânica. A indústria desenvolveu-se graças a novas invenções, como a máquina a vapor e o tear mecânico, que substituíram a força humana pela motriz e o artesanato pelo trabalho nas fábricas (admin, 2006).

A indústria têxtil e vestuário em Portugal possui uma vasta história e tradição, sendo de forma consistente, um dos sectores industriais mais representativos da economia portuguesa e mais assumidamente associado com a região Norte de Portugal (CENIT, 2009). No caso de Portugal, a distribuição geográfica desta indústria concentra-se maioritariamente no Porto, Braga, Guimarães e Famalicão, sendo que também se encontram algumas empresas na Covilhã, dedicadas a produtos de lã (ATP, 2019). De acordo com os dados da Associação Têxtil e Vestuário de Portugal (ATP), em 2018, esta indústria representava, 10% do total das exportações portuguesas, 20% do emprego da indústria transformadora, 9% do volume de negócios da indústria transformadora e 9% da produção da indústria transformadora (ATP, 2019). Na Figura 2.1, apresenta-se um diagrama representativo do volume de negócios por região de Portugal, da indústria têxtil e vestuário (ATP, 2018).

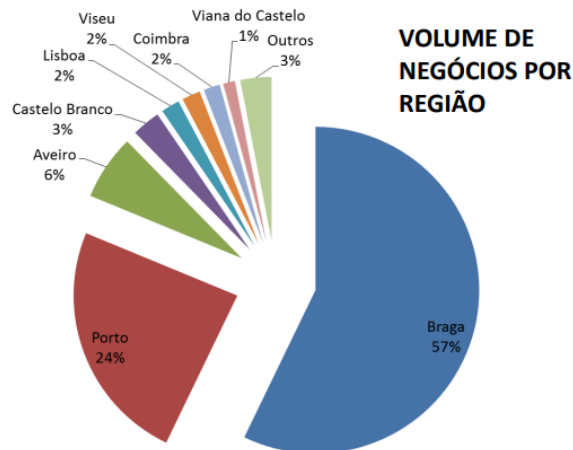


Figura 2.1- Diagrama representativo do volume de negócios por região, da indústria têxtil e vestuário portuguesa (ATP, 2018).

As atividades produtivas de têxteis e vestuário têm acompanhado a história da humanidade, evoluindo em sintonia com as necessidades sentidas pelo ser humano. À medida que o homem modificava e se adaptava ao meio ambiente, foram necessárias novas estruturas têxteis para responder a novas necessidades (CENIT, 2009). Tradicionalmente, os artigos têxteis eram desenvolvidos de forma a promoverem propriedades de proteção contra condições climáticas adversas e conforto fisiológico. Porém, atualmente, os têxteis são utilizados numa larga variedade de aplicações, pelo que os consumidores exigem produtos têxteis com elevada performance (Gonçalves, 2008). Esta procura de novas respostas resultou no desenvolvimento de estruturas e matérias-primas, capazes de responder a necessidades tão diversas que variam desde a mais básica peça de vestuário até às aplicações técnicas mais avançadas (CENIT, 2009). Os têxteis funcionais surgiram assim para satisfazer requisitos funcionais bem determinados, que se sobrepõem às necessidades estéticas e de conforto, garantidas por um têxtil convencional. Podem referir-se diversas propriedades funcionais, com especial destaque às destinadas à proteção, conforto, fácil cuidado, e também à cosmética. Algumas dessas propriedades incluem a repelência à água e a óleos, a proteção à radiação UV, propriedades anti-estáticas, antibacterianas, *anti-pilling*, entre outras (Pimenta, 2014). Estas propriedades podem ser alcançadas com o emprego de acabamentos químicos, na fase final do processamento têxtil (Mattsson, 2013).

Também ao nível das fibras têxteis se deu uma grande evolução. Durante vários séculos, a indústria têxtil consistiu exclusivamente em fibras provenientes de fontes naturais como o algodão ou a seda. Já, no final do século XIX, foram sintetizadas as primeiras fibras têxteis

pelo Homem, que mudaram também o ponto de vista do uso têxtil (Mattsson, 2013). As fibras têxteis são abordadas em maior pormenor na secção 2.2.

## 2.2. Fibras Têxteis

Para produzir um artigo têxtil são necessárias fibras têxteis que podem ser classificadas em dois grandes grupos, fibras naturais e não naturais. Todas as fibras que provêm de fontes naturais, como animais ou plantas, e que não requerem a formação ou regeneração das fibras, são classificadas como fibras naturais. Estas fibras incluem fibras proteicas, como a lã e a seda, fibras celulósicas, como o algodão e o linho, e ainda fibras minerais, como o asbesto. As fibras não naturais são fibras nas quais as unidades químicas básicas são formadas por síntese química, seguida da formação da fibra (fibras sintéticas) ou são polímeros com origem natural dissolvidos que são posteriormente regenerados depois da passagem por uma fileira para formar as fibras (fibras regeneradas). Exemplos de fibras sintéticas são o poliéster, a poliamida e a poliolefina e de fibras regeneradas, o rayon (Needles, 1986).

Ao longo do trabalho foram utilizados dois tecidos, algodão e poliéster, que são abordados nas secções 2.2.1 e 2.2.2, respetivamente.

### 2.2.1. Algodão

As fibras de algodão são a forma mais pura de celulose na natureza e crescem em torno das sementes das plantas do género *Gossypium*. A fibra de algodão possui uma estrutura fibrilar constituída por uma parede primária, parede secundária e por uma parte interna denominada de lúmen, como representado na Figura 2.2 (Sirghie et al., 2012).

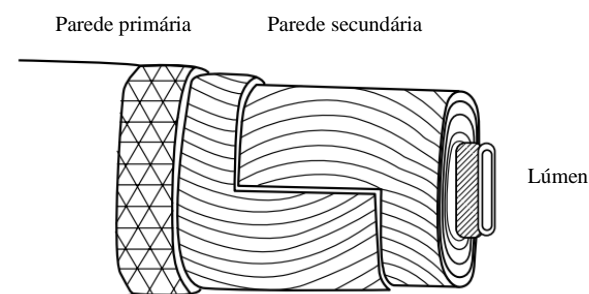


Figura 2.2-Estrutura do algodão (adaptado de Sirghie et al., 2012).

A composição química do algodão varia conforme a sua origem, maturidade e condições climáticas (AQUITEX, 2014). Estas fibras são compostas maioritariamente por  $\alpha$ -celulose (88,0 - 96,5 %). No entanto, a fibra de algodão no seu estado bruto (em cru) apresenta uma quantidade considerável de substâncias e impurezas. Os compostos não celulósicos estão localizados nas camadas externas (parede celular primária) ou no interior do lúmen das fibras, enquanto que, a parede secundária é puramente celulósica. Os compostos não celulósicos incluem proteínas (1,0 – 1,9 %), ceras (0,4 – 1,2 %), pectinas (0,4 – 1,2 %), inorgânicos (0,7 – 1,6 %) e outras substâncias (0,5 – 8,0 %). Em fibras menos desenvolvidas ou imaturas, o teor de compostos não celulósicos é muito maior (Hsieh, 2007). As ceras e as pectinas são os compostos mais difíceis de eliminar e conferem um carácter hidrofóbico à fibra em cru. A eliminação das ceras não convém que seja total, pois estas conferem algum toque à fibra (AQUITEX, 2014). Na Figura 2.3 é apresentada a estrutura química da celulose.

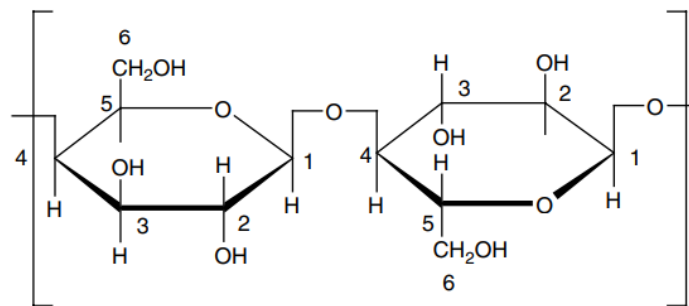


Figura 2.3- Estrutura química da celulose (Koh, 2011).

Para além das impurezas naturais também encontramos nos artigos de algodão em cru uma grande variedade de auxiliares, tais como, encolantes, agentes de preparação e óleos (AQUITEX, 2014). Todas estas impurezas devem ser eliminadas, através de operações de pré-tratamento, de modo a obter-se um material com um teor em celulose perto de 100%, com um grau de hidrofiliidade elevado e uniforme e uma estrutura melhorada, tornando-o assim apto para as operações posteriores de tingimento ou acabamento (Costa, 2014).

O algodão, sendo um polímero polar, apresenta grande afinidade por fluídos polares, ou seja, é um material naturalmente hidrofílico. Em aplicações onde esta propriedade não é desejada, podem ser aplicados revestimentos repelentes de água no polímero, através do conhecimento da química do substrato têxtil e dos materiais de revestimento (Roe, 2008).

### 2.2.2. Poliéster

As fibras de poliéster são um exemplo de um grande grupo de fibras não naturais, pois são produzidas a partir de polímeros sintetizados que não existem na natureza (Clark, 2011). Estas fibras são usadas numa grande variedade de aplicações industriais, desde têxteis para vestuário até peças para assistência médica (Mattsson, 2013). Existem vários tipos de poliéster, no entanto são todos produzidos através de uma reação de condensação e todos contêm o grupo funcional éster, -COO- (Clark, 2011).

O tipo de poliéster mais importante é o polietileno tereftalato, comumente referido simplesmente como poliéster, cuja estrutura é apresentada na Figura 2.4.

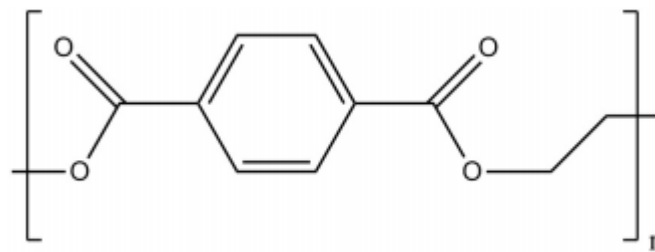


Figura 2.4- Estrutura química do poliéster (Mattsson, 2013).

O poliéster é produzido a partir de uma reação de condensação entre etilenoglicol e ácido tereftálico (Equação 2.1). Esta reação é realizada a uma temperatura de 290 °C e a uma pressão de 400 kPa (Clark, 2011).



O poliéster é um polímero termoplástico, e como tal, pode ser refundido e remoldado (Clark, 2011). Os poliésteres são polímeros semi-cristalinos que são produzidos através de um processo *batch* ou contínuo. As fibras são obtidas por fiação por fusão, em que os grânulos do polímero são fundidos e empurrados através de uma fieira. O desenho das fibras é executado de seguida de modo a aumentar a força das mesmas aumentando a cristalinidade (Mattsson, 2013).

O poliéster, ao contrário do algodão, é um material não polar, e, portanto, não apresenta afinidade natural pela água (Roe, 2008).

De modo, a eliminar as impurezas que as fibras têxteis contêm e a melhorar a estrutura do material de forma a torná-lo apto às operações posteriores de acabamento, estamparia ou tingimento, são realizadas operações de pré-tratamento. Estas operações podem ser feitas em rama, em fio, em tecido ou mesmo após confeção, em alguns casos particulares (Araújo & Melo e Castro, 1986). Na secção 2.3. são abordadas as operações de pré-tratamento.

### **2.3. Operações de Pré-tratamento**

O tipo e o número de operações de pré-tratamento dependem do substrato têxtil e da forma em que o material a processar se apresenta (Costa, 2014). Os tratamentos prévios das fibras de algodão incluem vários tipos de processos, tais como, descolagem, fervura e branqueio, para remover as substâncias que acompanham as fibras celulósicas e ainda a gasagem e mercerização para melhorar a estrutura do tecido (AQUITEX, 2014).

O branqueio do algodão foi a operação de pré-tratamento aplicada neste trabalho, sendo que este processo pode ser químico ou ótico. Este processo tem por objetivo eliminar o corante natural que se encontra nas fibras e os restos vegetais que não foram eliminados durante a fervura, tornando assim o artigo mais branco (AQUITEX, 2014). O algodão em cru apresenta uma cor creme mais ou menos acastanhada, que nas operações de descolagem e fervura é apenas ligeiramente atenuada. O corante natural não apresenta solidez à luz e pode ser eliminado por via oxidativa (Araújo & Melo e Castro, 1986).

O grau de branco que se pretende obter depende do tratamento a que se irá submeter posteriormente o substrato têxtil. Se se pretender um grau de branco muito elevado, submeter-se-á o algodão a um ou mais branqueios químicos e um branqueio ótico. Se se pretender tingir o artigo têxtil apenas se procederá a um ligeiro branqueio, denominado por, meia branqueação (Costa, 2014).

#### **2.3.1. Branqueio Químico**

No processo de branqueio são tradicionalmente utilizados agentes oxidantes, tais como, peróxido de hidrogénio, hipoclorito de sódio e clorito de sódio (AQUITEX, 2014). No entanto, devido aos problemas ambientais e de higiene e segurança provocados pelo hipoclorito e clorito de sódio, atualmente esta operação é efetuada por aplicação exclusiva de peróxido de hidrogénio, vulgarmente conhecido por água oxigenada (Costa, 2014).

Durante o processo de branqueio a estabilidade do peróxido de hidrogénio não é suficiente devido à presença de iões metálicos e sujidades que provocam a decomposição do peróxido de hidrogénio. Por esta razão, há necessidade de se utilizarem agentes estabilizadores de forma a evitar a decomposição e conseqüente degradação da fibra e para obter também um melhor grau de branco. Os estabilizadores atuam como sequestrantes de iões metálicos e podem ser orgânicos ou inorgânicos. Para além do agente oxidante e do agente estabilizador é utilizado um alcali, normalmente soda cáustica, que funciona como ativante do branqueio e um detergente que permite a remoção e emulsificação das impurezas. Após o branqueio, é necessário eliminar a quantidade de alcali e água oxigenada residual, pois a sua presença na fase de tingimento pode influenciar o rendimento colorístico. Para neutralizar o excesso de alcali são utilizados ácidos voláteis, como o ácido acético, ou produtos com propriedades ácidas que permitem uma neutralização uniforme. Na eliminação de água oxigenada são utilizadas enzimas (catalases) (AQUITEX, 2014).

A receita de branqueio deve ser equilibrada na sua composição, pois a celulose pode ser atacada pelos agentes oxidantes, formando oxixeluloses. Quando ocorre este ataque há uma rutura da cadeia molecular da celulose, provocando uma diminuição do grau de polimerização e decréscimo do grau de branco, o que resulta assim na degradação da superfície da fibra (AQUITEX, 2014).

### **2.3.2. Branqueio Ótico**

Após ou em simultâneo com o branqueio químico pode efetuar-se um branqueio ótico, através da aplicação de agentes branqueadores óticos (Costa, 2014). Os branqueadores óticos são substâncias que podem ser vistas como corantes, no entanto, em vez de absorverem radiações visíveis, absorvem radiações na zona do ultravioleta e emitem radiações na zona do visível. Quando presentes nas fibras, vão camuflar o tom amarelado, dando-nos a sensação de branco puro (Araújo & Melo e Castro, 1986).

## **2.4. Acabamentos Funcionais Têxteis**

A fase de acabamentos tem como finalidade conferir aos artigos têxteis, propriedades e características válidas, quer do ponto de vista estético quer do ponto de vista funcional, de modo a atender às necessidades do mercado e às exigências técnicas da indústria da confeção (Costa, 2014). Deste modo, a indústria têxtil encontra-se constantemente à procura de técnicas de produção inovadoras de modo a melhorar a qualidade do produto, sendo que também é

importante que estes produtos sejam desenvolvidos de forma a não apresentarem um impacto ambiental negativo (Paul, 2015).

Pode-se dividir as operações de acabamento em dois grandes grupos, acabamentos mecânicos e acabamentos químicos. Os acabamentos mecânicos são aqueles em que se alteram as propriedades dos tecidos apenas por ações mecânicas, sem utilizar normalmente qualquer produto químico. Incluem, pois, todas as operações que são efetuadas sobre o tecido seco, inclusive a própria secagem (Araújo & Melo e Castro, 1986). São exemplos de acabamentos mecânicos, a cardação, a esmerilagem, a calandragem, a laminagem, entre outros (Costa, 2014). Os acabamentos químicos baseiam-se na aplicação de substâncias que vão reagir com as fibras ou cuja simples presença no tecido influencia as propriedades. Apesar de se fazer esta divisão dos acabamentos, na maior parte dos casos combina-se a ação mecânica com a ação química (Araújo & Melo e Castro, 1986).

Ao longo deste trabalho, foram realizados acabamentos químicos. Os acabamentos químicos tradicionais limitavam-se a conferir aos têxteis um toque agradável e corpo (uma determinada massa por unidade de superfície), no entanto, a partir de 1950, as fibras sintéticas começaram a invadir os mercados, e a resposta por parte dos produtores de fibras naturais, sobretudo de algodão, foi a intensificação de pesquisas sobre formas de obviar alguns dos inconvenientes das fibras naturais, nomeadamente no que respeita à secagem, desenrugamento e estabilidade dimensional. Foi assim incrementado o uso de resinas sintéticas no acabamento têxtil, passando a exigir-se não só um determinado toque e corpo, como também, a obtenção de propriedades para os tecidos de fibra natural que são características das fibras sintéticas (Araújo & Melo e Castro, 1986). Na indústria têxtil, os acabamentos são geralmente realizados na fase final do processamento têxtil, em resultado dos quais os têxteis adquirem várias características funcionais (Paul, 2015). Os acabamentos químicos mais frequentes são a aplicação de amaciadores, a hidrofobicidade e oleofobicidade, o tratamento anti-estático, *anti-pilling*, entre outros (Costa, 2014).

Os processos de aplicação dos acabamentos químicos apresentam-se detalhados, na secção 2.4.1.

### 2.4.1. Processos de Aplicação de Acabamentos Químicos

Os acabamentos químicos podem ser realizados de modo descontínuo, por esgotamento, e de modo contínuo, através de impregnação (Costa, 2014).

No processo de esgotamento, o processamento do material têxtil é efetuado por imersão num banho com produtos de acabamento que apresentem substantividade para com as fibras (Araújo & Melo e Castro, 1986). Este processo designa-se por esgotamento devido ao facto de os produtos de acabamento serem transferidos gradualmente, ao longo de um determinado tempo, do banho para o substrato têxtil, até ao banho ficar “esgotado” (Costa, 2014). No processo de esgotamento podem-se distinguir as seguintes etapas (Araújo & Melo e Castro, 1986):

- 1- Uniformização dos produtos no banho;
- 2- Difusão dos produtos no banho;
- 3- Adsorção superficial na fibra;
- 4- Difusão na fibra;
- 5- Fixação na fibra.

Para que estas etapas se processem, é essencial que haja agitação mecânica, que a temperatura seja suficiente e que o banho possua produtos auxiliares adequados (Araújo & Melo e Castro, 1986).

Na grande maioria dos casos, a aplicação dos produtos de acabamento faz-se de um modo contínuo, pelo processo *pad-dry-cure*. A primeira etapa deste processo ocorre num equipamento designado por *foulard* (Figura 2.5), constituído por um balseiro e por dois rolos espremedores que são revestidos a borracha. Nesta etapa do processo, após a ajustagem da pressão adequada e da velocidade nos rolos espremedores, o tecido é submerso num banho que contém produtos químicos de acabamento, sendo que o tecido molhado é então espremido entre os dois rolos de modo a remover os produtos químicos redundantes e a obter uma determinada taxa de absorção ou de expressão dos mesmos. A taxa de absorção exprime a quantidade de produtos químicos absorvidos pelo tecido e é definida pela Equação 2.2 (Araújo & Melo e Castro, 1986).

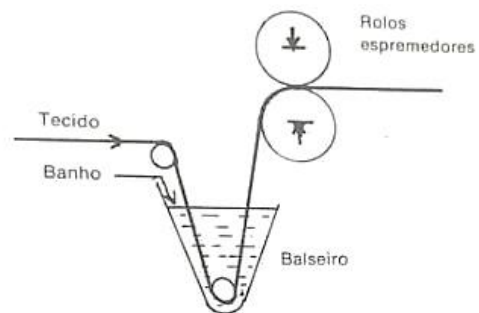


Figura 2.5-Esquema representativo de um foulard (Araújo & Melo e Castro, 1986).

$$\text{Taxa de absorção (\%)} = \frac{\text{massa do tecido molhado} - \text{massa do tecido seco}}{\text{massa do tecido seco}} \times 100 \quad (\text{Equação 2.2})$$

A taxa de absorção é influenciada não só pela pressão e velocidade aplicadas, como pela contextura e composição do tecido, a temperatura e composição do banho de impregnação, o diâmetro dos rolos, a dureza do revestimento, entre outros fatores (Araújo & Melo e Castro, 1986).

O banho de impregnação pode incluir os mais variados produtos químicos, consoante o tipo de acabamento funcional que se deseja (Costa, 2014).

Após a impregnação do tecido no *foulard*, o tecido é submetido a um processo de secagem, usualmente a temperaturas entre 110 e 130 °C, seguindo-se um processo de cura, num equipamento designado de râmola, a uma temperatura normalmente na faixa de 150-170 °C (Sayed & Dabhi, 2017). Durante o processo de cura, dá-se uma reação de polimerização, obtendo-se assim um acabamento mais forte e durável (Allegro, 2015). Estas duas etapas podem ser realizadas em estágios separados em fornos de ar quente circulante ou num único estágio. Quanto maior a temperatura de cura, menor deve ser o tempo de cura, de forma a evitar o amarelecimento do material têxtil. Deste modo, os tratamentos de cura são normalmente efetuados a 150 °C durante 3 a 4 minutos ou a 160-180° C durante 30 a 45 segundos (Sayed & Dabhi, 2017).

Este processo distribui efetivamente os produtos químicos sobre a superfície do tecido, além de que podem ser processadas grandes quantidades (Mattsson, 2013).

Na Figura 2.6, apresenta-se um esquema representativo do processo *pad-dry-cure*.

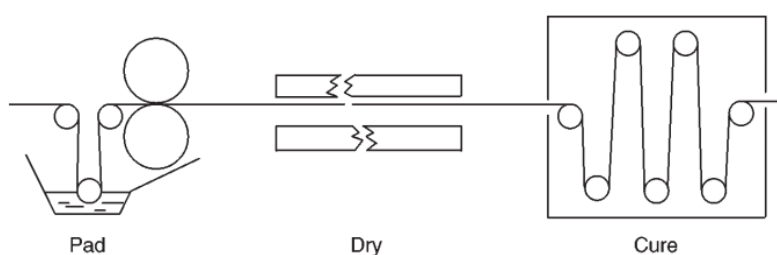


Figura 2.6- Esquema representativo do processo *pad-dry-cure* (Schindler & Hauser, 2004).

Uma alternativa ao processo *pad-dry-cure*, para criar um acabamento químico numa superfície têxtil, é distribuir os produtos químicos por pulverização. Este processo apresenta a vantagem de ser mais económico e ambientalmente amigável, pois exige menos energia e

consome menos água e produtos químicos, o que minimiza também a necessidade de tratar os produtos químicos que restam. No entanto, um dos problemas associados a este método, é a durabilidade do material tratado assim como as incertezas na cobertura química e a perda química para o ambiente, o que pode ter um efeito negativo na saúde (Mattsson, 2013).

## 2.5. Hidrofobicidade e Oleofobicidade

Tendo em atenção as necessidades dos consumidores, vários têxteis com diferentes funcionalidades têm vindo a ser desenvolvidos, entre eles os têxteis com capacidades hidrofóbicas e oleofóbicas (Mendes, 2010). A hidrofobicidade e oleofobicidade referem-se assim à capacidade de uma superfície repelir água e óleo, respetivamente (Mattsson, 2013). A hidrofobicidade é um dos acabamentos têxteis mais difundidos atualmente (Sayed & Dabhi, 2017). A finalidade deste acabamento é que as gotas de água não se espalhem na superfície do tecido e não molhem o mesmo, suportando a formação de gotas esféricas, como mostra a Figura 2.7. As gotas devem permanecer na superfície e deslizar facilmente. Da mesma forma, os acabamentos repelentes de óleo devem impedir que fluídos oleosos molhem tecidos tratados (Roy Choudhury, 2017).



*Figura 2.7- Gotas de água num tecido acabado com um repelente à água (Kiron, 2014).*

Estas propriedades são uma consequência das interações intermoleculares entre o líquido e a superfície, relacionando-se também com a energia e rugosidade da superfície (Jardim, 2018). Para compreender os fenómenos de hidrofobicidade e oleofobicidade, são elucidados os conceitos de tensão superficial e de energia livre superficial, na secção 2.5.1.

Acabamentos que repelem água e óleo são importantes em todas as vertentes do mercado têxtil, desde o vestuário e têxtil lar até têxteis funcionais (Sayed & Dabhi, 2017). Estes acabamentos são úteis para que diversas peças de roupa se mantenham limpas e secas, nomeadamente roupas desportivas, de maneira a que atividades praticadas ao ar livre não sejam prejudicadas pelo peso da roupa molhada (Mendes, 2010). Além da indústria têxtil, os materiais que repelem água e óleos têm uma grande aplicabilidade na área do revestimento, na indústria do calçado, automóvel, construção, entre outras (Allegro, 2015).

### 2.5.1. Mecanismo de Repelência

A forma da gota de um líquido é determinada pela sua tensão superficial (Marques, 2015). Na Física, a tensão superficial é um efeito que ocorre na camada superficial de um líquido e que leva a sua superfície a comportar-se como uma membrana elástica. Como se pode observar na Figura 2.8, as moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula. No entanto, as moléculas da superfície do líquido, sofrem apenas atração lateral e inferior (FEUP, 2014). Portanto, há uma força atrativa resultante que atua sobre as moléculas da superfície do líquido e tende a puxar as moléculas da superfície para o interior da massa líquida. Essa força é equilibrada pelas forças repulsivas das moléculas abaixo da superfície que estão a ser comprimidas. O efeito da compressão resultante provoca a redução da área de superfície do líquido e esta é a razão para as gotículas de líquido adquirirem a forma esférica, que apresenta a área de superfície mínima para um dado volume. Alguns fenómenos, como insetos a pousar ou a caminhar sobre a água ou agulhas de aço pequenas que flutuam sobre a água, são possíveis devido à tensão superficial que equilibra o peso destes objetos (Cimbala & Cengel, 2015).

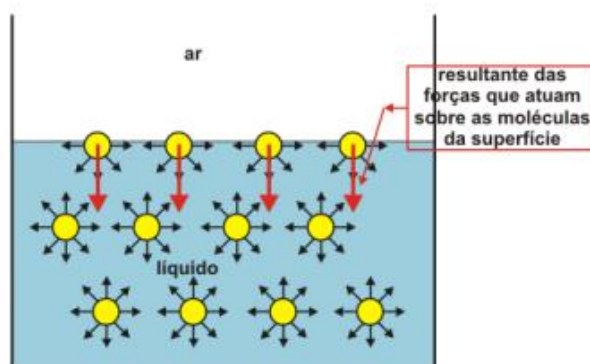


Figura 2.8- Forças que atuam sobre as moléculas de um líquido (Marques, 2015).

A tensão superficial, representada pelo símbolo  $\gamma$ , é expressa em força por unidade de comprimento (N/m) ou em energia por unidade de área ( $J/m^2$ ). Para sólidos, a energia por unidade de área ( $J/m^2$ ) é comumente usada e denominada energia de superfície (Kim & Choi, 2018). A tensão superficial é típica de cada material, líquido ou sólido, e está relacionada com a composição química na superfície (Mahltig, 2015). Os líquidos polares, como a água, têm interações intermoleculares fortes e, como tal, uma elevada tensão superficial. A água apresenta uma tensão superficial de 72 mN/m, devido ao elevado grau de ligações de hidrogénio. Os óleos,

por sua vez, apresentam uma baixa tensão superficial, 20-30 mN/m, pois as interações entre moléculas apolares são fracas (Allegro, 2015).

A energia livre de superfície, pode assim ser vista como a tensão superficial de uma superfície sólida, e o seu valor, assim como a tensão superficial, depende dos tipos de interações presentes entre as moléculas na superfície sólida (Mattsson, 2013). Os líquidos podem interagir com dois tipos principais de superfícies sólidas, de baixa e de alta energia (Roy Choudhury, 2017).

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida, dá-se uma disputa entre as forças coesivas que atuam dentro do líquido e as forças de adesão entre a superfície e a gota de líquido. Se as forças de adesão entre uma superfície e uma gota de líquido forem superiores às forças coesivas dentro do líquido, a gota espalhar-se-á. Caso contrário, se as forças de adesão forem menores que as forças internas coesivas, a gota tentará minimizar o seu contacto com a superfície, resultando numa gota com uma forma aproximadamente esférica e desta forma não se espalhará sob a superfície (Mattsson, 2013). Superfícies que exibem forças de adesão fracas com líquidos são conhecidas como superfícies de baixa energia (Pavlidou & Paul, 2018). Este fenómeno, é chamado de molhabilidade, sendo definido como a capacidade dos líquidos em manter o contacto com uma superfície sólida. Assim sendo, para uma superfície ser hidrofóbica, a energia livre da superfície deve ser menor que a tensão superficial da água, 72 mN/m, e similarmente para uma superfície ser oleofóbica, a energia livre da superfície deve ser inferior a 20-30 mN/m, que corresponde à gama de tensões superficiais da maioria dos óleos (Mattsson, 2013).

A molhabilidade de uma superfície sólida, normalmente, é quantificada pelo ângulo de contacto formado entre a superfície sólida e a tangente da gota de líquido (Figura 2.9) (Mahltig, 2015). O ângulo de contacto é determinado pela relação entre as tensões interfaciais (água/ar, água/sólido e sólido/ar). Se uma gota líquida em contacto com a superfície se espalhar completamente, ou seja, se houver molhagem da superfície pela gota, essa superfície diz-se hidrofílica ou oleofílica, apresentando um ângulo de contacto inferior a 90°. Uma superfície que exiba um ângulo de contacto igual ou superior a 90° é considerada hidrofóbica e/ou oleofóbica. Neste caso um líquido em contacto com uma superfície não molha significativamente a mesma (Allegro, 2015). Uma superfície super-hidrofóbica ou super-oleofóbica exibe um ângulo de contacto igual ou superior a 150°, demonstrando praticamente nenhum contacto entre a gota de

líquido e a superfície (Roy Choudhury, 2017). Quanto maior o ângulo de contacto, menor a molhabilidade do sólido pelo líquido (Allegro, 2015).

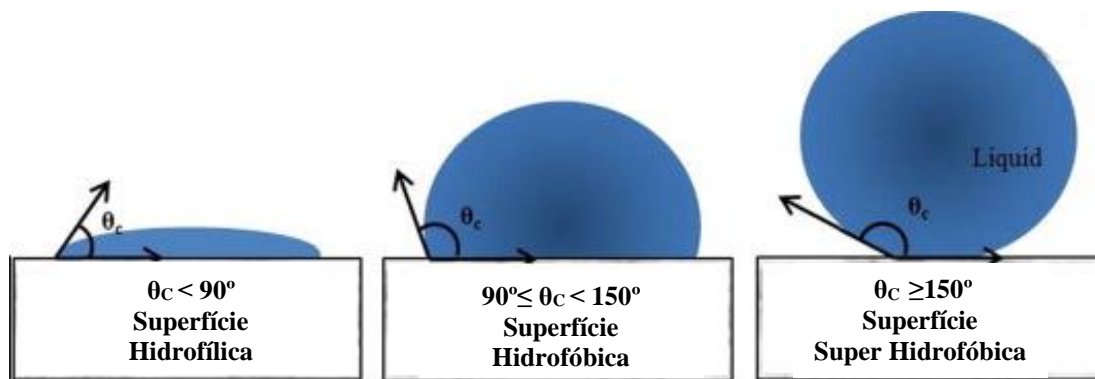


Figura 2.9- Classificação das superfícies de acordo com o ângulo de contacto formado entre a superfície sólida e a tangente da gota de líquido (adaptado de Gomes et al., 2013).

A oleofobicidade tem sido menos explorada em artigos científicos, relativamente à hidrofobicidade, uma vez que os óleos e outros líquidos orgânicos exibem geralmente uma maior atração face à superfície sólida, devido ao facto de apresentarem uma tensão superficial baixa em comparação com a da água. Uma superfície oleofóbica apresenta uma energia de superfície menor face a uma superfície hidrofóbica, e, por conseguinte, é muito mais difícil construir superfícies oleofóbicas do que hidrofóbicas. Para além disso, as propriedades oleofóbicas são muito raras na natureza, contrariamente às hidrofóbicas, o que dificulta a construção de materiais oleofóbicos por biomimetismo (Allegro, 2015). Na Tabela 2.1, apresentam-se as tensões superficiais de polímeros normalmente usados na produção de fibras sintéticas e as tensões superficiais de alguns líquidos.

Tabela 2.1- Tensões superficiais (mN/m) de polímeros normalmente usados na produção de fibras sintéticas e de alguns líquidos (adaptado de Pavlidou & Paul, 2018).

<b>Superfície de Polímero</b>	<b>Tensão Superficial (mN/m)</b>	<b>Líquidos</b>	<b>Tensão Superficial (mN/m)</b>
Poliéster	43	Octano	22
Poliamida	46	Decano	24
Polietileno	31	Hexadecano	28
Policloreto de Vinila	39	Óleo de parafina	31
Fluoreto de Polivinila	28	Glicerol	63
Politetrafluoretileno	18,5	Água	72

### 2.5.2. Superfícies Super Repelentes

É importante notar que, além da composição química do líquido e da superfície sólida, a estrutura da superfície do substrato sólido também desempenha um papel fundamental na determinação do comportamento de um líquido num material sólido (Pavlidou & Paul, 2018). A molhabilidade de substratos sólidos deve-se também à estrutura geométrica da superfície e ao seu grau de rugosidade. Como referido anteriormente, para desenvolver um material hidrofóbico e/ou oleofóbico é necessário garantir, uma baixa energia de superfície, determinada pela composição química dos polímeros funcionais da superfície ou do revestimento da superfície. No entanto, este parâmetro pode não ser o suficiente para alcançar propriedades de super repelência (Allegro, 2015).

A super-hidrofobicidade, como referido anteriormente, é o termo usado para descrever superfícies com um ângulo de contacto estático com a água superior a  $150^\circ$  e um ângulo de contacto dinâmico inferior a  $5^\circ$ . Estas superfícies são obtidas pela criação de nano- e micro-rugosidades na superfície com posterior modificação com um material de baixa energia de superfície. Estas superfícies são observadas na natureza em folhas de plantas e asas de insetos, sendo que o exemplo mais elucidativo é a planta de lótus (Figura 2.10), conhecida por se manter sempre limpa mesmo quando nasce em zonas pantanosas, designando-se assim este efeito por Efeito Lótus (Allegro, 2015).

O efeito Lótus foi descoberto na década de 70 por Wilhelm Barthlott, que criou o nome comercial Lotus-Effect® para os produtos patenteados baseados em estruturas nano e micro super hidrofóbicas. A planta de Lótus é uma espécie natural das zonas pantanosas da Ásia (Sampaio, 2009). Este efeito é observado na superfície das folhas da flor-de-lótus, que apresentam elevada repelência à água, devido à estrutura hierárquica da superfície da folha, constituída por papilas (estruturas nanométricas) e ceras epicuticulares, que concedem o efeito hidrofóbico, conferindo assim super-hidrofobicidade à folha (Allegro, 2015). Assim, devido à combinação das características físicas e químicas da superfície, quando gotas de água caem sobre a folha da planta, as microrrugosidades diminuem a área de contacto e as gotas rolam pela superfície sem molhar a planta, formando ângulos de contacto com a superfície superiores a  $150^\circ$ . Além disso, as gotas arrastam consigo pequenas partículas de sujidade que a planta possa ter (Sampaio, 2009). Como consequência, as folhas estão sempre limpas - princípio da autolimpeza ou *selfcleaning*. Nas últimas duas décadas foram levadas a cabo diversas pesquisas para compreender melhor as propriedades *self-cleaning* das folhas de lótus e para poder mimetizar o

efeito Lótus na indústria, devido ao potencial industrial e prático de aplicações com este efeito. Desta forma, são obtidos materiais biomiméticos, ou seja, materiais obtidos por imitação de estruturas naturais (Allegro, 2015).



*Figura 2.10-Gotas de água na superfície de uma folha da planta de lótus (Jardim, 2018) .*

As superfícies têxteis apresentam uma rugosidade inerente resultante da curvatura das fibras e fios, dos padrões de tecelagem e de malhas, assim sendo a modificação da energia superficial por si só pode alterar significativamente as propriedades de molhabilidade, conferindo hidrofobicidade (Kim & Choi, 2018). No entanto é desafiador alcançar a super hidrofobicidade, unicamente pela rugosidade em microescala atribuída às fibras e aos fios de modo que apenas precisam de ser adicionados elementos estruturais nanoscópicos para obter propriedades hidrofóbicas ainda mais aprimoradas. A aplicação da rugosidade nanoscópica aos têxteis pode ser feita por diferentes meios, como a adição de nanopartículas inorgânicas ou o tratamento de fibras sintéticas por laser (Mahltig, 2015). O estudo de Roe e Zhang demonstrou que o tratamento de superfícies usando nanopartículas de sílica e silanos é uma alternativa promissora aos fluorocarbonos para obter tecidos hidrofóbicos duráveis. Foram conseguidos tecidos de algodão com uma boa hidrofobicidade, apresentando um ângulo de contato de  $139,1^\circ$ , e uma excelente durabilidade, verificando-se uma recuperação de 95% do ângulo de contato após lavagem dos tecidos (Roe & Zhang, 2009).

### **2.5.3. Modelos Teóricos para Cálculo de Ângulos de Contacto**

A maneira mais simples de descrever o comportamento de uma gota de líquido numa superfície sólida é dada pelo modelo de Young, abordado na secção 2.5.3.1 (Mattsson, 2013).

Para descrever o efeito da rugosidade numa superfície existem os modelos teóricos de Wenzel e de Cassie-Baxter, que são abordados na secção 2.5.3.2.

### 2.5.3.1. Modelo de Young

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida, a forma da gota de líquido é determinada pelas interações entre as moléculas nas interfaces. O ângulo formado pela superfície sólida e a tangente da gota de líquido, como referido anteriormente, é chamado de ângulo de contacto, e representa assim a molhabilidade de um sólido por um líquido. Se se considerar uma superfície sólida ideal, isto é, perfeitamente lisa, sem qualquer grau de rugosidade e quimicamente homogénea, consideram-se três interfaces: líquido/vapor, sólido/vapor e sólido/líquido (Figura 2.11). No equilíbrio estático, uma gota de líquido mantém a sua forma devido ao equilíbrio de três tensões superficiais num ponto de contato sólido-líquido-vapor ( $\gamma_{lv}$ ,  $\gamma_{sv}$  e  $\gamma_{sl}$ ). A força resultante exercida sobre uma gota de líquido deve ser zero no equilíbrio, e a relação entre as tensões superficiais pode ser expressa como:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta_Y \quad (\text{Equação 2.3})$$

onde  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  e  $\gamma_{lv}$  correspondem à tensão superficial da interface sólido/vapor, da interface sólido/líquido e da interface líquido/vapor, respetivamente, e  $\theta_Y$  corresponde ao ângulo de contato na linha de contato trifásica (Kim & Choi, 2018).

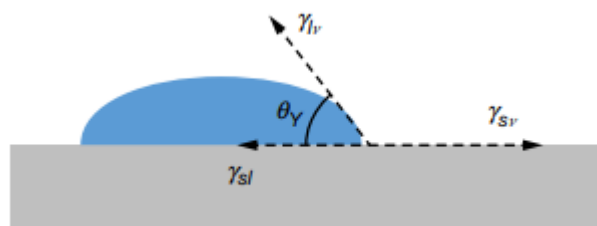


Figura 2.11- Ângulo de contacto de uma gota de líquido numa superfície lisa (Kim & Choi, 2018).

Rearranjado, a Equação 2.3, o ângulo de contato de um líquido numa superfície sólida perfeitamente lisa e quimicamente homogénea é obtido, através da Equação 2.4, conhecida como a equação de Young (Kim & Choi, 2018):

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (\text{Equação 2.4})$$

### 2.5.3.2. Modelos Teóricos de Wenzel e Cassie-Baxter

Na realidade, a maioria das superfícies sólidas, incluindo os têxteis, não são perfeitamente lisas ou homogêneas, e deste modo os ângulos de contacto medidos em superfícies típicas são significativamente diferentes daqueles obtidos pela equação de Young, sendo que os mesmos são afetados pela morfologia e composição do material da superfície sólida (Kim & Choi, 2018).

A primeira pessoa a considerar o efeito da rugosidade superficial na molhabilidade de superfícies sólidas, assumindo que o líquido entra em contacto com toda a superfície rugosa, preenchendo todas as cavidades existentes na superfície (Figura 2.12-A), foi Robert N. Wenzel.

Wenzel, introduziu assim o fator de rugosidade,  $r$ , para descrever superfícies sólidas reais. O fator de rugosidade (Equação 2.5) é definido como a razão entre a área de superfície real ( $A_{real}$ ) e a área de superfície aparente ( $A_{apa}$ ) do sólido (Kim & Choi, 2018).

$$r = A_{real}/A_{apa} \quad (\text{Equação 2.5})$$

De notar que  $r$  é sempre superior a 1, uma vez que a área de uma superfície rugosa é sempre superior à área de uma superfície plana. Deste modo, uma superfície rugosa apresenta um aumento de energia na interface sólido/vapor e na interface sólido/líquido por um fator de rugosidade, comparativamente a uma superfície plana. Wenzel definiu o ângulo de contacto sobre uma superfície rugosa como (Kim & Choi, 2018):

$$\cos \theta_w = \frac{r \cdot (\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} = r \cdot \cos \theta_y \quad (\text{Equação 2.6})$$

Onde  $\theta_y$  corresponde ao ângulo de contacto na equação de Young e  $\theta_w$  corresponde ao ângulo de contacto aparente numa superfície rugosa que segue o modelo de Wenzel. Pela Equação 2.6, conclui-se então que a molhabilidade de uma superfície sólida pode ser modificada pela introdução do fator de rugosidade. Para  $\theta_y < 90^\circ$ ,  $\theta_w$  é sempre menor que  $\theta_y$ , indicando que a introdução de rugosidade aumentará a molhabilidade. Por outro lado,  $\theta_w$  é superior a  $\theta_y$  pela introdução de rugosidade para  $\theta_y > 90^\circ$ , indicando que a tendência de hidrofobicidade também será aumentada. Logo, superfícies inicialmente hidrofílicas tornar-se-ão superfícies mais hidrofílicas e superfícies hidrofóbicas tornar-se-ão mais hidrofóbicas pela introdução da rugosidade, segundo o modelo de Wenzel (Kim & Choi, 2018).

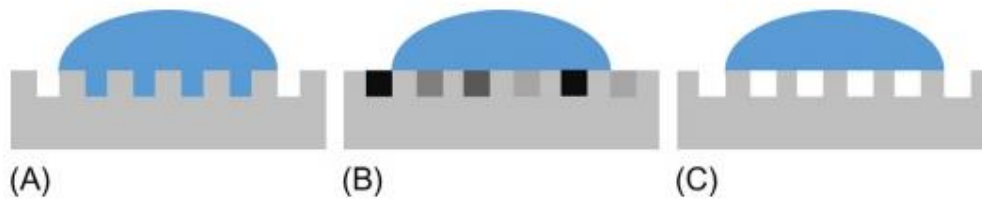


Figura 2.12- Representação esquemática das diferentes teorias. (A) Teoria de Wenzel, (B) Teoria de Cassie Baxter e (C) Teoria de Cassie Baxter com bolsas de ar (Kim & Choi, 2018).

Como referido anteriormente, a molhabilidade de uma superfície sólida é influenciada não apenas pela rugosidade da mesma, mas também pela composição dos materiais. Relativamente ao modelo de Cassie e Baxter (1944), estes consideraram o efeito da heterogeneidade da superfície na molhabilidade de superfícies sólidas assumindo desta forma que o sólido é composto por diferentes tipos de materiais distribuídos aleatoriamente, como ilustrado na Figura 2.12-B (Kim & Choi, 2018).

Considerando uma superfície plana, lisa e composta por dois materiais diferentes, o ângulo de contacto de uma superfície sólida heterogénea pode ser obtido através da equação 2.7:

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_{1,Y} + f_2 \cdot \cos \theta_{2,Y} \quad (\text{Equação 2.7})$$

Em que  $f_1$  e  $f_2$  são as frações de superfície, do material 1 e 2, respetivamente;  $\theta_{1,Y}$  e  $\theta_{2,Y}$  são os ângulos de contacto intrínsecos dos materiais 1 e 2, respetivamente e  $\theta_{CB}$  corresponde ao ângulo de contacto aparente que segue o modelo de Cassie-Baxter (Kim & Choi, 2018).

Este modelo pode ser ainda aplicado a uma situação em que um dos materiais é o ar. Neste caso, assume-se que o líquido não contacta completamente com a superfície, devido à existência de ar entre as depressões, como ilustrado na Figura 2.12-C. Para a fração sólido/líquido,  $f_{sl}$ , o ângulo de contacto é  $\theta_y$ , porque existe apenas um componente sólido no sistema. Para a fração líquido/vapor (bolsas de ar), o ângulo de contato é assumido como 180 graus. O ângulo de contacto pode assim ser dado pela Equação 2.8 (Kim & Choi, 2018):

$$\cos \theta_{CB} = f_{sl} \cdot (\cos \theta_Y + 1) - 1 \quad (\text{Equação 2.8})$$

Se a fração sólido/líquido estiver parcialmente molhada devido à existência de rugosidade, o fator de rugosidade pode ser incorporado na equação de Cassie-Baxter:

$$\cos \theta_{CB} = r \cdot f_{sl} \cdot \cos \theta_Y + f_{sl} - 1 \quad (\text{Equação 2.9})$$

A equação de Cassie-Baxter (Equação 2.9) sugere que o ângulo de contacto,  $\theta_{CB}$ , aumenta minimizando-se a fração sólido/líquido, ou seja, maximizando as bolsas de ar. Além disso,  $\theta_{CB}$  pode exceder os  $90^\circ$  mesmo quando o ângulo de contato intrínseco,  $\theta_Y$ , é inferior a  $90^\circ$ , o que não pode ser alcançado pelo modelo de Wenzel. Deste modo, uma superfície que exiba o estado de Cassie-Baxter é preferível para minimizar a molhalidade e alcançar a super-hidrofobicidade (Kim & Choi, 2018).

#### **2.5.4. Agentes Químicos Repelentes**

Nos séculos XVI e XVII, os têxteis eram revestidos com diversas gorduras e óleos, como o óleo de linhaça fervida, ou ceras, como a cera de parafina, para resistir ao molhamento. No entanto, além de exibirem um fraco desempenho, estes acabamentos conferiam rigidez aos tecidos e apresentavam uma baixa solidez à lavagem. No início do século XX, começaram a ser aplicadas emulsões metálicas de ceras feitas com alumínio, cromo e zircônio. Já na década de 30, foram desenvolvidos repelentes à água à base de piridínio, sendo os mesmos comercializados até à década de 70. As formulações à base de piridínio foram reduzidas ao longo do tempo porque a piridina libertada durante a reação apresentava um odor desagradável e durante o processo de reação ocorria a libertação de gás formaldeído cancerígeno (Whittaker & Heine, 2018).

Como mencionado anteriormente, o critério para implementar repelência à água ou ao óleo é a redução da energia livre de superfície para valores abaixo da tensão superficial do líquido a ser repellido. Atualmente, existem três grupos principais de produtos químicos usados para modificar superfícies têxteis de modo a alcançar repelência à água e ao óleo. Estes grupos são os hidrocarbonetos, silicones e fluorocarbonos. Todos estes produtos químicos contêm grupos funcionais de baixa energia superficial que podem reduzir a energia livre da superfície tratada (Mattsson, 2013). Atualmente, numa grande maioria das situações se não em todas, a repelência à água e ao óleo é alcançada pelo uso de emulsões de fluorocarbonos (Conway, 2016). Estes compostos são abordados em maior detalhe na secção 2.5.4.1.

##### **2.5.4.1. Fluorocarbonos**

Como é do senso comum, a água e o óleo não são miscíveis, sendo que ocorre uma separação de fases quando estes dois líquidos são juntos. A água é um solvente muito polar, e como tal, é miscível em líquidos polares e molha superfícies polares. Os materiais não-polares, como os

óleos, por sua vez, não são miscíveis em líquidos polares. Desta forma, a abordagem mais simplista para fazer uma superfície hidrofóbica é torná-la semelhante à superfície do óleo. Ou seja, se a superfície for quimicamente semelhante a materiais não-polares, será então hidrofóbica. Deste ponto de vista, é de esperar que uma superfície repelente de óleo seja quimicamente similar à da água devendo, portanto, conter grupos polares na sua superfície. Partindo deste pressuposto, torna-se difícil a criação de uma superfície que combine ambas as propriedades, hidrofóbica e oleofóbica. Para combinar estas propriedades contraditórias é necessário um material que seja repelente à água e ao óleo da mesma forma, o que se consegue com fluorocarbonos (Mahltig, 2015).

Encontram-se na literatura diferentes definições de produtos químicos orgânicos de flúor. Do ponto de vista químico, os fluoroquímicos ou compostos fluorados são produtos químicos orgânicos que contêm pelo menos um átomo de flúor. No entanto, no domínio da tecnologia têxtil os fluorocarbonos são definidos como compostos orgânicos com uma elevada percentagem de flúor que substitui o hidrogénio ligado ao carbono (Allegro, 2015). Os acabamentos de fluorocarbonos foram aplicados pela primeira vez, na indústria têxtil, na década de 60, sendo que o seu consumo foi estimulado, na década de 90 pela crescente procura do consumidor por propriedades *easy-care*, nomeadamente, repelência a água e a óleos (Sayed & Dabhi, 2017).

Atualmente, os fluorocarbonos usados em acabamentos de repelência têxtil são polímeros com cadeias laterais alquilo perfluoradas. Os fluorocarbonos são sintetizados incorporando grupos perfluoroalquilo em monómeros de acrílico ou uretano que podem ser polimerizados para formar acabamentos em tecidos. Originalmente, os grupos perfluoroalquilo eram produzidos através de fluoração eletroquímica, no entanto este processo de produção, foi posteriormente substituído pelo processo de telemerização. O polímero final, quando aplicado a um substrato fibroso, deve formar uma estrutura que apresente uma superfície externa densa de grupos  $-CF_3$ , de modo a maximizar a repelência. O comprimento das cadeias laterais perfluoradas deve ser de cerca de 8 a 10 carbonos (Pavlidou & Paul, 2018).

Na Figura 2.13, apresenta-se uma estrutura típica de um acabamento de fluorocarbono numa superfície têxtil.

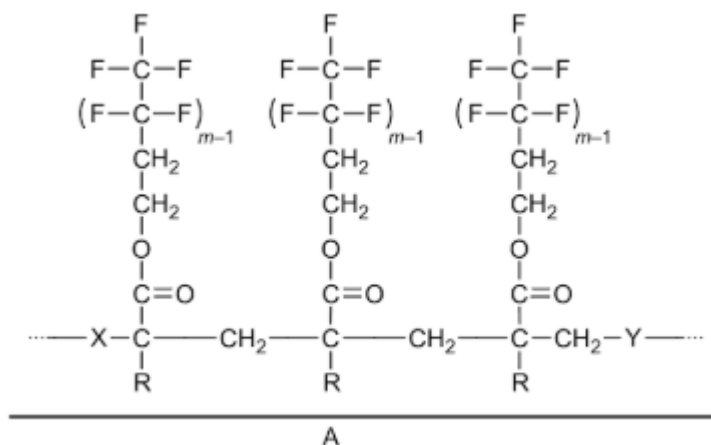


Figura 2.13- Estrutura típica de um acabamento de fluorocarbono numa superfície têxtil.  $m=8-10$ , X e Y são co-monómeros. R=H ou  $\text{CH}_3$ . A é a superfície têxtil (Pavlidou & Paul, 2018).

Os fluorocarbonos exibem uma excelente estabilidade química e térmica e o potencial de reduzir a energia de superfície, sendo esta última propriedade fundamental no que toca à repelência à água e ao óleo, enquanto que a estabilidade química e térmica contribuem essencialmente para a durabilidade do acabamento superficial quando um tecido é sujeito, por exemplo, a tratamentos como lavagens, limpezas a seco ou secagens em tambor. Quimicamente, a baixa reatividade dos acabamentos com fluorocarbonos deve-se à estrutura destes compostos, em que a interação dos átomos de flúor com os átomos de carbono origina uma forte ligação, o que leva a que os átomos de carbono nestes compostos se encontrem cercados pelos átomos de flúor. A tensão superficial crítica extremamente baixa e a alta atividade superficial associada a estes compostos, são também uma consequência desta estrutura molecular única (Sayed & Dabhi, 2017). Os fluorocarbonos conferem, para além de repelência a água e ao óleo, uma boa permeabilidade ao ar e ao vapor de água nos produtos acabados (Allegro, 2015).

A repelência não se deve apenas à simples presença de átomos de flúor. Para uma forte repelência é necessária a presença de grupos  $-\text{CF}_3$  na superfície a uma alta densidade e com uma estrutura cristalina ordenada (Mahltig, 2015). Uma superfície com grupos  $\text{CF}_3$  apresenta uma energia superficial de  $6 \text{ mN/m}$ , o que permite aos acabamentos de fluorocarbonos repelir líquidos com uma tensão superficial maior, incluindo líquidos polares, como a água, que apresenta uma tensão superficial de  $72 \text{ mN/m}$ , e líquidos não polares, como por exemplo, o octano que tem uma tensão superficial de  $22 \text{ mN/m}$  (Hill et al., 2017).

A repelência à água e ao óleo é determinada também pelo comprimento das cadeias alquila perfluoradas. O efeito do comprimento da cadeia perfluorada sob a tensão superficial crítica está ilustrado na Figura 2.14. Pode observar-se que a tensão superficial crítica diminui rapidamente à

medida que o comprimento da cadeia aumenta de 1 para 8. À medida que a tensão superficial crítica dos acabamentos de fluorocarbono na superfície diminui, a repelência à água e ao óleo aumenta, atingindo o seu valor máximo para um comprimento de cadeia igual a 9 (Sayed & Dabhi, 2017).

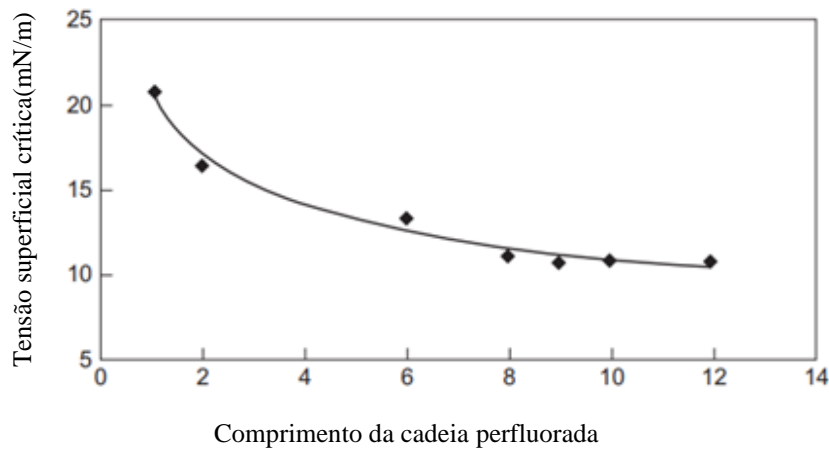


Figura 2.14-Efeito do comprimento da cadeia perfluorada na tensão superficial crítica (adaptado de Sayed & Dabhi, 2017).

Uma questão importante relativamente aos acabamentos com fluorocarbonos é o aspeto ecológico, devido à ocorrência de compostos fluorados persistentes, como subprodutos, na produção de polímeros ou resinas de fluorocarbonos. O primeiro composto perfluorado que chamou à atenção pela sua toxicidade e ocorrência generalizada no ambiente foi o sulfonato de perfluorooctano (PFOS), sendo esta substância agora restrita. A segunda substância a provocar preocupação foi o ácido perfluorooctanóico (PFOA). Tanto o PFOS como o PFOA, apresentam um comprimento de cadeia de oito carbonos, sendo assim denominados como compostos C8 (Pavlidou & Paul, 2018). Na Figura 2.15, apresentam-se as estruturas químicas do PFOA e do PFOS.

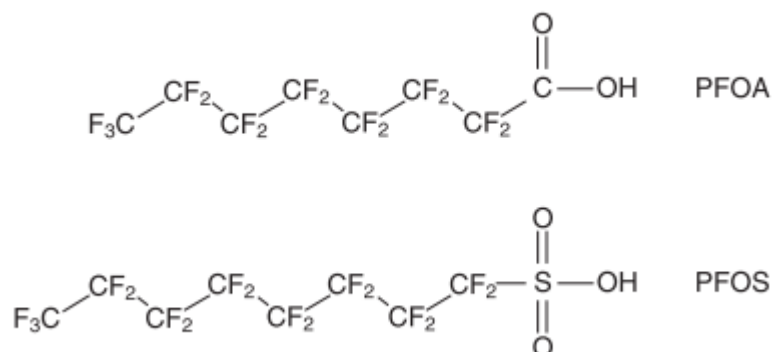


Figura 2.15- Estruturas químicas dos compostos PFOA e PFOS (Mahltig, 2015).

Tanto o PFOS como o PFOA, permanecem de uma forma persistente no ambiente, são tóxicos e difíceis de quebrar, devido às suas estruturas químicas estáveis, e por estes motivos têm surgido preocupações sobre o impacto negativo da acumulação destes compostos no corpo humano e no ambiente externo. Estes compostos foram detetados por cientistas em animais e em sangue humano, estando também associados a potenciais problemas nos tecidos, atrasos no desenvolvimento e algumas formas de cancro (Sayed & Dabhi, 2017).

As preocupações com o potencial impacto ambiental e toxicológico dos compostos perfluorados de cadeia longa (C8), levaram vários países norte-americanos e europeus, entre muitos outros, a implementar restrições aos agentes repelentes de água e óleo à base de flúor, sendo que os fabricantes de produtos químicos têm trabalhado no desenvolvimento de tecnologias de substituição (Whittaker & Heine, 2018). Entre 2000 e 2002, a 3M Company, procedeu à eliminação gradual da produção de PFOS, compostos relacionados e de PFOA. Em 2006, a União Europeia impôs uma restrição ao uso de PFOS de modo a proteger a saúde e o meio ambiente. Em 2009, na Convenção de Estocolmo, o PFOS foi adicionado à lista de poluentes orgânicos persistentes. Em 2015, a Agência Europeia de Produtos Químicos (ECHA) adotou uma proposta para limitar a comercialização e o uso de PFOA em toda a Europa. A declaração de Helsingør, em 2013, levantou preocupações sobre o impacto destes compostos na saúde e no meio ambiente, enquanto que a declaração de Madrid levantou preocupações semelhantes sobre a produção e libertação destes compostos, exigindo um limite para o seu uso e solicitando um esforço colaborativo para o desenvolvimento de alternativas não fluoradas. Desde 2011, a Greenpeace concentrou as suas campanhas no uso de produtos químicos tóxicos na indústria de vestuário. Em 2015, a Greenpeace lançou uma campanha "Detox Outdoor", com ênfase específico no uso destes compostos em roupas para uso externo (Hill et al., 2017).

As preocupações associadas aos compostos perfluorados de cadeia longa (C8), levaram à mudança para cadeias alquilo perfluoradas mais curtas. Os fluorocarbonos de cadeia curta são compostos que contêm seis ou quatro carbonos fluorados, denominados de C6 ou C4, respetivamente. Com a eliminação progressiva dos compostos perfluorados de cadeia longa, os compostos C6 e C4 dominam, atualmente, o mercado (Whittaker & Heine, 2018). Quimicamente, os compostos fluorados de cadeia curta estão intimamente relacionados aos seus homólogos de cadeia longa e são produzidos usando matérias primas perfluoroalquilicas que não se espera que se decomponham no ambiente em PFOA e PFOS (Pavlidou & Paul, 2018).

Embora ambientalmente persistentes, acredita-se que os compostos perfluorados de cadeia curta, são geralmente menos tóxicos e menos bioacumuláveis na vida selvagem e em humanos. No entanto, ainda existem inúmeras lacunas de dados referentes à segurança a longo prazo dos compostos C6 e C4, bem como incertezas à cerca do impacto na saúde humana e a toxicidade ambiental destes compostos. Os compostos C6 e C4 são tão persistentes no ambiente quanto os C8, no entanto, estes não se bioacumulam na mesma extensão uma vez que têm cadeias mais curtas e menos rígidas que aumentam a solubilidade em água, o que, por sua vez, diminui a bioacumulação dos mesmos (Whittaker & Heine, 2018). A tecnologia C6 produz um subproduto, PFHA (ácido perfluorohexanóico), o qual é cerca de quarenta vezes menos bio acumulativo que o PFOA. Quanto menor a cadeia de fluorocarbono, mais rapidamente se decompõe no ambiente, no entanto o desempenho têxtil diminui também (Sayed & Dabhi, 2017).







### **3. Materiais e Métodos**

No presente capítulo apresenta-se a metodologia utilizada ao longo do desenvolvimento do trabalho, fazendo referência aos substratos têxteis usados, aos produtos químicos incorporados nos substratos e respetivo processo de aplicação dos mesmos. São ainda descritos os métodos de caracterização utilizados para avaliar o efeito da aplicação dos diversos produtos nas propriedades funcionais dos substratos, nomeadamente as propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas.

#### **3.1. Substratos Têxteis**

Foram utilizados dois tecidos ao longo deste trabalho, 100 % algodão (CO) e 100 % poliéster (PES). O tecido 100 % algodão foi submetido a um pré-tratamento, um branqueio, de maneira a remover quaisquer impurezas da superfície e a branquear o mesmo. O procedimento experimental do processo de branqueio encontra-se descrito no Anexo A.

#### **3.2. Produtos Químicos**

Ao longo do trabalho procedeu-se à incorporação de diversos produtos químicos fluorados e não fluorados, nos substratos têxteis referidos. Inicialmente, foram incorporados dois produtos químicos, uma emulsão aquosa de resina de fluorocarbono de cadeia longa (Produto C8) e uma dispersão aquosa de um copolímero fluorado de cadeia curta (Produto C6), de modo a avaliar o efeito da aplicação dos fluorocarbonos nas propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas dos substratos.

Posteriormente, procedeu-se à incorporação de diversos produtos não fluorados (Produtos A, B, C, D, E, F e G), sendo que o trabalho efetuado assentou na análise e avaliação do efeito da aplicação destes produtos não fluorados nas propriedades funcionais dos substratos têxteis, e posterior comparação com os resultados obtidos para os Produtos C8 e C6.

Através das fichas de segurança de cada um dos produtos, foi possível obter algumas informações acerca da composição química dos mesmos. O Produto A é uma mistura sinérgica de compostos gordos, parafinas e agentes de reticulação. Os Produtos B e D consistem numa dispersão de polímeros. O Produto C é um derivado de ácido gordo modificado com melamina contendo cera de parafina. O Produto E consiste numa dispersão de siloxano modificado por

poliamida. O Produto F, é um produto aniônico à base de silicone. O Produto G, consiste numa emulsão aquosa aniônica de polissiloxano.

Uma vez que não foi possível ter acesso às composições químicas detalhadas e formulações, dado que cada empresa fornecedora prima pela confidencialidade em relação à formação do seu produto, procedeu-se à caracterização dos produtos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR), utilizando o método ATR (Attenuated total reflectance). A Espectroscopia de Infravermelho foi usada para determinar, com base nos picos característicos de determinados grupos funcionais, quais os principais componentes presentes nos diversos produtos e para confirmar a presença dos grupos funcionais que conferem as propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas aos revestimentos. Esta técnica permite obter espectros de absorção associados à vibração das ligações químicas dos constituintes da amostra. O princípio físico baseia-se na interação de um feixe de radiação eletromagnética com a amostra na região do infravermelho. Quando a frequência da radiação incidente se aproxima de uma das frequências da vibração de um determinado grupo molecular, a amostra absorve energia o que origina um pico de absorção no espectro. Os espectros de infravermelho obtidos encontram-se no Anexo B.

As características dos produtos químicos estudados encontram-se especificadas na Tabela 3.1. Os produtos químicos foram caracterizados através da medição do pH, da matéria seca por estufa e da densidade.

Por fim, de modo a criar o efeito de nano rugosidades nos substratos de algodão e de poliéster procedeu-se à utilização de nanopartículas de sílica, com vista a promover a hidrofobicidade, usando uma abordagem baseada no trabalho de Roe e Zhang. Este trabalho baseia-se na mistura de nanopartículas de sílica com produtos hidrofóbicos de silano. Foram testados dois produtos com cadeias de diferentes comprimentos. O Produto H é um octiltrimetoxissilano e o Produto I é um hexadeciltrimetoxissilano.

Tabela 3.1- Características dos produtos químicos (Aspeto, Carácter iónico, pH, Matéria Seca (%), Densidade (g/cm<sup>3</sup>) e Concentração estudada (g/L).

<b>Produto Químico</b>	<b>Aspeto</b>	<b>Carácter iónico</b>	<b>pH</b>	<b>Matéria Seca (%)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Concentração estudada (g/L)</b>
Produto C8	Líquido creme	Ligeiramente catiónico	4,0	30,0	1± 0,05	40
Produto C6	Líquido creme	Ligeiramente catiónico	2,5	33,0	1± 0,05	40
PRODUTO A	Líquido branco	Não iónico	5,0	28,2	1± 0,05	40, 80
PRODUTO B	Líquido branco	Não iónico	5,7	21,5	1± 0,05	40, 80
PRODUTO C	Emulsão branca	Não iónico	3,5	17,8	1± 0,05	40, 80
PRODUTO D	Líquido branco	Ligeiramente catiónico	5,5	17,5	1± 0,05	40, 80
PRODUTO E	Líquido branco	Ligeiramente catiónico	7,2	32,0	1± 0,05	40, 80
PRODUTO F	Emulsão branca	Não iónico	6,5	18,0	1± 0,05	40, 80
PRODUTO G	Líquido branco	Não iónico	7,2	17,9	1± 0,05	40, 80, 140



### 3.3. Processo de Aplicação dos Produtos Químicos

O processo utilizado para aplicar os produtos químicos de acabamento nos tecidos, foi o processo *pad-dry-cure* (descrito na secção 2.4.1). Na primeira etapa do processo, os tecidos foram submersos nos banhos de impregnação, usando um *foulard* (Figura 3.1). Os banhos de impregnação, com 200 mL de volume, contêm diferentes concentrações de cada um dos produtos químicos de acabamento (Tabela 3.1), um agente de reticulação (10 g/L), uma solução tampão ácida (1 g/L) e água desionizada. Os produtos de acabamento são aplicados juntamente com um agente de reticulação, para que a reação de polimerização seja mais eficaz durante a etapa de cura, proporcionando assim um revestimento mais forte e durável. A solução tampão ácida é adicionada ao banho de impregnação, uma vez que o pH recomendado para o mesmo deve ser preferencialmente em torno de pH 5, o que pode ser alcançado geralmente pela adição de uma pequena quantidade de ácido acético, garantindo assim que qualquer alcalinidade residual no tecido seja neutralizada.

Posteriormente, ao processo de impregnação, os tecidos são submetidos a um processo de secagem a 120°C, seguindo-se um processo de cura a 160°C durante 1 minuto. O processo de secagem foi realizado numa estufa Thermocenter da SalvisLab e o processo de cura foi realizado numa râmola.

O procedimento, anteriormente descrito, aplica-se a todos os produtos químicos com exceção dos Produtos H e I, cujos banhos de impregnação foram preparados usando uma abordagem baseada no trabalho de Roe e Zhang. Os banhos de impregnação contêm 86 ml de etanol (96% V/V), 24 ml de ácido clorídrico 0,01 N, 4 ml de produtos hidrofóbicos de silano (Produto I ou H) e 0,0015 ou 0,0030 g de nanopartículas de sílica. Estes banhos foram preparados com agitação ultrassónica. Posteriormente foram submetidas as amostras têxteis a um processo de secagem a 120°C e a um processo de cura a 160°C durante 1 minuto.



Figura 3.1-Foulard.

### 3.4. Métodos de Caracterização dos Substratos Têxteis

Após a incorporação dos diversos produtos químicos de acabamento nos tecidos de algodão e poliéster, procedeu-se à caracterização dos substratos têxteis.

Existem vários métodos de testes estáticos para avaliar a repelência inicial de um tecido. A maioria destes métodos avalia a interação entre a superfície de um tecido e uma gota de água ou de um outro líquido de menor tensão superficial. Embora estes métodos possam ser úteis para avaliar o desempenho básico de repelência de um tecido, não são representativos, pois não reproduzem as condições de uso para aplicações de vestuário (Davies, 2018). Os testes estáticos realizados foram a medição dos ângulos de contacto e o teste de resistência a hidrocarbonetos, que se encontram detalhados nas secções 3.4.1 e 3.4.2, respetivamente.

#### 3.4.1. Medição do Ângulo de Contacto

A molhabilidade da superfície das amostras têxteis foi avaliada através de medições de ângulos de contacto, realizadas ao ar e à temperatura ambiente. Existem vários métodos para a medição de ângulos de contacto, entre os quais o método da gota estática ou séssil. Este foi o método utilizado neste trabalho, devido à sua simplicidade e rapidez de execução.

Os ensaios das medições dos ângulos de contacto foram efetuados num tensiómetro (modelo CAM 101, fabricado pela KSV Instrumentes). Na Figura 3.2, apresenta-se uma fotografia do equipamento utilizado.

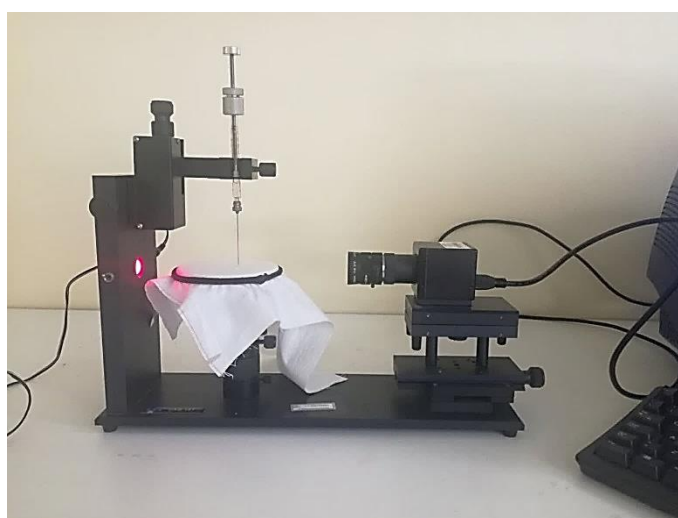


Figura 3.2- Equipamento utilizado para medição dos ângulos de contacto.

No método da gota séssil recorre-se a uma microseringa para a deposição de uma gota de água sobre um determinado substrato têxtil. Posteriormente, é captada uma imagem da gota por uma câmara digital e os ângulos de contacto são medidos com recurso a um programa existente no mesmo equipamento. Este programa faz o ajuste do perfil da gota tendo em conta a equação de Young e traça uma tangente ao perfil da mesma, a partir da qual se determina o ângulo de contacto entre o líquido e o substrato (Ferreira, 2013). Na Figura 3.3 apresenta-se o perfil de uma gota.

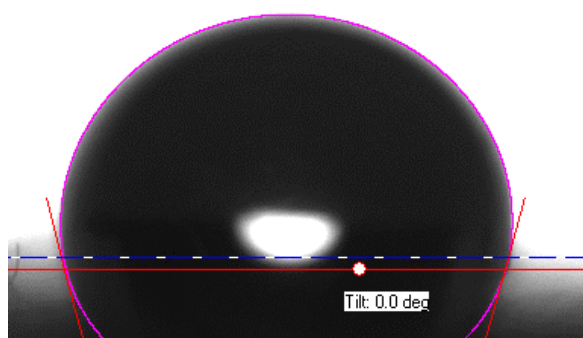


Figura 3.3-Imagem do perfil de uma gota.

### 3.4.2. Repelência ao óleo - Teste de resistência a hidrocarbonetos

O carácter oleofóbico dos tecidos foi avaliado através de um teste de resistência a vários hidrocarbonetos, de acordo com a norma ISO 14419:2010 (Davies, 2018). Conforme o descrito na norma, este teste é usado para avaliar a resistência à absorção de vários hidrocarbonetos por um substrato, variando a tensão superficial aplicada pelo óleo na superfície de um substrato. Para este teste utilizaram-se diferentes óleos com diferentes densidades e tensões superficiais. Estes óleos são numerados de 1 a 8, por ordem decrescente de densidade e de tensão superficial (Osório, 2014).

Na tabela 3.2, apresenta-se uma lista de óleos padrão, as respetivas tensões superficiais, densidades e os correspondentes graus de repelência.

Tabela 3.2- Tabela descritiva das soluções testadas e correspondentes graus de repelência, tensões superficiais (mN/m) e densidades (kg/dm<sup>3</sup>) (adaptado de Davies, 2018).

<b>Solução Testada</b>	<b>Grau de repelência</b>	<b>Tensão Superficial [mN/m a 25°C]</b>	<b>Densidade [kg/dm<sup>3</sup>]</b>
Óleo mineral branco	1	31.5	0.84-0.87
65:35 Óleo mineral branco: n- Hexadecano	2	29.6	0.82
n-Hexadecano	3	27.3	0.77
n-Tetradecano	4	26.4	0.76
n-Dodecano	5	24.7	0.75
n-Decano	6	23.5	0.73
n-Octano	7	21.4	0.70
n-Heptano	8	19.8	0.69

O teste de repelência a óleos inicia-se com a solução com menor grau de repelência atribuído, colocando-se uma gota na superfície do substrato a avaliar. Esta gota deve-se manter à superfície do substrato durante 30 segundos. Se, ao fim de 30 segundos, a gota ainda se mantiver na superfície da amostra e não se observar resíduos de óleo na superfície, testa-se a solução seguinte. Este processo repete-se até a superfície do substrato absorver a gota de óleo testada em menos de 30 segundos. O grau de repelência do óleo no tecido é assim a solução de teste de maior número que não molha a superfície, sendo o grau oito, o mais alto possível. No caso da primeira solução testada ser absorvida pela superfície da amostra, considera-se como zero o valor de repelência a óleo (Osório, 2014).

Como referido anteriormente, os métodos estáticos apesar de serem úteis para avaliar o desempenho básico de repelência de um tecido, não são representativos, das condições de uso de vestuário repelente e, portanto, uma indicação verdadeira de desempenho não pode ser obtida a partir do uso de métodos estáticos isoladamente (Davies, 2018). Tendo em conta isto procedeu-se à realização de um teste dinâmico, o teste de spray, que se encontra detalhado na secção 3.4.3.

### **3.4.3. Teste de spray**

Este teste tem como objetivo avaliar o carácter hidrofóbico dos tecidos, determinando a capacidade de uma amostra de tecido se molhar quando exposta a água, numa situação similar à chuva. O princípio deste teste consiste em submeter uma amostra de tecido, centrada e montada

entre dois aros e colocada num suporte com um ângulo de 45°, por baixo de um funil, a partir do qual 250mL de água irão cair na superfície da amostra de modo contínuo, durante 25 - 30 segundos. Para a realização deste teste, seguiram-se as especificações exigidas na norma ISO 4920:2012 relativamente à montagem do aparelho de medição. Na Figura 3.4 apresenta-se uma descrição do aparelho de medição de acordo com a norma ISO 4920:2012. Após a realização do teste, retira-se a amostra do suporte e compara-se com a escala fotográfica definida pela norma, reproduzida na Figura 3.5 (Osório, 2014).

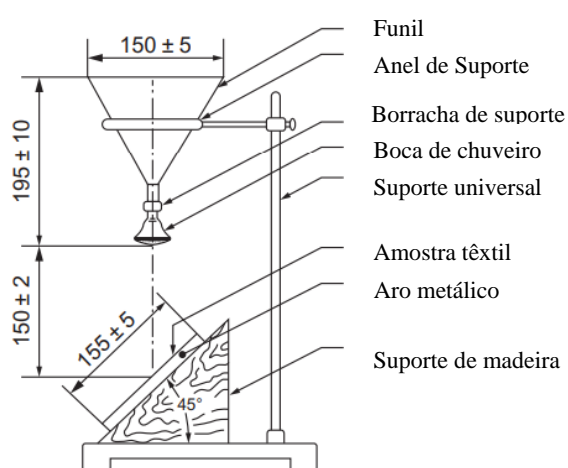


Figura 3.5- Esquema representativo do aparelho de medição do teste de spray (adaptado de Davies, 2018).

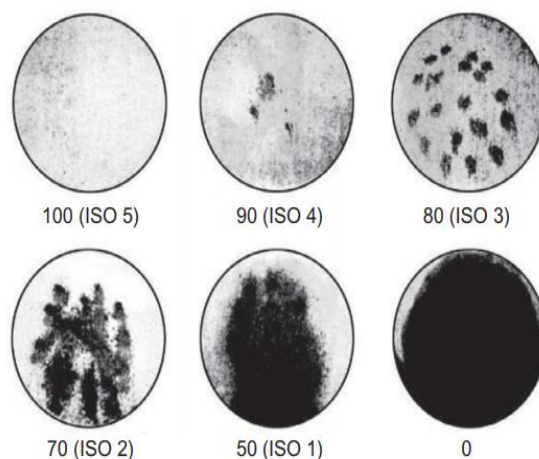


Figura 3.4- Escala fotográfica de classificação do teste de spray (Davies, 2018).

Observando a amostra após o teste de spray e comparando com a Figura 3.5, podemos definir o grau de resistência à água, sendo o mesmo descrito na Tabela 3.3 (Osório, 2014).

Tabela 3.3-Tabela descritiva dos resultados obtidos pelo teste de spray de acordo com a norma ISO 4920:2012 (Osório,2014).

<b>Classificação do teste de spray</b>	<b>Descrição</b>
ISO 5 (100)	Superfície superior completamente seca
ISO 4 (90)	Superfície superior com ligeiros salpicos aleatórios
ISO 3 (80)	Superfície superior molhada nos pontos centrais de spray
ISO 2 (70)	Superfície superior e inferior parcialmente molhadas
ISO 1 (50)	Superfície superior e inferior completamente molhadas

Existem vários parâmetros que podem influenciar a durabilidade de um acabamento repelente à água e ao óleo num tecido. O efeito da lavagem e da abrasão devido ao uso continuado são talvez os fatores mais importantes para o consumidor (Davies, 2018). Tendo em conta isto, procedeu-se à realização de dois testes para avaliar a durabilidade dos acabamentos repelentes, o teste de solidez do acabamento à lavagem e o teste de Abrasão Martindale, descritos nas secções 3.4.4 e 3.4.5, respetivamente.

#### **3.4.4. Teste de solidez do acabamento à lavagem**

Para avaliar a solidez à lavagem dos acabamentos, procedeu-se à lavagem dos substratos têxteis numa máquina de lavar comercial. A lavagem é realizada em cinco ciclos, em que cada ciclo tem a duração de, aproximadamente, 1 hora e é realizado à temperatura de 40°C. Após a lavagem, os substratos têxteis são colocados numa estufa a 120°C até secarem. Posteriormente, a secos e arrefecidos, repetem-se os restantes testes de caracterização dos substratos (teste de spray, teste de resistência a hidrocarbonetos e medição dos ângulos de contacto) e comparam-se os resultados obtidos com os resultados dos substratos que não foram sujeitos a lavagens, de modo a avaliar se os resultados continuam a ser satisfatórios.

#### **3.4.5. Teste de Abrasão Martindale**

A abrasão pode ocorrer em vários pontos de uma peça de roupa simplesmente através do desgaste diário, como por exemplo, a fricção com uma mochila, o que pode contribuir para a redução do desempenho dos acabamentos repelentes. A norma ISO 12947 (1-4):1998 descreve um método de Martindale para testar a resistência à abrasão de um tecido. Foram realizados testes de abrasão Martindale em amostras circulares com um diâmetro de 38 mm. As amostras foram montadas num suporte de amostra e esfregadas contra um tecido de lã padrão durante 5000 ciclos a uma carga de 12 kPa (Davies, 2018). Na Figura 3.6, apresenta-se o equipamento utilizado na realização do Teste de Abrasão Martindale.



*Figura 3.6- Equipamento utilizado na realização do Teste de Abrasão Martindale.*



## **4. Resultados e Discussão**

Durante este trabalho foram testados vários produtos químicos, anteriormente referidos na secção 3.2. No presente capítulo apresentam-se e são discutidos os resultados obtidos nos testes de caracterização efetuados nos substratos de algodão e de poliéster, após a incorporação dos mesmos produtos.

### **4.1. Substratos têxteis não acabados**

Inicialmente, avaliou-se a molhabilidade do tecido de algodão, após o mesmo ter sido sujeito ao processo de branqueio, e do tecido de poliéster, através da realização de testes de spray. Os tecidos de algodão e de poliéster não acabados, ficaram completamente molhados pela água, sendo que o movimento da mesma se dá por ação capilar através das fibras no interior da estrutura dos tecidos, ocorrendo assim penetração da água através dos mesmos. Era de esperar que o tecido de algodão fosse mais hidrofílico do que o tecido de poliéster, uma vez que, as fibras de algodão são um material naturalmente hidrofílico, devido à estrutura da cadeia celulósica. Por sua vez, as fibras de poliéster são um material não polar e por isso não apresentam afinidade pela água. No entanto, observou-se, com a realização dos testes de spray, que ambos os tecidos, antes de serem sujeitos aos acabamentos químicos, são hidrofílicos, uma vez que as gotas de água apresentaram um espalhamento quase instantâneo, sendo completamente absorvidas pelos tecidos.

### **4.2. Propriedades funcionais dos acabamentos com os Produtos C6 e C8**

Após a incorporação dos Produtos C6 e C8, nos substratos de algodão e de poliéster, procedeu-se à avaliação das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas dos acabamentos, nomeadamente através da realização de testes de spray, medição de ângulos de contacto e testes de resistência a hidrocarbonetos, como referido na secção 3.4. De modo a avaliar a durabilidade dos acabamentos, foi testada a solidez à lavagem dos mesmos. Após as lavagens, foram realizados novamente os testes de spray, a medição dos ângulos de contacto e os testes de resistência a hidrocarbonetos, de modo a avaliar se os resultados continuam a ser satisfatórios.

A Figura 4.1 apresenta os resultados dos testes de spray, obtidos de acordo com a escala fotográfica definida pela norma ISO 4920:2012 (Figura 3.5), para os acabamentos com os produtos C6 e C8, nos substratos de algodão (CO) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem. A Figura 4.2 apresenta os resultados dos testes de resistência a hidrocarbonetos, para os

acabamentos com os produtos C6 e C8, nos substratos de algodão (CO) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem.

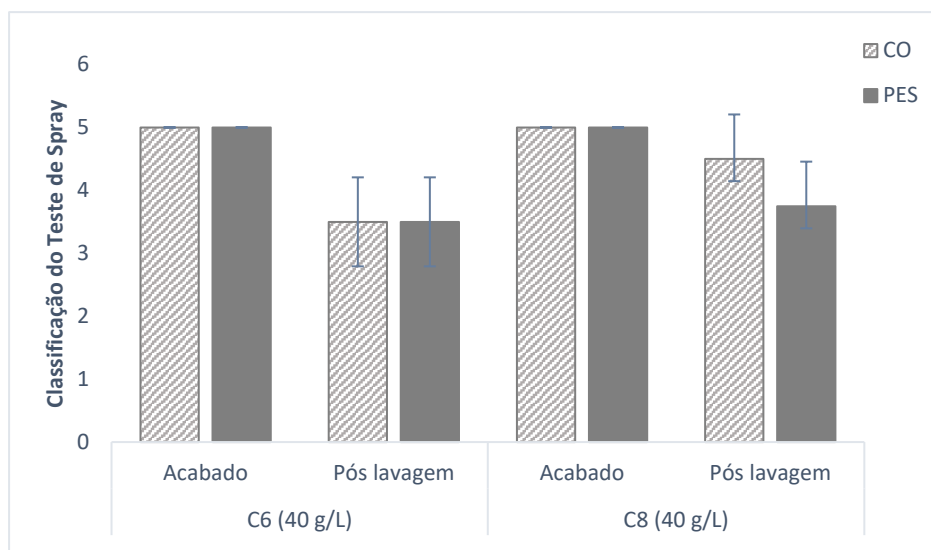


Figura 4.1- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray obtidos para os acabamentos com os produtos C6 e C8, a uma concentração de 40 g/L, nos substratos de algodão (CO) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem. As barras de erro demonstram o desvio padrão de duas repetições.

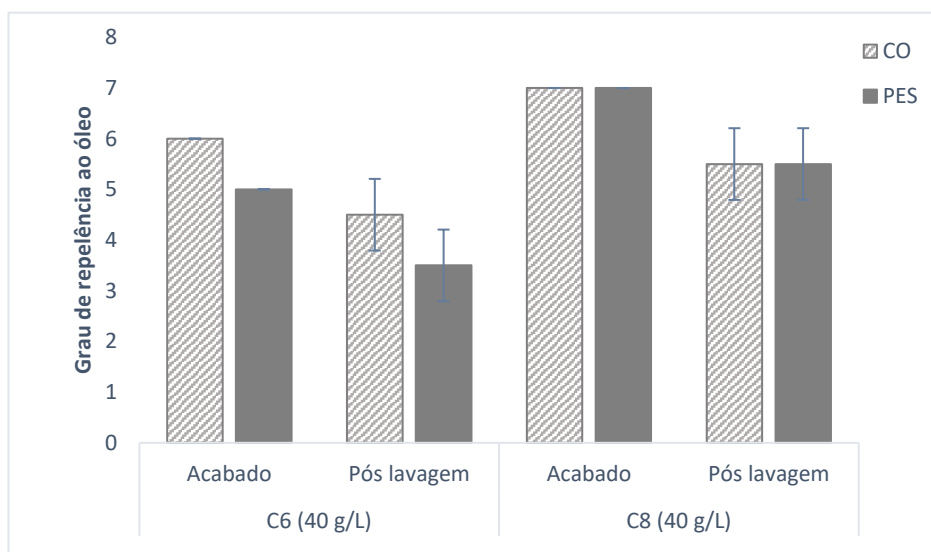


Figura 4.2- Representação gráfica dos resultados dos testes de resistência a hidrocarbonetos (grau de repelência ao óleo), para os acabamentos com os produtos C6 e C8, a uma concentração de 40 g/L, nos substratos de algodão (CO) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem. As barras de erro demonstram o desvio padrão de duas repetições.

Por observação da Figura 4.1, verifica-se que tanto os substratos de algodão como os de poliéster, acabados com os produtos C6 e C8, apresentam um ótimo resultado, uma vez que se obteve um grau de ISO 5, as gotas de água deslizaram facilmente sobre a superfície dos substratos, deixando os mesmos completamente secos. O tecido de algodão acabado com o produto C8, apresentou o melhor resultado, verificando-se um grau de ISO 4,5, após a lavagem.

Após a lavagem, verifica-se um decréscimo ligeiramente mais acentuado do desempenho com o produto C6, tanto nos substratos de algodão como de poliéster. Na realização dos testes de spray após as lavagens observou-se que as superfícies ficam com ligeiros salpicos aleatórios ou ligeiramente molhadas nos pontos centrais do spray, no entanto ainda mantêm boas propriedades de repelência à água.

Por observação da Figura 4.2, verifica-se mais uma vez, que os substratos acabados com o produto C8, apresentam o melhor resultado, uma vez que se obteve um grau de repelência de 7, tanto em poliéster como em algodão. Após a lavagem, verifica-se novamente, um decréscimo mais acentuado do desempenho com o produto C6, tanto nos substratos de algodão como de poliéster. A realização de lavagens não remove os fluorocarbonos da superfície têxtil, uma vez que após a realização das mesmas, os substratos de algodão e de poliéster, continuam a demonstrar boas propriedades de repelência ao óleo e à água. O procedimento de lavagem resulta num desordenamento das cadeias fluoradas, o que diminui significativamente as propriedades de repelência.

Como referido anteriormente, tanto nos testes de spray como nos testes de resistência aos hidrocarbonetos, os acabamentos com o produto C8 apresentaram resultados mais satisfatórios, uma vez que ocorreu um decréscimo menos acentuado das propriedades de repelência à água e ao óleo, após as lavagens. Os fluorocarbonos com cadeias laterais alquilo perfluoradas com um comprimento inferior a oito carbonos exibem uma certa orientação das cadeias, no entanto a estrutura não é cristalina. É necessário um comprimento mínimo de oito carbonos, para se obter cadeias altamente ordenadas e cristalinas que são obviamente necessárias para excelentes propriedades de repelência à água e ao óleo. A tensão superficial crítica também diminui com o aumento do comprimento da cadeia. Tendo em conta isto era de esperar um melhor desempenho do produto C8 em comparação com o C6, o que se verificou.

Procedeu-se ainda à medição dos ângulos de contacto das amostras, sendo esta realizada em função do tempo após a deposição da gota de água nos substratos têxteis. Cada medição foi realizada três vezes e as barras de erro demonstram o desvio padrão das três repetições. As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os resultados das medições de ângulos de contacto nos tecidos de algodão e poliéster, acabados e após lavagem, para os acabamentos com os produtos C6 e C8, respetivamente.

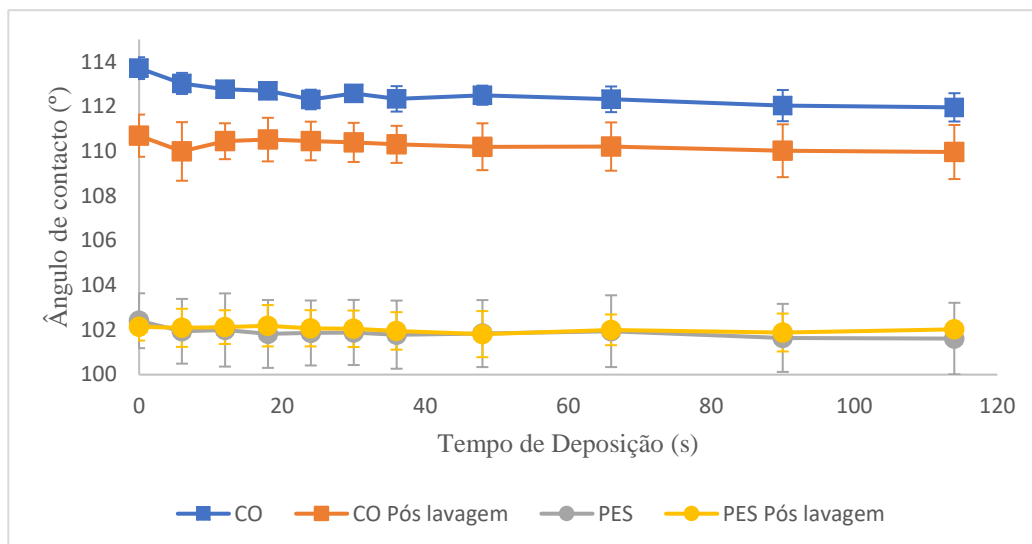


Figura 4.3- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto C6 (40 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

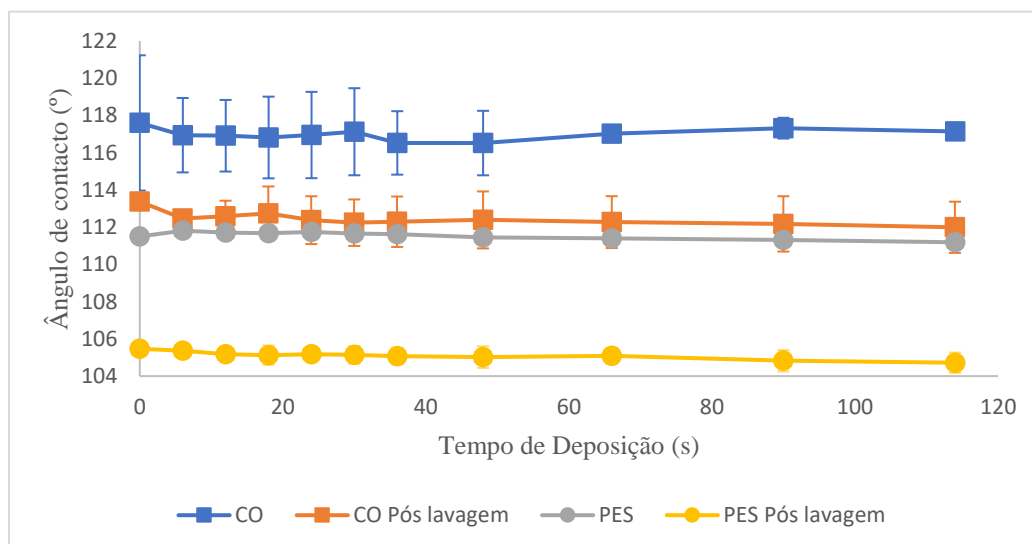


Figura 4.4- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto C8 (40 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

Através das Figuras 4.3 e 4.4, pode-se observar que os ângulos de contacto dos tecidos de algodão e de poliéster, de uma forma geral diminuíram após a lavagem, no entanto a hidrofobicidade ainda foi mantida, ou seja, apresentam um ângulo de contacto superior a 90°. Os substratos de algodão, de uma forma geral, apresentam ângulos de contacto superiores aos substratos de poliéster e isto deve-se ao facto de o tecido de poliéster usado, ser de baixa gramagem e por isso apresentar uma superfície bastante irregular. Os acabamentos com o produto C8 exibem ângulos de contacto superiores aos acabamentos com o produto C6, tanto em poliéster como em algodão.

### 4.3. Propriedades funcionais dos acabamentos com os Produtos não fluorados

Posteriormente, testaram-se os diversos produtos não fluorados e realizaram-se os testes de caracterização, comparando-se de seguida os resultados obtidos com os dos produtos C6 e C8.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os resultados dos testes de spray, obtidos de acordo com a escala fotográfica definida pela norma ISO 4920:2012 (Figura 3.5), para os acabamentos com os vários produtos não fluorados (Produto A, B, C, D, E, F e G), a uma concentração de 40 e 80 g/L, nos substratos de algodão e de poliéster, respetivamente, acabados e após lavagem.

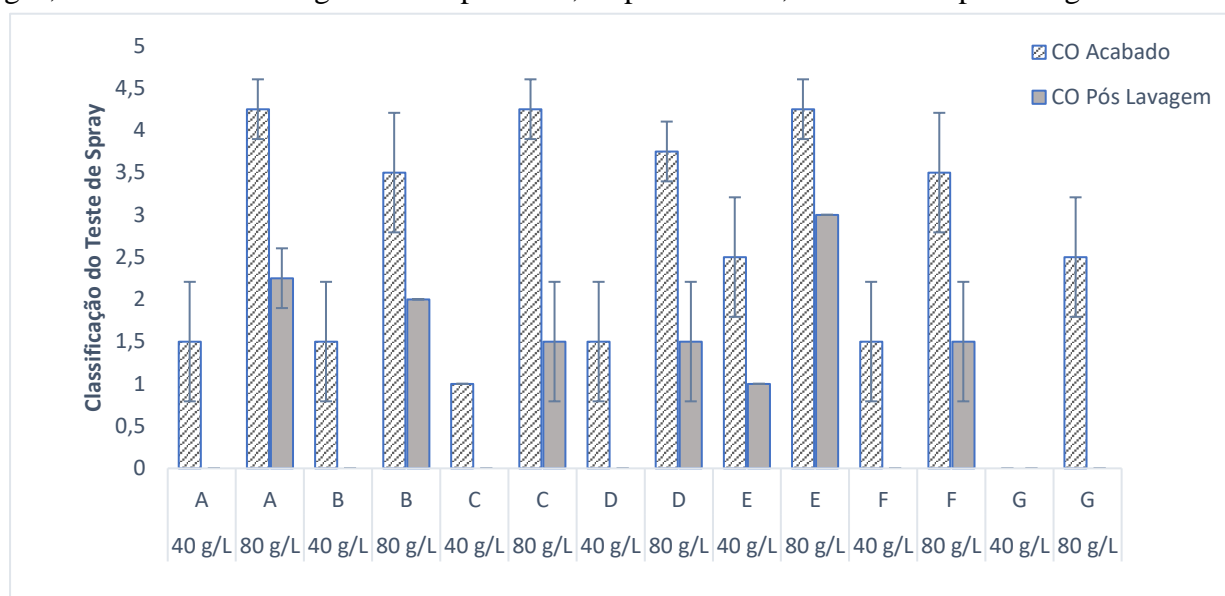


Figura 4.5- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray obtidos para os acabamentos com os produtos A,B,C,D,E,F e G, a concentração de 40 e 80 g/L, nos substratos de algodão acabados (CO Acabado) e após lavagem (CO Pós lavagem). As barras de erro demonstram o desvio padrão de duas repetições.

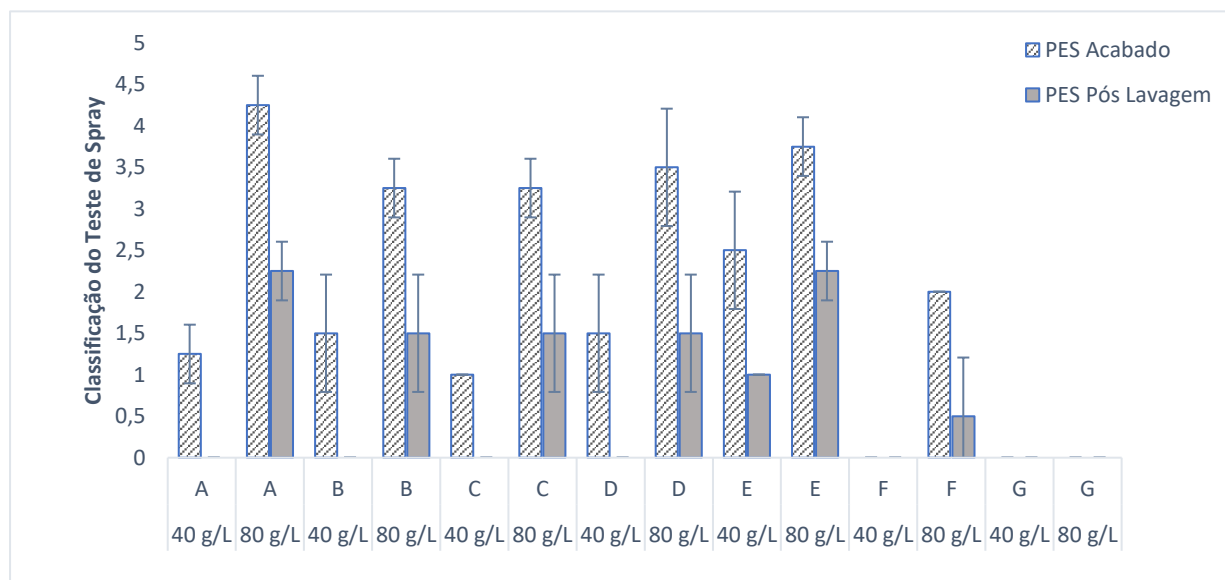


Figura 4.6- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray obtidos para os acabamentos com os produtos A,B,C,D,E,F e G, a uma concentração de 40 e 80 g/L, nos substratos de poliéster acabados (PES Acabado) e após lavagem (PES Pós lavagem). As barras de erro demonstram o desvio padrão de duas repetições.

Inicialmente, testaram-se os produtos não fluorados (produtos A, B, C, D, E, F e G) à mesma concentração a que se testaram os produtos C6 e C8, 40 g/L, de modo a comparar a eficácia dos produtos não fluorados com os produtos C6 e C8, à mesma concentração. Por observação da Figura 4.5 e da Figura 4.6, verifica-se que todos os acabamentos com os produtos testados a uma concentração de 40 g/L, com exceção do Produto E, apresentam um grau de zero, após as lavagens, o que significa que os acabamentos não apresentam solidez à lavagem, perdendo assim todas as propriedades de repelência à água. Posteriormente, testaram-se os mesmos produtos a uma concentração de 80 g/L. De uma forma geral, os acabamentos com os produtos não fluorados, a uma concentração de 80 g/L, apresentaram um bom grau de resistência ao molhamento da superfície, tanto em algodão como em poliéster. Com exceção do produto G que não conferiu qualquer repelência à água em poliéster e não apresenta solidez à lavagem em algodão. Este produto foi ainda testado a uma concentração de 140 g/L, no entanto os resultados não melhoraram. Após a lavagem, em todas as amostras têxteis, observa-se uma diminuição considerável no grau de repelência à água. A lavagem, de uma forma geral, reduz a hidrofobicidade das superfícies do tecido acabado, uma vez que este procedimento introduz impurezas, como surfactantes e humidades residuais.

Os resultados ligeiramente mais satisfatórios nos substratos de algodão podem ser justificados pelo facto de se ter obtido uma taxa de absorção no tecido de algodão de 79%, superior à taxa de absorção do tecido de poliéster que foi de 63%, o que significa que a quantidade de produtos químicos absorvidos pelo tecido de algodão foi superior à quantidade absorvida pelo poliéster.

Comparativamente, aos resultados dos testes de spray dos produtos C6 e C8, verifica-se que os produtos C6 e C8, são mais eficazes, uma vez que a uma concentração de 40 g/L, conferem um ótimo grau de repelência à água, o que não se verifica com os produtos não fluorados. A uma concentração de 80 g/L, os acabamentos com os produtos A, B, C, D e E, apresentam todos um bom grau de repelência à água, superior a ISO 3, em algodão e em poliéster. No entanto exibem uma menor solidez à lavagem, comparativamente aos produtos fluorados.

Procedeu-se à realização do teste de resistência a hidrocarbonetos nos substratos têxteis acabados com os Produtos A, B, C, D, E, F e G, a uma concentração de 80 g/L. Os tecidos de algodão e de poliéster não demonstraram repelência ao óleo, uma vez que ao colocar uma gota da primeira solução testada (óleo mineral branco), esta foi instantaneamente absorvida pela superfície dos tecidos. O óleo mineral branco apresenta uma tensão superficial de 35 mN/m, o

que significa que nenhum destes produtos têm o potencial de reduzir a energia de superfície para valores inferiores a 35 mN/m. Os tecidos acabados com os produtos não fluorados são claramente inferiores nesta propriedade face aos tecidos acabados com os Produtos C6 e C8 que demonstraram uma boa resistência ao óleo.

A espectroscopia de infravermelho foi usada para determinar, com base nos picos característicos de determinados grupos funcionais, quais os principais componentes presentes nos diversos produtos e para confirmar a presença dos grupos funcionais que conferem as propriedades hidrofóbicas aos revestimentos. Através das fichas de segurança dos produtos, obteve-se a informação que o Produto A é uma mistura sinérgica de compostos gordos, parafinas e agentes de reticulação e que o Produto C consiste num derivado de ácido gordo modificado com melamina contendo cera de parafina. Os produtos A e C são, portanto, produtos à base de hidrocarbonetos, tendo-se verificado os grupos funcionais C-H (alcano), C=O (cetona, aldeído, éster) e O-H (água). Da análise dos resultados obtidos, observou-se que os produtos B e D, apresentam um perfil espectroscópico semelhante aos produtos A e C. Os acabamentos repelentes à base de hidrocarbonetos apresentam uma tensão superficial crítica aproximadamente de 30 mN/m, e devido a isso, estes produtos não têm o potencial de reduzir a energia de superfície para valores entre 20-30 mN/m, que corresponde à gama de tensões superficiais de grande parte dos óleos. Os produtos E e F, apresentam o mesmo perfil espectroscópico, típico de silicones, como é o caso do polisiloxano. Uma vez que os silicones não conseguem reduzir a energia livre de superfície para valores abaixo de 20-30 mN/m, era de esperar que os acabamentos com estes produtos não demonstrassem repelência ao óleo. Relativamente ao produto G, segundo a ficha técnica este produto é um polisiloxano, no entanto, o produto G não apresenta o perfil que seria de esperar para uma amostra contendo polisiloxano. Este trabalho permitiu assim concluir que conhecendo a energia livre superficial de um sólido, a partir da identificação dos grupos funcionais é possível prever o comportamento de um líquido sobre o mesmo.

Procedeu-se ainda à medição dos ângulos de contacto das amostras, sendo esta realizada em função do tempo após a deposição da gota de água nos substratos têxteis. Cada medição foi realizada três vezes e as barras de erro demonstram o desvio padrão das três repetições. No caso dos materiais têxteis, o grau de hidrofobicidade é frequentemente determinado medindo apenas o ângulo de contacto da água estático, uma vez que é difícil medir a histerese do ângulo de contacto num tecido têxtil devido ao elevado nível de rugosidade inerente às estruturas têxteis. As Figuras 4.7 a 4.13 apresentam os resultados das medições de ângulos de contacto nos tecidos

de algodão e poliéster, acabados e após lavagem, para os acabamentos com os produtos A, B, C, D, E, F e G, a uma concentração de 80 g/L.

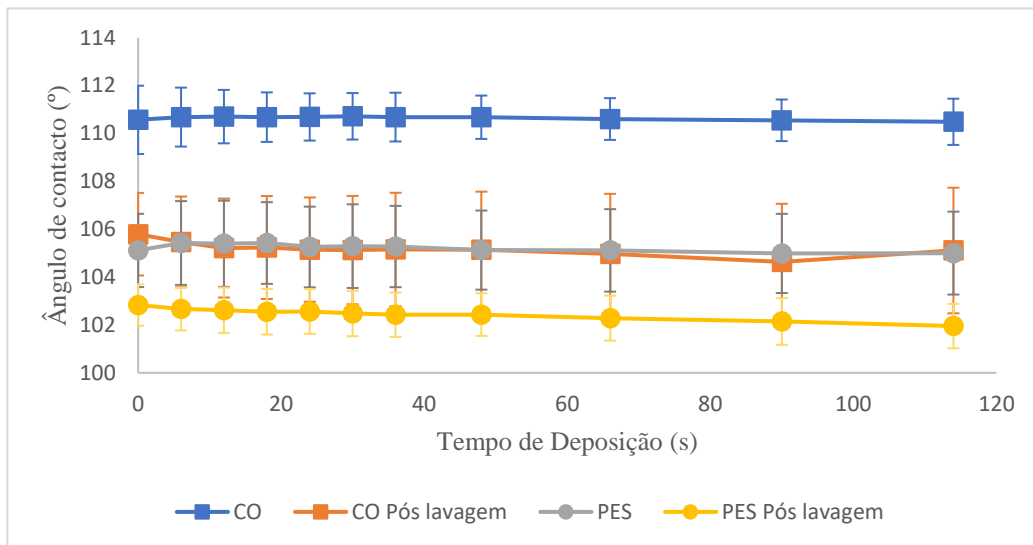


Figura 4.7- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto A (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

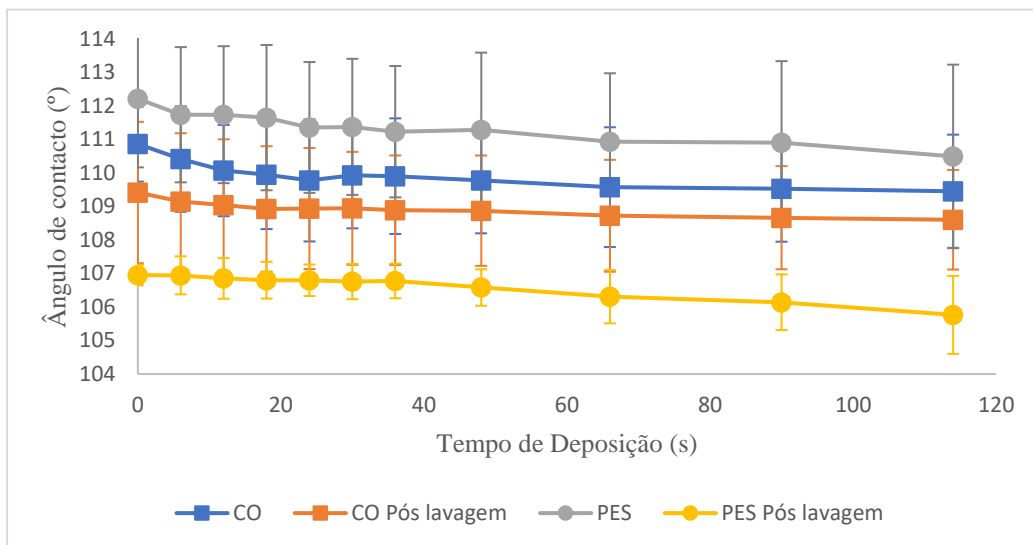


Figura 4.8- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto B (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

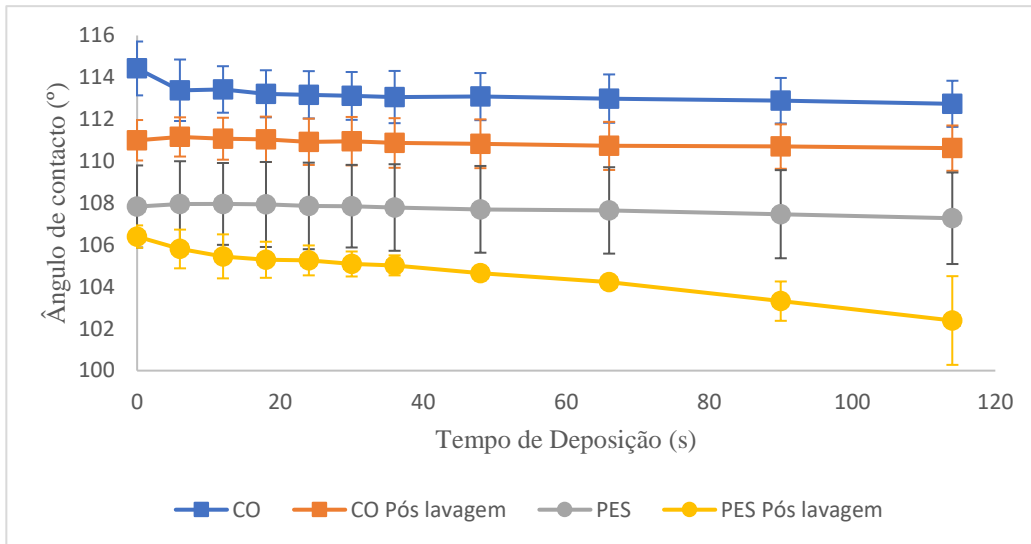


Figura 4.9- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto C (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

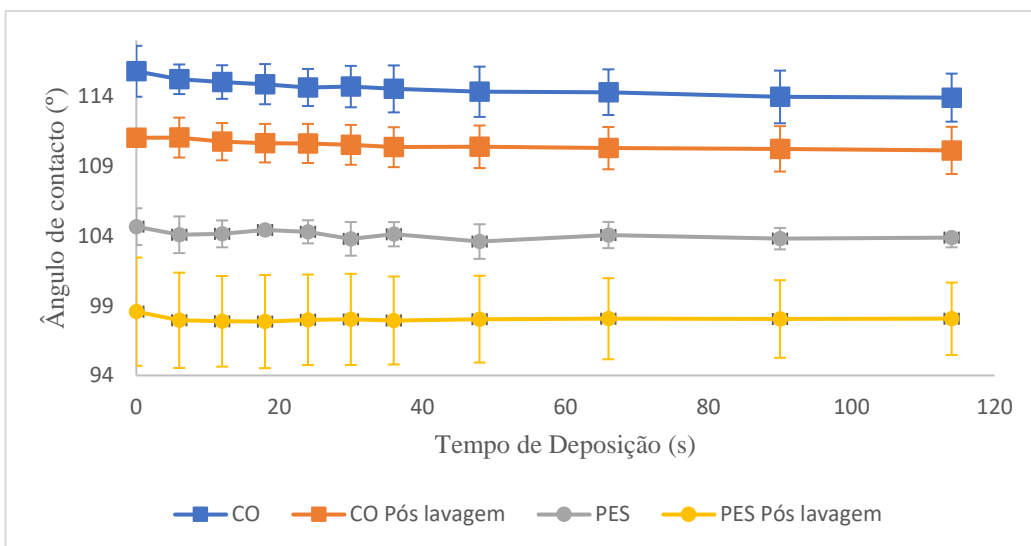


Figura 4.10- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto D (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

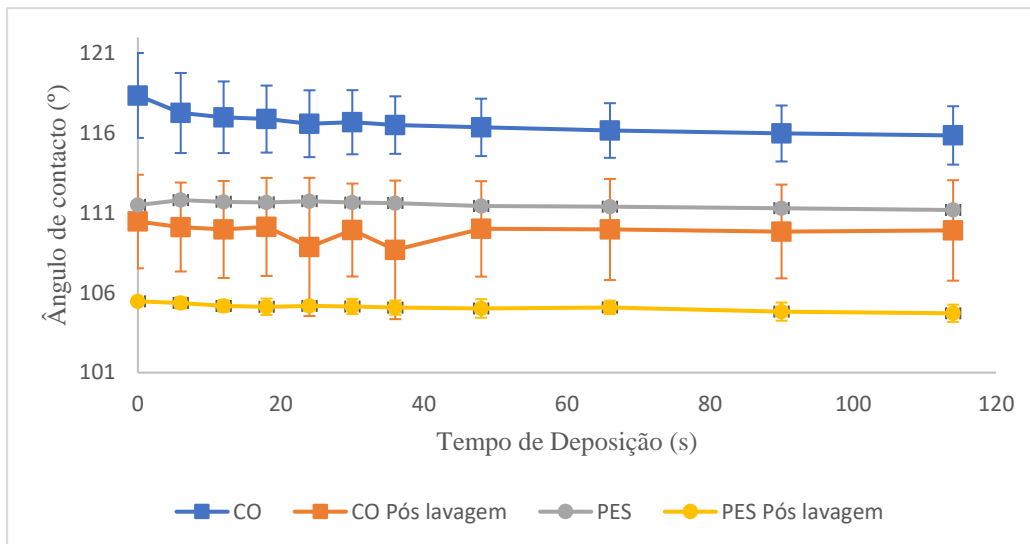


Figura 4.11- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto E (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

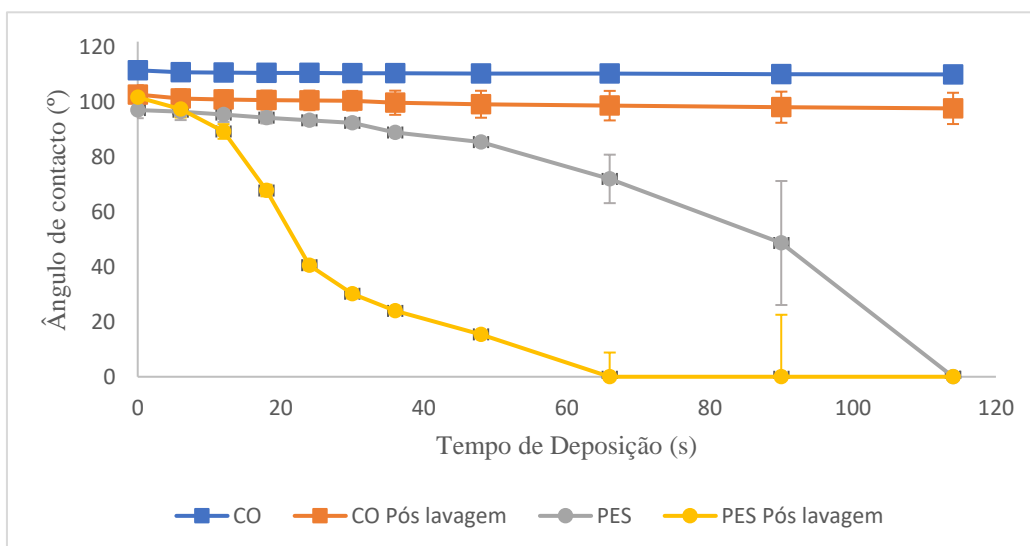


Figura 4.12- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto F (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

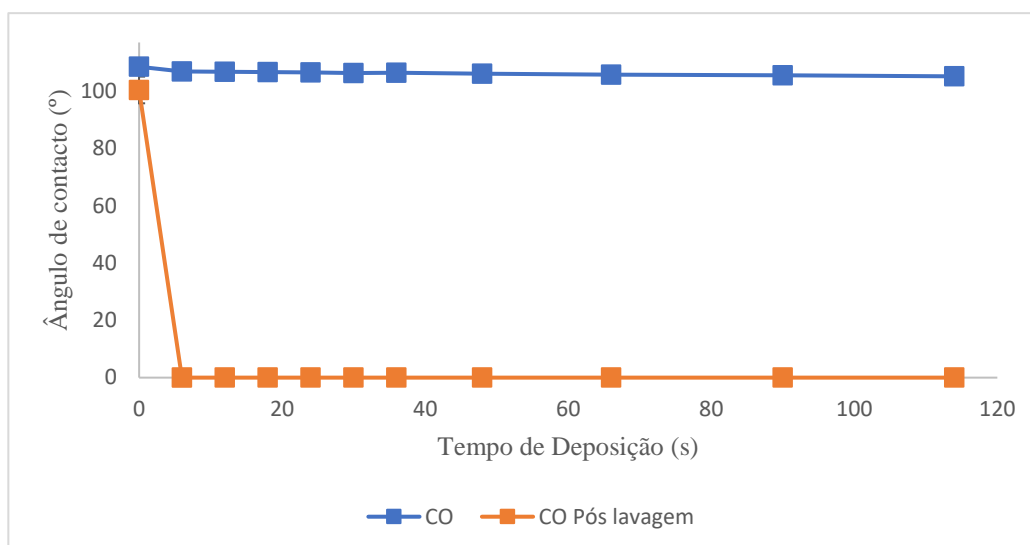


Figura 4.13- Representação gráfica da medição dos ângulos de contacto (°) em função do tempo de deposição (s) para o produto G (80 g/L), em algodão acabado (CO) e após a lavagem (CO Pós lavagem) e, em poliéster acabado (PES) e após a lavagem (PES Pós lavagem).

As figuras evidenciam um erro associado às medições efetuadas, que é justificado pela complexidade introduzida pela natureza da composição das fibras e pela construção real do material têxtil que geraram dificuldades na tentativa da medição dos ângulos de contacto. A porção de amostra na qual é realizada a medição poderá não ser representativa da amostra têxtil e por consequência, há um erro associado às medições. Para minimizar este erro seria necessário efetuar um número elevado de medições em diferentes pontos de cada amostra.

A medição dos ângulos de contacto é também influenciada por vários fatores, incluindo, o volume da gota líquida e a altura a partir da qual a gota de líquido é depositada nos substratos têxteis. Tendo em conta, que o volume da gota líquida e a altura a partir da qual a mesma é depositada são controlados manualmente, poderá ter ocorrido oscilações destes fatores ao longo da realização dos ensaios, e assim afetado a reprodutibilidade dos mesmos. Outros fatores que poderão ter influenciado o erro associado às medições são a inconsistência na iluminação, no foco e na determinação da linha de base na superfície de contacto. O desvio na medição é impulsionado também pelo facto de um substrato têxtil ser uma superfície bastante irregular e, portanto, a determinação da linha de base na superfície de contacto capturando a imagem no momento em que o líquido entra em contato com o substrato, é um método que pode gerar uma elevada imprecisão. O facto do programa existente no equipamento, fazer o ajuste do perfil da gota, tendo em conta a equação de Young, poderá introduzir bastantes erros, uma vez que o modelo de Young aplica-se a superfícies sólidas ideais, isto é, perfeitamente lisas, sem qualquer grau de rugosidade, e quimicamente homogéneas. No entanto, as superfícies têxteis apresentam

uma rugosidade inerente resultante da curvatura das fibras e por isso o modelo de Young poderá não ser o mais adequado para a medição de ângulos de contacto em superfícies têxteis.

De uma forma geral, pode-se verificar pela observação das Figuras 4.7 a 4.11 que, embora os ângulos de contacto dos tecidos de algodão e de poliéster, de uma forma geral tenham diminuindo após a lavagem, a hidrofobicidade ainda foi mantida, ou seja, apresentam um ângulo de contacto superior a 90°. Relativamente ao produto G, no substrato de poliéster, não foi possível medir o ângulo de contacto, uma vez que a gota de água pousada teve um espalhamento instantâneo e pode-se concluir que o substrato de algodão não apresenta solidez à lavagem, uma vez que a gota de água foi absorvida pelo tecido aos 6 segundos. Pela observação da Figura 4.12, também se verifica que no substrato de poliéster acabado com o Produto F, o ângulo de contacto vai diminuindo até zero, sendo que as gotas se espalham ao fim de 114 segundos no tecido de poliéster acabado e ao fim de 66 segundos, no tecido de poliéster lavado. Os substratos de algodão, de uma forma geral, apresentam ângulos de contacto superiores aos substratos de poliéster e isto deve-se ao facto de o tecido de poliéster usado, ser de baixa gramagem e por isso apresentar uma superfície bastante irregular.

#### **4.4. Efeito da Abrasão**

Além do efeito da lavagem, como referido anteriormente, avaliou-se o efeito da abrasão nos substratos de algodão e de poliéster acabados com os produtos fluorados e não fluorados. Uma vez que não foi possível a realização de testes de spray e a medição de ângulos de contacto, dada a reduzida dimensão das amostras circulares (38 mm) (Figura 4.14) que foram sujeitas aos testes de abrasão, procedeu-se à avaliação das propriedades hidrofóbicas através da deposição de várias gotas de água na superfície das amostras e observou-se o comportamento das mesmas. Verificou-se que a abrasão diminuiu consideravelmente as propriedades hidrofóbicas dos acabamentos com os produtos fluorados e não fluorados, uma vez que as gotas demonstraram bastante aderência aos tecidos, deixando os mesmos manchados. Procedeu-se ainda à realização do teste de resistência a hidrocarbonetos nos acabamentos com os produtos fluorados depois se sujeitos ao teste de abrasão Martindale e verificou-se que com a primeira solução de óleo testada, os tecidos acabados com os produtos C6 e C8 ficaram bastante manchados, ou seja, apresentam um grau de repelência ao óleo de zero. Como este método de abrasão se destina a degradar o próprio tecido, pode não ser considerado o mais adequado para testar a durabilidade de acabamentos repelentes,

pois é difícil determinar se a perda de repelência foi causada pela remoção ou dano do acabamento isoladamente ou por danos ao próprio tecido.

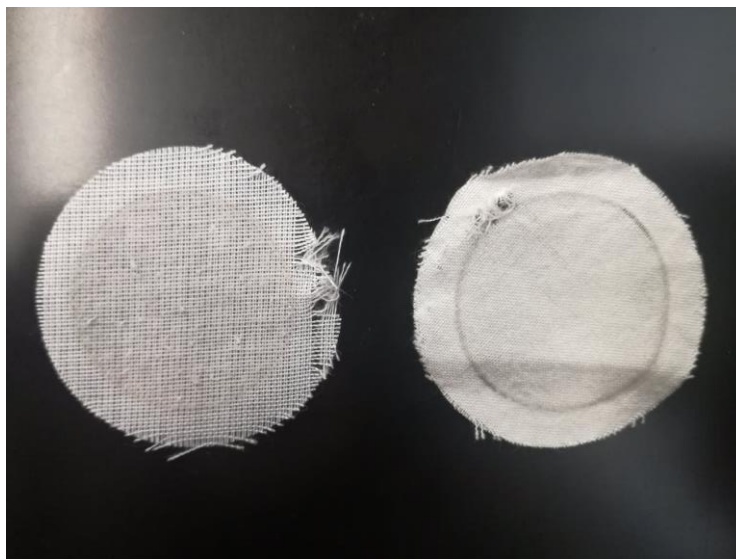


Figura 4.14- Amostra de poliéster (esquerda) e de algodão (direita) sujeitas ao teste abrasão Martindale.

#### 4.5. Aplicação de nanopartículas

Atualmente, uma das principais oposições à propagação comercial de produtos não fluorados é a baixa durabilidade das superfícies hidrofóbicas resultantes. Como se verificou anteriormente, os acabamentos com produtos não fluorados exibem uma menor solidez à lavagem relativamente aos acabamentos com os produtos fluorados. Com o objetivo de melhorar este problema, procedeu-se à criação de superfícies hidrofóbicas, introduzindo nanopartículas de sílica na mistura de produtos hidrofóbicos de silano, seguindo uma abordagem baseada no trabalho de Roe e Zhang. As nanopartículas de sílica na superfície do tecido podem aumentar a rugosidade da superfície e, portanto, melhorar a durabilidade do acabamento à lavagem e à abrasão. As nanopartículas de sílica contêm também grandes quantidades de grupos hidroxila na superfície que são covalentemente ligados à superfície do tecido por silanos através de grupos  $-O-Si-O-$  ou  $-CH_2-O-Si-O-$ .

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam os resultados dos testes de spray, obtidos de acordo com a escala fotográfica definida pela norma ISO 4920:2012 (Figura 3.5), para os acabamentos com os produtos H e I com 0,0015 g e 0,0030 g de nanopartículas de sílica, respetivamente, nos substratos de algodão e de poliéster, acabados e após lavagem.

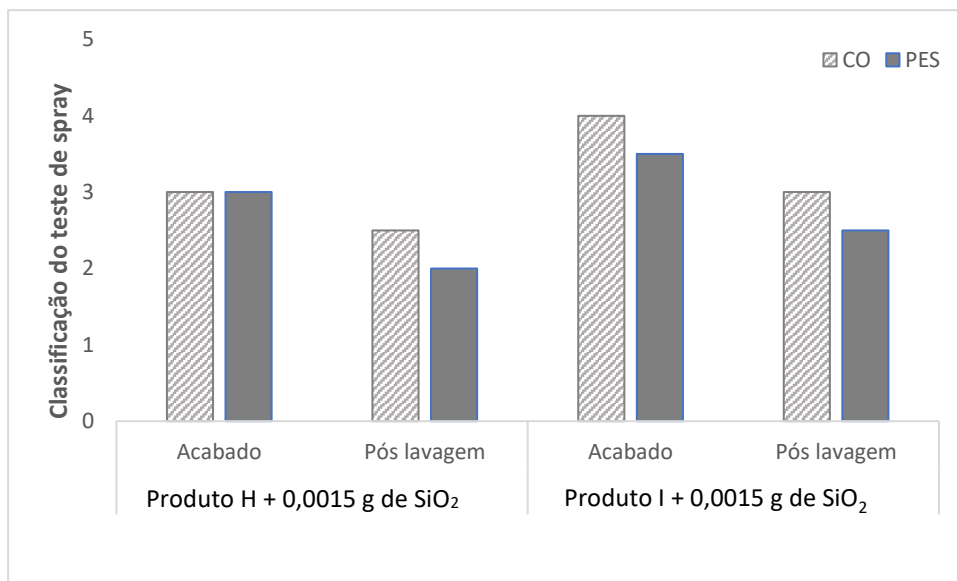


Figura 4.15-- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray, obtidos de acordo com a escala fotográfica definida pela norma ISO 4920:2012, para os acabamentos com os produtos H e I com 0,0015 g de nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>), nos substratos de algodão (CO) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem.

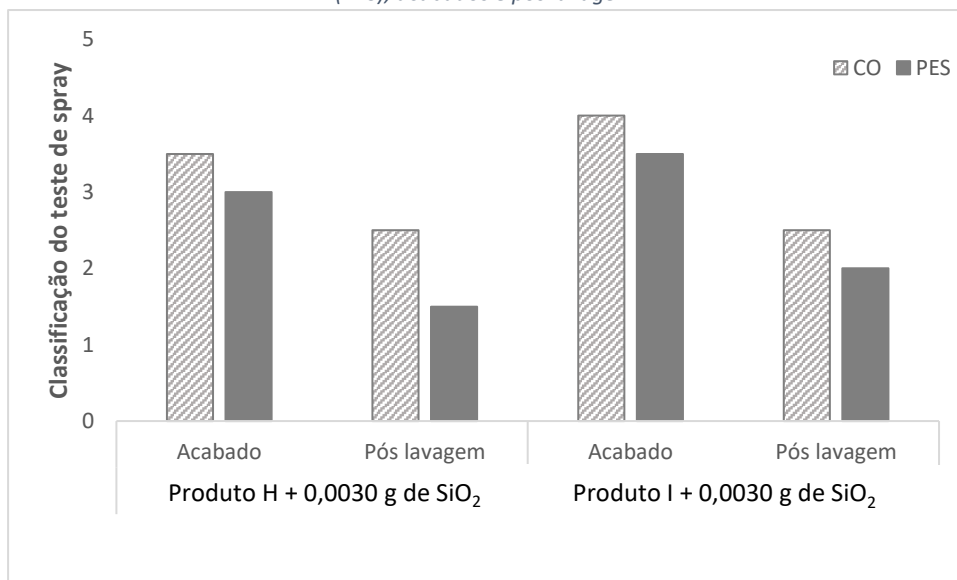


Figura 4.16- Representação gráfica dos resultados dos testes de spray, obtidos de acordo com a escala fotográfica definida pela norma ISO 4920:2012, para os acabamentos com os produtos H e I com 0,0030 g de nanopartículas de sílica (SiO<sub>2</sub>), nos substratos de algodão (CO) e de poliéster (PES), acabados e pós lavagem.

Pela observação das Figuras 4.15 e 4.16, verifica-se que se obteve melhores resultados com os acabamentos com o Produto I face ao Produto H, o que seria de esperar visto que o aumento do comprimento da cadeia impulsiona a hidrofobicidade. Relativamente à solidez à lavagem os resultados foram semelhantes aos obtidos com os produtos não fluorados. A lavagem reduziu as propriedades de repelência das superfícies, pois provocou a danificação das ligações formadas pelos silanos, pela introdução de impurezas como surfactantes residuais e humidade. Seria de esperar uma melhoria na solidez à lavagem com a introdução de nanopartículas, o que não se

verificou, possivelmente devido a uma má distribuição das nanopartículas na superfície dos tecidos. Os banhos de impregnação foram preparados com agitação ultrassónica de modo a quebrar os aglomerados de nanopartículas de sílica, aumentando a área de superfície das mesmas e o número de grupos hidroxila disponíveis para formar ligações com a superfície do tecido, o que, por sua vez, poderia ajudar a melhorar a solidez à lavagem das superfícies hidrofóbicas. No entanto, dada a limitação de tempo não foi possível verificar se as superfícies dos tecidos apresentavam um revestimento regular e uniforme, sem aglomerados de partículas, com recurso por exemplo, à microscopia eletrónica de varrimento.

Como referido anteriormente, dada a limitação de tempo não foi possível estudar o efeito das nanopartículas pormenorizadamente. Seria interessante estudar e otimizar outros parâmetros, como por exemplo testar vários tipos de nanopartículas com diferentes diâmetros. Além do tamanho das partículas, seria interessante estudar de que forma a agitação ultrassónica influencia a distribuição das nanopartículas, realizando ensaios com soluções não ultrassónicas e ultrassónicas e posterior avaliação com a microscopia eletrónica de varrimento.

Procedeu-se ainda à realização do teste de resistência a hidrocarbonetos. No entanto, como esperado, não se demonstrou qualquer repelência ao óleo.



## 5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

O presente trabalho visou o estudo de uma alternativa aos fluorocarbonos como agentes de repelência à água e a óleos na indústria têxtil, sendo que a necessidade de se encontrar uma alternativa aos fluorocarbonos, urge da intensificação da legislação e do aumento da pesquisa à cerca da natureza toxicológica e persistente destes compostos. O trabalho desenvolvido compreendeu a incorporação de diversos produtos químicos fluorados e não fluorados nos substratos têxteis de algodão e poliéster, e posterior avaliação das propriedades funcionais dos mesmos, nomeadamente propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, através da realização de testes de spray, medição de ângulos de contacto e testes de resistência a hidrocarbonetos.

Foi demonstrado com este trabalho que, para criar superfícies têxteis repelentes à água e ao óleo, é necessária a aplicação de um revestimento na superfície, uma vez que os substratos de algodão e de poliéster não acabados são hidrofílicos, pois não demonstraram qualquer grau de resistência ao molhamento da superfície pela água.

Os acabamentos com os produtos químicos fluorados (Produtos C6 e C8), a uma concentração de 40 g/L, conferiram ótimas propriedades de repelência à água e ao óleo. Este trabalho permitiu asseverar que os acabamentos com fluorocarbonos de cadeia longa (produto C8) conferem uma melhor performance ao nível das propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, comparativamente aos fluorocarbonos de cadeia curta (produto C6).

Os acabamentos com os produtos químicos não fluorados (produtos A, B, C, D, E, F e G), a uma concentração de 80 g/L, não demonstraram repelência ao óleo, sendo claramente inferiores nesta propriedade, aos acabamentos com os produtos fluorados. No entanto, os acabamentos com os produtos A, B, C, D e E, a 80 g/L, apresentaram um bom grau de repelência à água, superior a ISO 3, em algodão e poliéster. Com a espectroscopia de infravermelho foi possível confirmar a presença de grupos funcionais de baixa energia superficial que têm o potencial de reduzir a energia livre da superfície tratada, conferindo propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas. Os produtos A, B, C e D apresentam um perfil espectroscópico característico de hidrocarbonetos, enquanto que os produtos E e F apresentam um perfil espectroscópico típico de silicones. Este trabalho permitiu assim concluir que conhecendo a energia livre superficial de um sólido, a partir da identificação dos grupos funcionais é possível prever o comportamento de um líquido sobre um sólido.

Relativamente aos testes de durabilidade realizados, este trabalho permitiu concluir que a lavagem e a abrasão, reduzem as propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas das superfícies. Os produtos não fluorados apresentam uma menor solidez à lavagem face aos produtos fluorados. A aplicação de nanopartículas, com vista a solucionar este problema, não melhorou a durabilidade das superfícies hidrofóbicas.

Atualmente, não existem produtos conhecidos que possam competir com os fluorocarbonos na criação de superfícies de baixa energia. A tensão superficial extremamente baixa, dos fluorocarbonos, faz com que sejam são o único grupo de produtos químicos que têm o potencial de reduzir a energia livre de uma superfície de modo a implementar um caráter oleofóbico.

Os acabamentos que repelem água são importantes em todas as vertentes do mercado têxtil, nomeadamente em vestuário para atividades ao ar livre. Tendo em conta que a principal propriedade de repelência exigida no vestuário usado em atividades ao ar livre é a repelência à água, a aplicação de acabamentos de fluorocarbonos neste setor é supérflua, uma vez que estes acabamentos fornecem repelência ao óleo, o que excede os requisitos da maioria dos usuários. Desta forma, podem ser alcançados benefícios ambientais e toxicológicos significativos, com a aplicação de acabamentos com produtos não fluorados, como hidrocarbonetos ou silicones, sem que haja uma redução muito significativa no desempenho da repelência à água nas roupas.

A nível toxicológico, tanto os produtos à base de hidrocarbonetos ou de silicones, apresentam riscos relativamente baixos e são considerados alternativas mais seguras aos fluorocarbonos de cadeia longa. Os hidrocarbonetos são uma classe de produtos em que a maioria são compostos por óleo ou cera de parafina, uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos lineares, que são facilmente biodegradáveis e não se acumulam em organismos ou cadeias alimentares. Além disso, a toxicidade em organismos aquáticos e terrestres é baixa. Vários estudos efetuados, permitiram concluir que formulações à base de parafina apresentam riscos relativamente baixos e são consideradas alternativas mais seguras aos compostos C8. Relativamente à toxicidade dos siloxanos, são uma classe de repelentes menos tóxica e menos persistente do que os fluorocarbonos de cadeia longa. No entanto alguns membros desta classe, principalmente monómeros cíclicos, têm o potencial de serem tóxicos.

Como sugestões para trabalho futuro, seria interessante estudar melhor o efeito da aplicação de nanopartículas nas superfícies das fibras. Em vez de incorporar químicos fluorados e não fluorados convencionais ou aplicar nano-estruturas nas superfícies de fibra para funcionalizar os

tecidos, é também um grande desafio descobrir e desenvolver novos materiais químicos para acabamentos de repelência em têxteis. Alguns dos novos materiais que seriam interessantes de estudar são os dendrímeros, nanotubos de carbono, hidrofobinas e materiais sol-gel. Devido ao fato de a produção de novos materiais ser principalmente em pequena escala, geralmente o seu preço está muito além do custo geralmente aceitável para produtos químicos têxteis.



## Referências Bibliográficas

- admin. Breve Esboço do Aparecimento e História da Indústria Têxtil. 24 de Janeiro, 2006. [http://negocios.maiadigital.pt/hst/sector\\_actividade/textil\\_vestuario/caracterizacao/esboco](http://negocios.maiadigital.pt/hst/sector_actividade/textil_vestuario/caracterizacao/esboco) (acedido em 20 de Fevereiro de 2019).
- Allegro, C (2015). *Aplicação de Revestimentos Hidrofóbicos e Oleofóbicos obtidos por Sol-gel em Têxteis*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. 135pp.
- AQUITEX (2014). Manual de Acabamentos Químicos Têxteis - Preparação.
- Araújo, M. & Melo e Castro, E.M. (1986). *Manual de Engenharia Têxtil*, 2ª edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1648pp.
- ATP (2018). A Indústria Têxtil e Vestuário Portuguesa: Declínio, Recuperação e os “Drives” da Mudança. (versão PDF do documento descarregada em 28 de Fevereiro de 2019).
- ATP (2019). Caracterização da Indústria Têxtil e de Vestuário. <https://atp.pt/pt-pt/estatisticas/caraterizacao/> (acedido em 28 de Fevereiro de 2019).
- CENIT (2009). Análise da Indústria Têxtil e vestuário no Norte de Portugal e galiza: Consolidação da complementaridade do Cluster Transfronteiriço na Euroregião. (versão PDF do documento descarregada em 02 de Fevereiro de 2019).
- Cimbala, J.M. & Cengel, Y. A. (2007). *Mecânica dos fluidos: Fundamentos e aplicações*, 1ª edição. São Paulo: McGrawHill. 816 pp.
- Clark, M. (2011). *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 1ª edição. Cambridge:Woodhead Publishing.
- Conway, R. (2016). *Technical textile finishing. Handbook of Technical Textiles*, 189–210. doi:10.1016/b978-1-78242-458-1.00007-8
- Costa, A (2014). *Avaliação de Amaciadores para Uso na Indústria Têxtil*, Tese de Mestrado em Engenharia Biológica, Escola de Engenharia da Universidade do Minho. 65pp.
- Davies, A.J. (2018). *Performance evaluation and testing of water repellent textiles. Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, 347-366. doi:10.1016/b978-0-08-101212-3.00012-5
- Ferreira, L (2013). *Revestimentos Hidrofóbicos*, Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. 57pp.

- FEUP. Tensão superficial. 10 de Julho, 2014. <https://biblioteca.fe.up.pt/arquivo/glossario/tensao-superficial/index.html> (acedido em 20 de Junho de 2019).
- Gomes, D. J. C., de Souza, N. C., & Silva, J. R. (2013). *Using a monocular optical microscope to assemble a wetting contact angle analyser. Measurement, 46(9), 3623–3627.* doi:10.1016/j.measurement.2013.07.010
- Gonçalves, A (2008). *Incorporação de nanomateriais em substratos têxteis.* Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 107pp.
- Hill, P. J., Taylor, M., Goswami, P., & Blackburn, R. S. (2017). *Substitution of PFAS chemistry in outdoor apparel and the impact on repellency performance. Chemosphere, 181, 500–507.* doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.122
- Hsieh, Y. L. (2007). *Chemical structure and properties of cotton. Cotton, 3–34.* doi:10.1533/9781845692483.1.3
- Jardim, M (2018). *Development of Superhydrophobic Coatings for Textile and Glass Surfaces,* Master Thesis in Nanochemistry and Nanomaterias, Faculdade de Ciências Exatas e de Engenharia da Universidade da Madeira. 63pp.
- Kim, J., & Choi, S.O. (2018). *Superhydrophobicity. Waterproof Water Repellent Textiles and Clothing, 267–297.* doi:10.1016/B978-0-08-101212-3.00010-1
- Kiron, M.I. (2019). *Surface Modification of Fabrics Under Plasma Treatment - Textile Learner.* <https://textilelearner.blogspot.com/2014/06/surface-modification-of-fabrics-under.html> (acedido em 9 de Agosto de 2019).
- Koh, J. (2011). *Dyeing of cellulosic fibres. Handbook of Textile and Industrial Dyeing, 129–146.* doi:10.1533/9780857094919.1.129
- Mahltig, B. (2015). *Hydrophobic and oleophobic finishes for textiles. Functional Finishes for Textiles, 387–428.* doi:10.1533/9780857098450.2.387
- Marques, M (2015). *Revestimentos Anti-fingerprint,* Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 53pp.
- Mattsson, E (2013). *Plasma Treated Water and Oil Repellent Textiles - Combining multi-scale surface roughness and low surface energy,* Master of Science Thesis in Chemical and Biological Engineering, Chalmers University of Technology. 52pp.
- Mendes, V (2010). *Desenvolvimento de revestimentos poliméricos funcionais curáveis por radiação UV,* Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 49pp.

- Needles, H.L. (1986). *Textile Fibers, Dyes, Finishes and Processes*, 1ª edição. California:Noyes Publications. 243pp.
- Paul, R. (2015). *Functional finishes for textiles: An overview. Functional Finishes for Textiles, 1–14*. doi:10.1533/9780857098450.1
- Pavlidou, S., & Paul, R. (2018). *Soil repellency and stain resistance through hydrophobic and oleophobic treatments. Waterproof Water Repellent Textiles and Clothing, 73–88*. doi:10.1016/B978-0-08-101212-3.00003-4
- Pimenta, J (2014). *Desenvolvimento de têxteis com capacidade de remoção ou libertação de odores/fragrâncias*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 56pp.
- Osório, I (2014). *Aplicação de nanopartículas em têxteis para obter super-hidrofobicidade e proteção eletromagnética*, Tese de Doutoramento em Química Sustentável, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. 140pp.
- Roe, B (2008). *Durable Non-Fluorine Water-Repellent Fabric Finishing: Surface Treatment Using Silica Nanoparticulates and Mixed Silanes*, Master of Science Thesis in Textile and Apparel, Technology and Management, North Carolina State University. 154pp.
- Roe, B., & Zhang, X. (2009). *Durable Hydrophobic Textile Fabric Finishing Using Silica Nanoparticles and Mixed Silanes. Textile Research Journal, 79(12)*, 1115–1122. doi:10.1177/0040517508100184
- Roy Choudhury, A.K. (2017). *Repellent finishes. Principles of Textile Finishing, 149–194*. doi:10.1016/b978-0-08-100646-7.00007-2
- Sampaio, A (2009). *Desenvolvimento de Tratamento de Superfície Nanotecnológico para Promoção da Facilidade de Limpeza em Têxteis*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 89pp.
- Sayed, U., & Dabhi, P. (2014). *Finishing of textiles with fluorocarbons. Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing, 139-152*. doi:10.1016/B978-0-08-101212-3.00006-X
- Schindler, W.D., & Hauser, P.J (2004). *Chemical finishing processes. Chemical Finishing of Textiles, 7–28*. doi:10.1533/9781845690373.7
- Dochia, M., Sirghie, C., Kozłowski, R. M., & Roskwitalski, Z. (2012). *Cotton fibres. Handbook of Natural Fibres, 11–23*. doi:10.1533/9780857095503.1.9
- Whittaker, M. H., & Heine, L. (2018). *Toxicological and environmental issues associated with waterproofing and water repellent formulations. Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing, 89–120*. doi:10.1016/b978-0-08-101212-3.00004-6



## ANEXO A- Branqueio

O tecido 100 % algodão foi submetido a um branqueio. O processo de branqueio foi realizado numa máquina de lavar industrial.

Inicialmente, o tecido foi lavado a 75°C durante 35 minutos, com:

- 1 g/L de um estabilizador de peróxido de hidrogénio;
- 2,5 ml/L de soda cáustica a 50%;
- 3,0 ml/L de peróxido de hidrogénio 200 Vol.
- 1 g/L de ativador.

Posteriormente foi lavado durante 10 minutos a 50°C com 1 g/L de sequestrante e finalmente foi corrigido o pH com 1 g/L de um neutralizador e foi adicionada uma enzima (catalase) para eliminar o peróxido de hidrogénio. Na Figura A.1, apresenta-se um esquema do processo de branqueio.

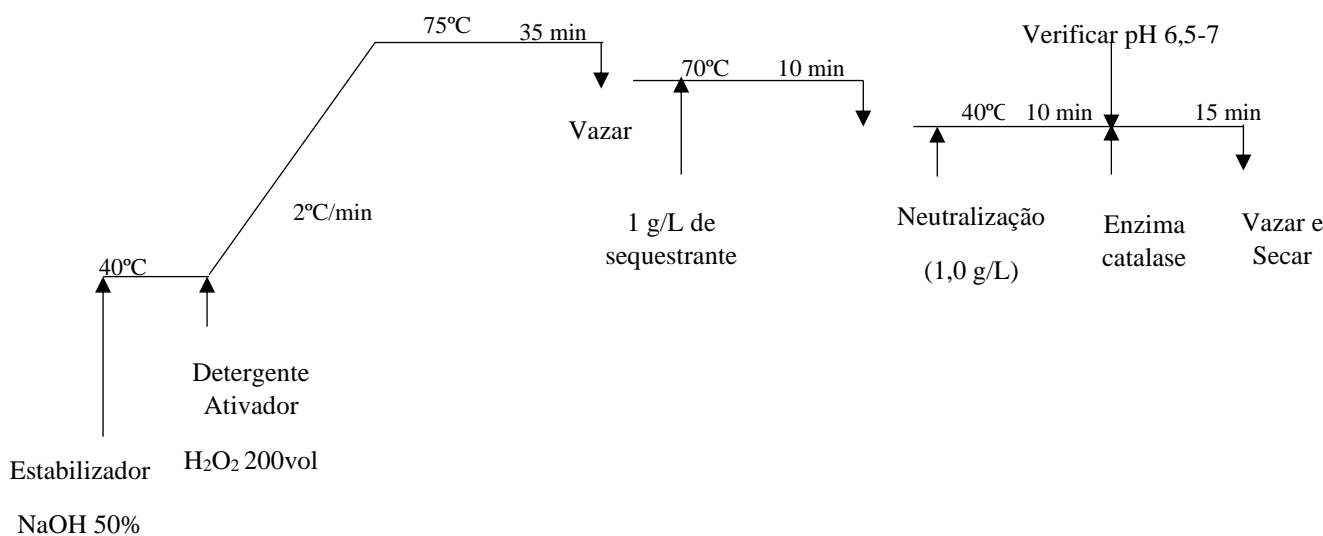


Figura A.1 – Esquema representativo do processo de branqueio (Aquitex, 2014).

Após o branqueio, o tecido de algodão passa por um processo de secagem numa máquina de secar industrial, ficando apto para a posterior aplicação dos produtos químicos.



## ANEXO B- Espectros de Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram recolhidos num equipamento da marca Perkin Elmer, modelo ‘Spectrum Two’, na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Uma vez que não se sabia a percentagem de água em cada produto, para efeitos de análise foram recolhidos dois espectros diferentes por cada produto, um deles com background normal (ar), e outro com água como background, para avaliar se os picos referentes à água estariam a mascarar outros picos. Os resultados obtidos apresentam-se nas Figuras B.1 a B.7. As linhas pretas correspondem ao espectros com background normal e as linhas vermelhas aos espectros com água como background.



Figura B.1 - Espectros de FTIR-ATR do Produto A.

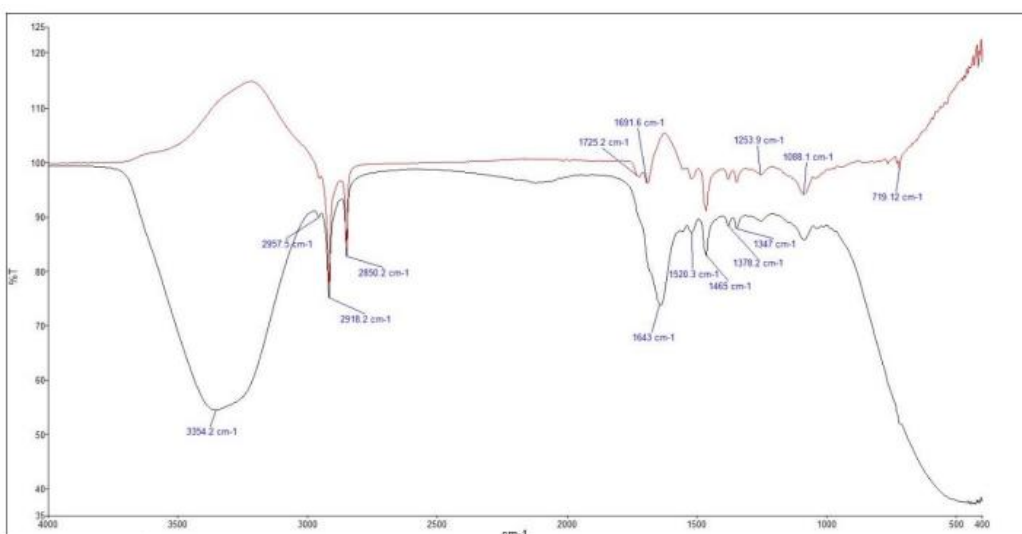


Figura B.2- Espectros de FTIR-ATR do Produto B.

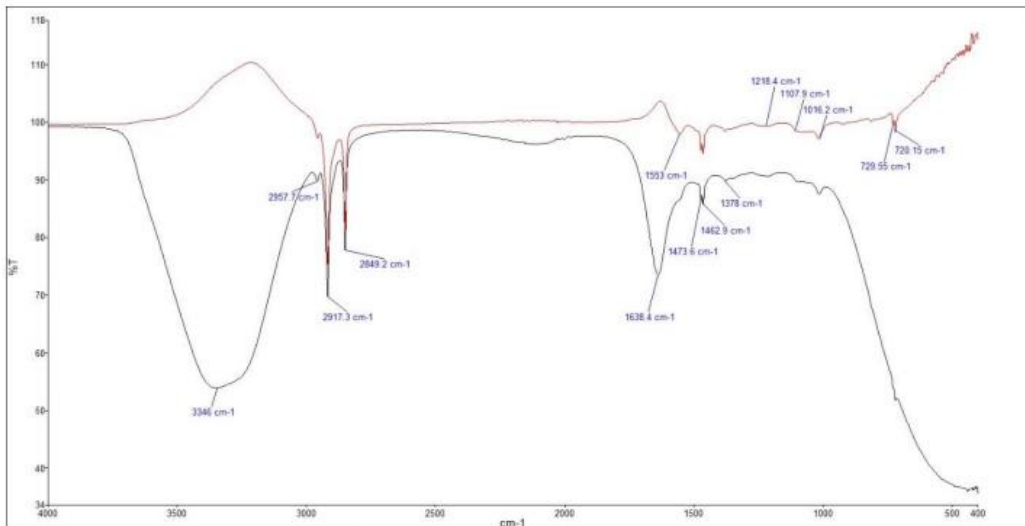


Figura B.3- Espectros de FTIR-ATR do Produto C.

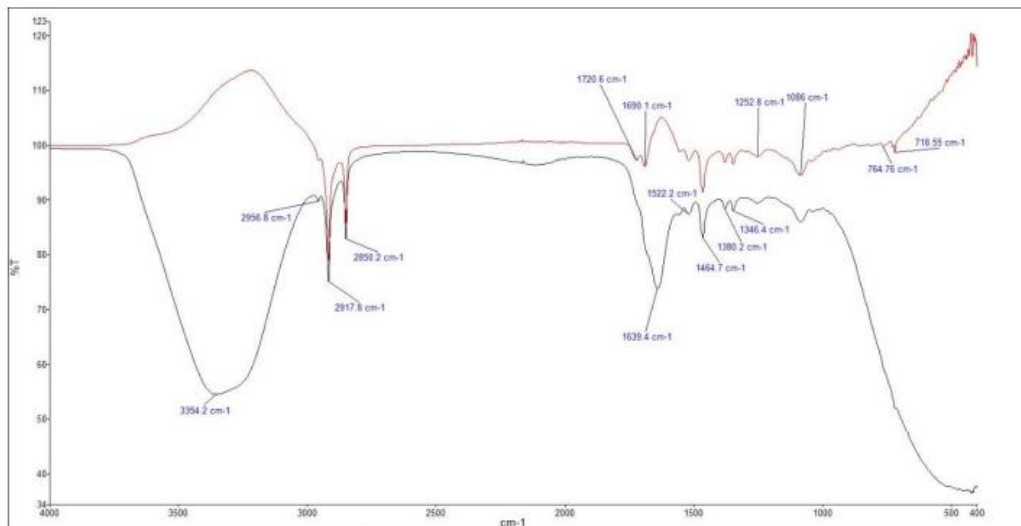


Figura B.4- Espectros de FTIR-ATR do Produto D.

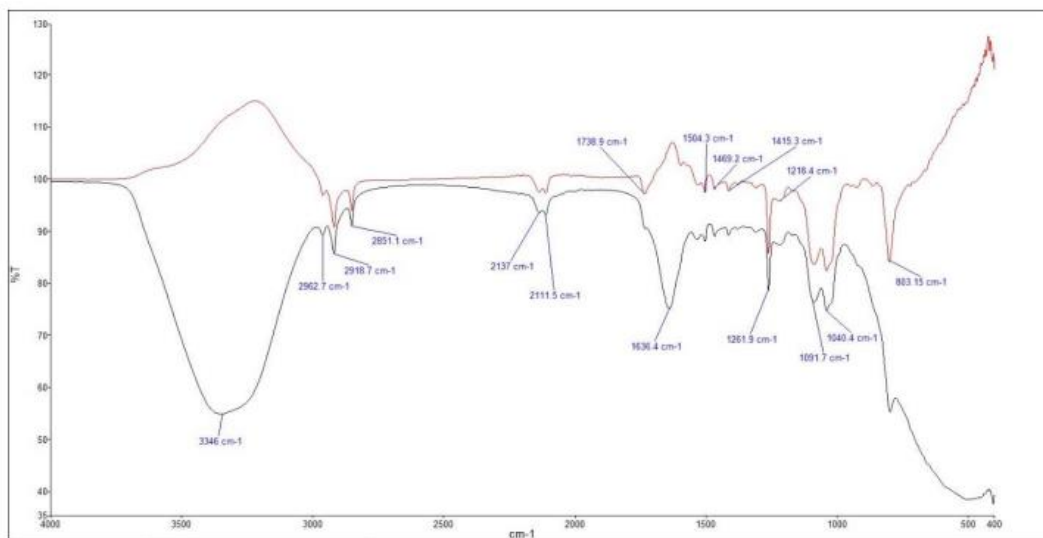


Figura B.5- Espectros de FTIR-ATR do Produto E.

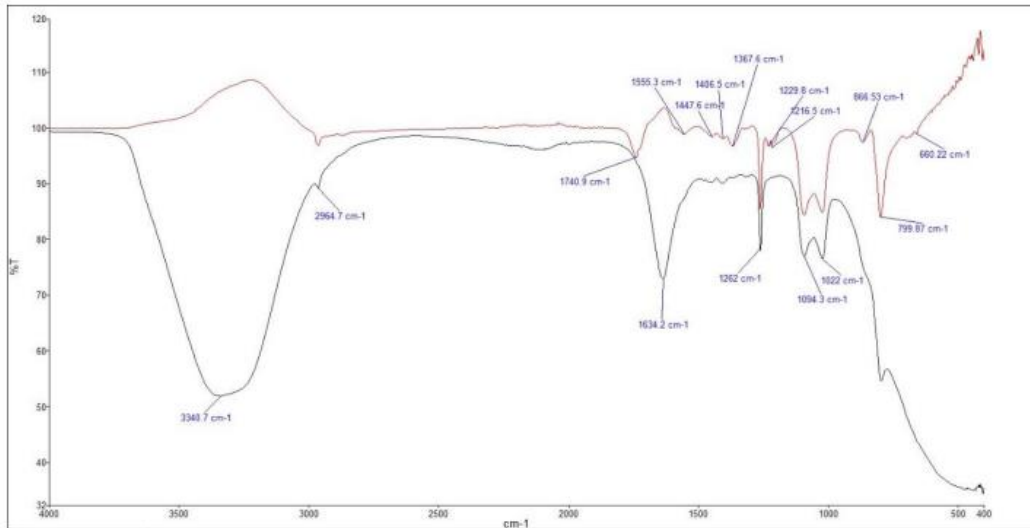


Figura B.6- Espectros de FTIR-ATR do Produto F.

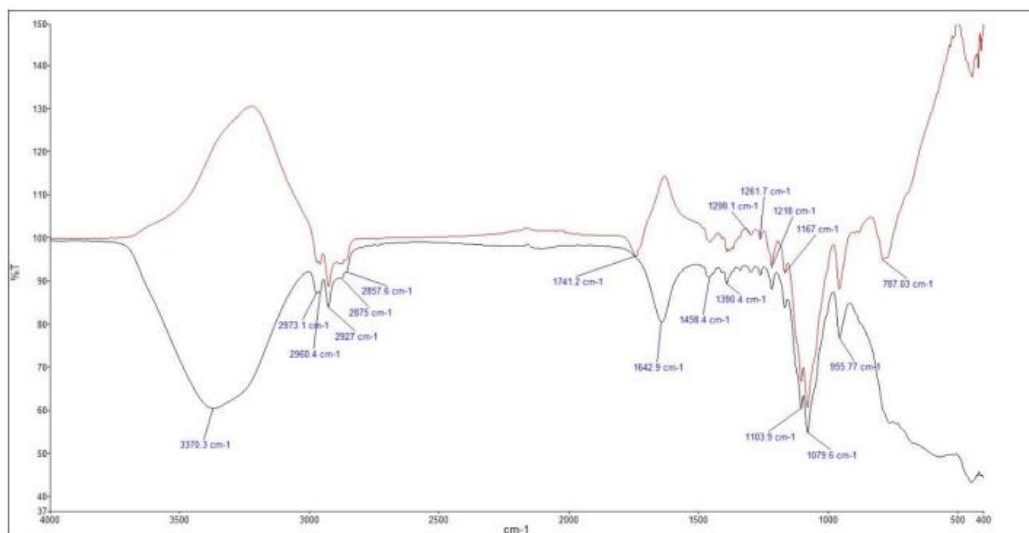


Figura B.7 - Espectros de FTIR-ATR do Produto G.