



Rafael José Baltazar Torres

Modificação de superfícies poliméricas para repelência de fluidos biológicos

Dissertação do Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da capa: Gotas de sangue depositadas sobre uma luva de poli-isopreno revestida com 95 mol% trimetilmtoxissilano e 5 mol% tetrametilortossilicato.



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Rafael José Baltazar Torres

Modificação de superfícies poliméricas para repelência de fluidos biológicos

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento de requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães (CIEPQPF, Dep. Engenharia Química)

Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal (CIEPQPF, Dep. Engenharia Química)

Supervisor na empresa:

Engenheiro Geraldo Alexandre Pimentel de Oliveira (Ansell Portugal)

Coimbra, 2017

Dissertação realizada em colaboração com:



**Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da
Floresta**

Agradecimentos

A concretização desta dissertação representa o *terminus* de todo o meu percurso académico. E porque tal não proveio unicamente da realização pessoal, que estas palavras sirvam para agradecer a todos os presentes que direta ou indiretamente contribuíram para que esta realização fosse possível.

Em primeiro lugar agradeço à minha orientadora Professora Doutora Luísa Durães, por todos os ensinamentos transmitidos, apoio prestado e incentivo à realização desta dissertação. Ao Professor Doutor António Portugal, pela preocupação e disponibilidade demonstrada.

Ao Engenheiro Geraldo Oliveira, por todo o seu tempo despendido e conhecimento transmitido, mas também a toda a família Ansell Portugal, que sempre foram prestáveis durante o tempo que lá passei, em especial no departamento de R&D.

Aos meus amigos e colegas, Andreia Madeira, Alexandra Pinho, Ana Rita Lopes, Danilo Frasson, Inês Mendes, Joana Matos, Kevin Neves, Mariana Simões, Miguel Dias, Rodrigo Pais e Vera Raínho, que comigo experienciaram todas as alegrias, preocupações, frustrações e etapas ultrapassadas, transmitindo-me o devido apoio e incentivo até hoje e por me mostrarem que no fim tudo pode correr bem.

Aos meus colegas de laboratório pela ajuda e companheirismo, em especial à Alyne Lamy que sempre se demonstrava disponível para ajudar, independentemente do trabalho que realizava.

A Coimbra, com a qual aprendi valores e princípios como a amizade e da qual levo histórias para toda a vida.

Por fim, à minha família, em especial aos meus pais por toda a preocupação e persistência, e por permitirem que tudo isto tivesse sido possível.

Agradeço ainda ao CICECO – Instituto de Materiais de Aveiro pelo uso do equipamento de plasma durante o procedimento experimental, bem como ao LED&MAT do Instituto Pedro Nunes pela utilização do SEM e do IFM durante a caracterização das modificações realizadas.

A todos, o meu sincero obrigado.

Resumo

A presente dissertação surgiu com o objetivo de modificar a superfície de luvas cirúrgicas para aumentar a sua repelência a fluidos biológicos. Durante os procedimentos médicos, o operador depara-se com tempos prolongados que levam a uma maior aderência de vários fluidos, como o sangue, dificultando a sua visibilidade. Por esta razão, um revestimento altamente hidrofóbico e oleofóbico pode proteger a superfície ao permitir que a água e outros líquidos aglomerem e escorram, levando ao fenómeno de auto-limpeza da luva.

Assim, foram realizados quatro tipo de modificações nas luvas de poli-isopreno, todas elas sem incorporação de flúor. A necessidade de obter luvas repelentes sem flúor surge devido aos problemas de saúde e ambientais que possam advir da utilização de cadeias de carbono fluoradas. Por esta razão, o principal grupo químico incorporado durante os procedimentos experimentais deste trabalho foi o metilo, que apresenta baixa tensão superficial depois do flúor ($-CF_2$ ou $-CF_3$).

O primeiro revestimento foi realizado recorrendo ao *Sylgard*® 184, um polidimetilsiloxano comercial e hidrofóbico. Por ser fornecido num *kit*, a sua preparação consistiu na mistura entre a base e o agente de reticulação. A segunda modificação passou por submeter as luvas a um tratamento de plasma. Este foi realizado com o propósito de aumentar a sua rugosidade superficial, por se saber que esta é uma característica a verificar quando se pretende o aumento da hidrofobicidade das superfícies, para além da diminuição da sua energia de superfície. O terceiro procedimento reuniu várias estratégias de revestimento com hexametildisilazano, alterando as condições reacionais e o pré-tratamento a que as luvas foram submetidas, já que este composto apresenta na sua constituição seis grupos $-CH_3$. Finalmente, recorreu-se ao processo sol-gel para a formação de uma rede de sílica à superfície das luvas, alterando-se o precursor utilizado, desde o metiltrimetoxisilano ao dimetildimetoxisilano e trimetilmetoxisilano, com um, dois e três grupos metilo, respetivamente.

Todos os revestimentos foram preparados por *dip coating*, dada a sua simplicidade operatória. Todas as modificações implementadas foram alvo de caracterização da maior ou menor hidro- e oleofobicidade alcançada, recorrendo às medições dos ângulos de contacto que gotas de água, diiodometano e n-hexadecano fazem com a superfície. Alguns revestimentos foram analisados quanto à sua modificação química, recorrendo à Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, morfologia e rugosidade superficial, recorrendo à Microscopia Eletrónica de Varrimento e Microscopia Ótica de Focagem Infinita, ou até quanto à sua maior ou menor repelência à água e sangue de porco através de testes visuais.

Após realizadas e analisadas as modificações das luvas, concluiu-se que o processo sol-gel com o trimetilmtoxissilano como precursor foi o procedimento com o qual se atingiram os melhores resultados, tendo-se obtido luvas superhidrofóbicas (com um ângulo de contacto com água de 150°). Porém, as luvas continuaram oleofílicas, por não se conseguir uma maior diminuição da energia de superfície apenas recorrendo aos grupos metilo.

Finalmente, os testes de repelência visuais realizados puderam comprovar as melhorias alcançadas não só com a água, mas também com o sangue (de porco). Por se ter verificado uma menor aderência deste último nas luvas revestidas com trimetilmtoxissilano, concluiu-se que este foi o precursor que apresentou maior potencial no que toca à repelência de fluidos biológicos desejada.

Palavras-chave: sol-gel; hidrofobicidade; oleofobicidade; fluidos biológicos; luvas cirúrgicas.

Abstract

The present work aims to modify the surface of surgical gloves to increase their biological fluids repellency. During medical procedures, the operator is faced with prolonged periods of time, leading to a bigger adhesion of various fluids, like blood, that difficult its visibility. For this reason, a highly hydrophobic and oleophobic coating can protect the surface by allowing the water and other liquids to agglomerate and flow through it. This leads to the auto-cleaning phenomenon of the glove.

Four different modifications were performed in the poly-isoprene gloves during this work, all of them without the incorporation of fluorine. This need to obtain repellent gloves without fluorine on it, is mainly because of the environmental and health problems that can arise due to the use of fluorocarbon chains. Thus, the methyl group was the principal chemical group used during the experimental procedures in this work, with the lowest superficial tension after fluorine ($-CF_2$ or $-CF_3$).

The first coating was prepared using *Sylgard*® 184, a commercial hydrophobic polydimethylsiloxane. Its preparation consists in the mixture between the base and the curing agent of the supplied kit. The second modification to which the gloves were submitted was a plasma treatment. This treatment was performed with the purpose to increase the surface nanoroughness of the gloves, since this is a characteristic to fulfil when an increase of the surface hydrophobicity is required along with the decrease of their surface free energy. The third procedure included some strategies of coating with hexamethyldisilazane, by changing the reactional conditions and the pre-treatment to which the gloves were submitted, since this is a compound with six methyl groups. Finally, the sol-gel process was used to create a silica network across the gloves surface, with different silica precursors: methyltrimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane and trimethylmethoxysilane, with one, two and three methyl groups, respectively.

All the surface modifications except plasma treatment were performed by dip coating, due to its operational simplicity. All the implemented modifications were characterized according to their degree of hydrophobicity and oleophobicity, by measuring the contact angles that drops of water, diiodomethane and n-hexadecane made with the surface. Some coatings were analysed in terms of chemical modifications, using the *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, in terms of morphology and surface roughness, using the *Scanning Electron Microscopy* and *Infinite Focus Microscopy*, or even in terms of their water and pig blood repellency using simple visual tests.

After preparation and analysis of the gloves modifications, it can be concluded that the sol-gel process with trimethylmethoxysilane as precursor was the procedure with which it was possible to obtain the best results, leading to the creation of superhydrophobic gloves (with a water contact angle of 150°). However, the gloves remained oleophilic, since it was not possible to decrease even more the surface free energy solely using methyl groups.

Finally, the visual repellency tests proved the improvements achieved, not only with water, but also with blood (of pig). Because very low adhesion of the blood to the gloves coated with trimethylmethoxysilane, it was concluded that this was the precursor with the highest potential for biological fluids repellency as desired.

Keywords: sol-gel; hydrophobicity; oleophobicity; biological fluids; surgical gloves.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Figuras.....	xi
Acrónimos e Siglas.....	xv
Nomenclatura.....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento – a Ansell.....	1
1.2. Objetivos e Motivação.....	2
1.3. Organização da dissertação.....	3
2. Fundamentos teóricos.....	5
2.1. Hidrofobicidade e oleofobicidade.....	5
2.1.1. Avaliação do ângulo de contacto em superfícies.....	6
2.1.2. Determinação da energia de superfície através do ângulo de contacto.....	8
2.1.3. Efeito da rugosidade da superfície no ângulo de contacto.....	9
2.2. Estratégias para o aumento da hidrofobicidade e oleofobicidade das superfícies.....	10
2.2.1. Modificação de superfícies com flúor.....	13
2.2.2. Modificação de superfícies com siloxanos e silanos.....	15
2.2.3. Modificação de superfícies com plasma.....	24
2.3. Revestimentos de luvas de proteção e breve estado de arte.....	27
3. Materiais e métodos.....	31
3.1. Revestimento e modificação superficial de luvas de poli-isopreno.....	31
3.1.1. Revestimento com <i>Sylgard</i> ® 184.....	31
3.1.2. Funcionalização com ácido peracético.....	32
3.1.3. Modificação da superfície com plasma.....	33
3.1.4. Revestimento com Hexametildisilazano (HMDZ).....	34
3.1.5. Revestimento com Metiltrimetoxisilano (MTMS), Dimetildimetoxisilano (DMDMS) e Trimetilmetoxisilano (TMMS).....	36
3.2. Técnicas de caracterização.....	38
3.2.1. Ângulo de contacto.....	38
3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	39

3.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e Microscopia Ótica de Focagem Infinita (IFM).....	39
3.2.4.	Análise Elementar	41
3.2.5.	Testes visuais de repelência	42
4.	Resultados obtidos e discussão	43
4.1.	Caracterização do substrato – luvas de poli-isopreno	43
4.1.1.	Ângulo de contacto	43
4.1.2.	FTIR.....	44
4.2.	Revestimento com <i>Sylgard</i> ® 184.....	45
4.3.	Preparação do substrato – impurezas e a sua limpeza.....	47
4.4.	Modificação da superfície com plasma	49
4.5.	Funcionalização com ácido peracético.....	53
4.6.	Revestimentos com HMDZ.....	54
4.7.	Revestimento com MTMS, DMDMS e TMMS.....	57
4.7.1.	Ângulo de contacto e energia de superfície	58
4.7.2.	FTIR.....	65
4.7.3.	SEM e EDS	66
4.7.4.	Testes visuais de repelência	68
5.	Conclusões.....	73
6.	Referências	77
Anexo A.	Revestimento com <i>Sylgard</i> ® 184.....	85
Anexo B.	Medições dos ângulos de contacto e determinação das energias de superfície.....	91
Anexo C.	Modificação da superfície com plasma	121
Anexo D.	Funcionalização com ácido peracético	123
Anexo E.	Revestimentos com HMDZ.....	125

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Trabalhos na literatura com a preparação de revestimentos hidrofóbicos recorrendo a polissiloxanos.	17
Tabela 2.2 – Trabalhos na literatura com a preparação de filmes de sílica hidrofóbicos para revestimentos, com base no processo sol-gel.	21
Tabela 2.3 – Trabalhos na literatura para revestimentos ou modificações superficiais de luvas, com o objetivo de aumentar a sua repelência a água e outros fluidos.	29
Tabela 3.1 – Composição do <i>Sylgard</i> ® 184. Adaptado de Lee <i>et al.</i> (2016).	32
Tabela 3.2 – Quantidade de reagentes utilizados na preparação das soluções.	37
Tabela 4.1 – Resultados obtidos para uma análise elementar realizada a uma amostra de luva simples lavada com água.	47
Tabela 4.2 – Rugosidades médias lineares obtidas por IFM para luvas antes e após os tratamentos de plasma.	51
Tabela 4.3 – Energias de superfície para as luvas revestidas com MTMS, DMDMS e TMMS, em solução com metanol, e respetivas partes polares e dispersivas após o ajuste ao modelo de OWRK.	60
Tabela 4.4 – Energias de superfície e respetivas partes polares e dispersivas para as luvas revestidas com MTMS, DMDMS e TMMS, usando etanol como solvente, após o ajuste ao modelo de OWRK.	62

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Diagrama representativo das forças presentes na linha de contacto entre as três fases do sistema para uma gota de líquido sobre um sólido.....	7
Figura 2.2 – Ângulos de contacto formados em superfícies rugosas, recorrendo ao modelo de Wenzel (à esquerda) e de Cassie-Baxter (à direita).....	10
Figura 2.3 – Método de <i>dip coating</i> , com as fases de imersão e recolha do substrato e evaporação de parte da solução para a formação do filme.....	12
Figura 2.4 – Estrutura química de um polidimetilsiloxano linear, com n um número inteiro superior a 1.	15
Figura 2.5 – Esquema reacional de um sistema de cura por adição - reação de hidrossililação. Adaptado de Archer (2004).	16
Figura 2.6 – Representação esquemática de um revestimento com polidimetilsiloxano. Adaptado de Eckberg (2005).	17
Figura 2.7 – Esquema reacional da hidrólise e condensação de um trialcoxissilano, com libertação de a) água e b) álcool.	19
Figura 2.8 – Esquema reacional da ligação entre um trialcoxissilano, após as fases de hidrólise e condensação, com um substrato funcionalizado com grupos hidroxilo. Adaptado de Archer (2004).	20
Figura 2.9 – Estrutura molecular do hexametildisilazano.	23
Figura 2.10 – Resumo das principais aplicações para o plasma de baixa pressão.	25
Figura 3.1 – <i>Sylgard® 184: kit</i> composto pela base e agente de cura.....	31
Figura 3.2 – Estrutura molecular do ácido peracético.....	33
Figura 3.3 – Tratamento da superfície com plasma (<i>corona discharge</i>).....	34
Figura 3.4 – Montagem utilizada para o contacto do vapor de HMDZ com amostras de luva previamente funcionalizadas com ácido peracético.	35
Figura 3.5 – Resumo dos procedimentos adotados com o HMDZ	36
Figura 3.6 – Esquema reacional de hidrólise e condensação sofrido pelo MTMS.	37
Figura 3.7 – Esquemas reacionais de hidrólise e condensação e estruturas finais propostas para os revestimentos com a) dimetildimetoxissilano e b) trimetilmetoxissilano.....	38
Figura 4.1 – Medição dos ângulos de contacto com a) água destilada, b) diiodometano e c) n-hexadecano, com o respetivo valor obtido, para amostras de luvas simples.	43
Figura 4.2 – Espectro FTIR-ATR obtido para uma luva simples (ν – estiramento, δ – deformação, γ – deformação fora do plano).	44
Figura 4.3 – Medição do ângulo de contacto com água destilada num filme de <i>Sylgard®</i>	45

Figura 4.4 – Luva simples revestida com a solução de <i>Sylgard</i> ® 184, mostrando a reticulação muito incompleta à sua superfície.....	46
Figura 4.5 – Medição dos ângulos de contacto com água destilada ao longo do tempo após lavagem e secagem de uma luva.	48
Figura 4.6 – Espectros de FTIR-ATR para a) uma luva simples e b) uma luva após lavagem e secagem (ν – estiramento, δ – deformação, γ – deformação fora do plano).	49
Figura 4.7 – Imagens SEM de a) luva simples, lavada com água, e b) luva após tratamento de plasma com argon, durante 10 minutos e 100 W de potência, para ampliações de 1 000x (à esquerda) e 10 000x (à direita).....	50
Figura 4.8 – Perfis superficiais obtidos após a análise da morfologia de a) luva simples e b) luva após tratamento de plasma (durante 10 minutos e com 100 W de potência), recorrendo ao IFM.....	51
Figura 4.9 – Ângulos de contacto formados com água numa amostra de luva submetida ao tratamento de plasma (durante 10 minutos e com 100 W de potência).	52
Figura 4.10 – Espectros de FTIR-ATR para a) uma luva simples e b) uma luva após tratamento com ácido peracético (ν – estiramento, δ – deformação, γ – deformação fora do plano).	53
Figura 4.11 – Ângulos de contacto médios com água destilada para diferentes procedimentos com HMDZ.	55
Figura 4.12 – Preparação de uma solução de cloreto de ferro(II) e etanol, a) antes e b) após a adição de HMDZ, juntamente com c) amostras de luva após a sua imersão na solução e secagem.....	56
Figura 4.13 – Ângulos de contacto médios e desvios-padrão, com medições com água destilada, diiodometano e n-hexadecano, para luvas sem tratamento e com revestimento de MTMS, DMDMS e TMMS em solução com metanol como solvente.	58
Figura 4.14 – Estruturas químicas possivelmente formadas durante o revestimento com MTMS, caso as fases de hidrólise e condensação sejam incompletas.....	59
Figura 4.15 – Ângulos de contacto obtidos com a) água destilada, b) diiodometano e c) n-hexadecano, para os revestimentos com MTMS (topo), DMDMS (meio) e TMMS (base) em solução com metanol, após a sua preparação.....	61
Figura 4.16 – Ângulos de contacto médios e desvios-padrão com medições com água destilada, diiodometano e n-hexadecano, para luvas sem tratamento e com revestimento de MTMS, DMDMS e TMMS (<i>dipping</i> imediatamente, 3 e 6 dias após a preparação da solução), com etanol como solvente.....	62
Figura 4.17 – Ângulos de contacto médios e desvios-padrão, com medições com água, diiodometano e n-hexadecano, para luvas sem tratamento e com revestimento de TMMS em	

solução com metanol e etanol (com <i>dipping</i> das luvas 6 dias após a preparação da solução), após lavagem e secagem das luvas.	63
Figura 4.18 – Ângulos de contacto obtidos com a) água destilada, b) diiodometano e c) n-hexadecano, para os revestimentos com TMMS após a sua lavagem e secagem.	64
Figura 4.19 – Espectros de FTIR-ATR para a) amostra de luva após tratamento com ácido peracético e amostras com revestimentos de b) MTMS, c) DMDMS e d) TMMS, em solução com metanol (ν – estiramento, δ – deformação, δ_s – deformação simétrica, δ_{as} – deformação assimétrica, γ – deformação fora do plano).	65
Figura 4.20 – Imagens SEM de a) luva simples, lavada com água, e b) luva após revestimento com TMMS, para ampliações de 1 000x, à esquerda, e 10 000x, à direita.	67
Figura 4.21 – Análise EDS realizada ao revestimento com TMMS, com as respetivas percentagens mássicas para os elementos identificados.	68
Figura 4.22 – Testes visuais de repelência com a) luvas sem tratamento e luvas revestidas com b) MTMS, c) DMDMS e d) TMMS, imersas numa solução aquosa com azul de metileno (em cima) e em sangue de porco (em baixo).	69
Figura 4.23 – Testes visuais de repelência com sangue de porco em amostras de luva a) sem tratamento e b) com revestimento de TMMS.	71

Acrónimos e Siglas

APP	<i>Atmospheric Pressure Plasma</i>
ATR	Reflexão Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DBTDL	<i>Dibutyltin Dilaurate</i>
DMDMS	Dimetildimetoxisilano
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
EPI	Equipamento de Proteção Individual
EtOH	Etanol
FESEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HMDSO	Hexametildisiloxano
HMDZ	Hexametildisilazano
IFM	Microscopia Ótica de Focagem Infinita (<i>Infinite Focus Microscopy</i>)
IV	Radiação Infravermelha
mCPBA	Ácido <i>m</i> -cloroperbenzóico (<i>m-chloroperbenzoic acid</i>)
MeOH	Metanol
MTES	Metiltrietoxisilano
MTMS	Metiltrimetoxisilano
PDMS	Polidimetilsiloxano
PhTMS	Feniltrimetoxisilano
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i>
PMMA	Poli(metacrilato de metilo)
PS	Poliestireno
PTFE	Poli(tetrafluoroetileno)
SDBS	Dodecilbenzenossulfonato de sódio (<i>Sodium dodecylbenzenesulfonate</i>)
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMES	Trimetiletoxisilano

TMCS	Trimetilclorosilano
TMMS	Trimetilmetoxisilano
TMOS	Tetrametilortosilicato

Nomenclatura

θ	Ângulo de contacto estático ($^{\circ}$)
θ'	Ângulo de contacto aparente ($^{\circ}$)
g	Aceleração da gravidade ($m.s^{-2}$)
γ_{crit}	Energia de superfície crítica ($mN.m^{-1}$)
h_0	Espessura do revestimento (m)
r	Fator de rugosidade
ρ	Massa específica ($kg.m^{-3}$)
t	Tempo (h, min, s)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
γ_L	Tensão superficial de um líquido ($mN.m^{-1}$)
γ_{LG}	Tensão interfacial líquido-gás ($mN.m^{-1}$)
γ_{SL}	Tensão interfacial sólido-líquido ($mN.m^{-1}$)
γ_{SG}	Tensão interfacial sólido-gás ($mN.m^{-1}$)
U_0	Velocidade de recolha do substrato no método de <i>dip coating</i> ($m.s^{-1}$)
η	Viscosidade da solução ($kg.m^{-1}s^{-1}$)

1. Introdução

1.1. Enquadramento – a Ansell

A presente dissertação foi elaborada ao longo de um estágio curricular realizado na empresa Ansell Portugal, no departamento de Investigação e Desenvolvimento (I&D), tendo como objetivo genérico a melhoria contínua dos seus produtos. Líder mundial em soluções de proteção, a Ansell assume como sua missão o projeto, desenvolvimento e produção de equipamentos de proteção individual (EPIs), com vista à satisfação de todas as necessidades e exigências impostas pelo mercado e indústrias.

Fundada em 1989 sob o nome de Franco Manufactura de Luvas, Lda, na zona industrial de Poiães, em São Miguel de Poiães, a empresa inicia a sua atividade com uma capacidade de produção diária de 12 000 pares de luvas, logo após um ano de funcionamento. Anos depois, em 1994, a construção de duas novas linhas de produção leva ao aumento da capacidade de produção para 8,4 milhões de pares de luvas (1996).

No ano seguinte, consegue o reconhecimento ao nível da Qualidade, com a certificação segundo a norma ISO 9003 e, já em 1998, obtém a certificação segundo a norma ISO 9002, com a implementação de um Sistema de Garantia de Qualidade. Por sua vez, a construção de uma nova linha de produção leva ao aumento da capacidade de produção anual da fábrica, para 13 milhões de pares de luvas.

Em 2000, tendo como objetivo a diversificação dos produtos, adquiriram-se máquinas de tricotar e de aplicação de PVC e, em 2002, a empresa obtém a certificação do seu Sistema de Gestão Ambiental segundo a norma ISO 14001:1996, pela SGS.

Em 2004, a empresa passa a chamar-se Marigold Industrial Portugal – Luvas Industriais, Unipessoal, Lda, acompanhada pelo aumento do número de máquinas de tricotar e duas novas linhas de produção, que permanecem até aos dias de hoje.

Durante os anos seguintes, o aumento das instalações fabris da Marigold é acompanhado pela construção do Edifício Têxtil, com as Secções de Tricotagem, Costura e Armazém, bem como pela construção de outras novas linhas de produção.

Já em 2008, a filosofia LEAN é implementada na fábrica e, no ano seguinte, a pesquisa e desenvolvimento de novos produtos é reforçada no então chamado departamento de Investigação & Desenvolvimento. Em 2012, a Marigold altera o seu nome para Ansell Portugal, após ser adquirida pelo grupo Ansell, líder mundial em soluções de proteção.

Hoje em dia, a Ansell Portugal conta com mais de 335 trabalhadores e com uma venda de mais de 11 milhões de pares de luvas anualmente. Entre as diversas áreas em que atua com os seus produtos de proteção individual, destacam-se as indústrias automóvel, química, alimentar, de construção, metalúrgica, cuidados de saúde, entre outras.

1.2. Objetivos e Motivação

O desenvolvimento de novos produtos ou a melhoria daqueles já existentes estão muitas vezes associados a problemas que surgem na sociedade, com a conseqüente necessidade de os resolver. Por outro lado, há que tentar sempre garantir a máxima segurança de cada utilizador ou operador e, para a Ansell em particular, é de todo desejável aumentar não só o conforto das suas luvas e equipamentos de proteção pessoal, como também a durabilidade e resistência durante a sua utilização.

As luvas de proteção pessoal, como as utilizadas no presente trabalho, são frequentemente artigos elastoméricos, finos e flexíveis, utilizadas em várias indústrias quando se está em contacto com vários líquidos, como em laboratórios químicos ou fábricas, mas também em procedimentos médicos, durante as cirurgias.

Assim, mais especificamente em termos médicos e, portanto, para luvas cirúrgicas, é importante que o operador não perca a sua sensibilidade durante o procedimento, para além de que, por vezes, depara-se com tempos prolongados para os mesmos. Como tal, não só se pretende manter a sensibilidade/*grip*, mas também melhorar a sua visibilidade. Tais propriedades são muitas vezes perdidas ou afetadas devido à adesão de fluidos biológicos às luvas, com particular destaque, neste caso, para o sangue.

Como tal, a repelência das luvas a fluidos biológicos é um dos parâmetros mais importantes a garantir, de modo a melhorar a eficácia de todo este procedimento. Quando tal acontece, não só se consegue a redução da obstrução visual devido à menor adesão de vários fluidos, como também do risco de contaminação associado ao contacto com o sangue, já que mesmo as luvas cirúrgicas podem apresentar cortes microscópicos ou aberturas, decorrentes não só do processo de fabrico como do seu uso. Assim, ao conseguir obter luvas repelentes aos vários fluidos, diminui-se a frequência com que é necessário trocar as mesmas durante procedimentos prolongados.

Nesta linha de pensamento, o objetivo principal deste trabalho passa por formular um revestimento ou modificação adicional às luvas de modo a maximizar a repelência dos fluidos, quer seja água, óleos, sangue ou outras gorduras, sem que se percam as propriedades necessárias

à boa utilização das mesmas para os procedimentos em causa, como o desempenho e conforto. Por outro lado, pretendem-se modificações ou revestimentos sem recorrer ao flúor como composto principal, já que a tendência por parte da indústria é a diminuição da sua utilização. A este está associada a crescente preocupação quanto aos problemas de saúde e ambientais derivados da sua utilização.

No geral, um revestimento altamente hidrofóbico e oleofóbico pode proteger a superfície ao permitir que a água e outros fluidos aglomerem, ao invés de se espalharem ou de penetrarem na luva. Tal facto pode ser desejável, também, por questões práticas devido às propriedades de auto-limpeza que a luva adquire. Apesar das vantagens serem bastante particulares para as luvas cirúrgicas, estas também podem ser benéficas para outro tipo de aplicações/indústrias, tal como a área de contacto alimentar, devido ao contacto com o sangue e gorduras e, como tal, um revestimento repelente a água (para o sangue) e a óleos (para gorduras) é, igualmente, uma necessidade.

Uma vez conseguidos tais revestimentos nas luvas, o objetivo seguinte passa pela sua caracterização, quer através da medição do ângulo de contacto com água ou diiodometano e n-hexadecano, para avaliar a hidrofobicidade ou oleofobicidade, respetivamente, quer através de análises FTIR-ATR para a caracterização dos principais grupos ou ligações presentes, ou ainda através de análises por SEM e IFM, para a morfologia da superfície conseguida.

1.3. Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos. O atual capítulo apresenta uma breve referência à Ansell Portugal, empresa na qual se insere este estágio curricular, para além dos objetivos e motivações que levaram à sua realização. Por se pretender aumentar a repelência das luvas a fluidos biológicos, no capítulo 2 inserem-se fundamentos teóricos acerca da hidrofobicidade e oleofobicidade e estratégias para atingir estas características. Entre estas, destacam-se a modificação química das superfícies recorrendo a compostos como o flúor, silicones ou o seu tratamento por plasma. No capítulo 2 também se apresenta um breve estado da arte sobre modificações de luvas para atingir o mesmo objetivo. O capítulo 3 diz respeito aos materiais utilizados e respetivos procedimentos experimentais envolvidos. Este termina com as técnicas analíticas utilizadas para acompanhamento de cada procedimento ou caracterização das superfícies modificadas. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e sua discussão. Finalmente, o capítulo 5 inclui as conclusões da dissertação e propostas para trabalho futuro tendo em conta os resultados correntemente obtidos.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Hidrofobicidade e oleofobicidade

Ao longo dos anos tem-se verificado um crescente interesse no estudo de superfícies com propriedades de auto-limpeza e, para o estudo ou preparação de superfícies repelentes, pode ser vantajoso o recurso ao biomimetismo como ponto de partida, principalmente de plantas com folhas repelentes à água, tal como a *Nelumbo nucifera* (Lótus). Esta é uma planta com grande interesse na natureza já que apresenta um elevado ângulo de contacto com a água, devido à rugosidade das suas folhas. A rugosidade das folhas é criada pelas suas papilas dérmicas e ceras epicuticulares, tanto à escala micro como nanométrica, e faz com que as gotas de água permaneçam à superfície das mesmas. Assim, conseguem-se folhas superhidrofóbicas, com um ângulo de contacto de cerca de 164° , para além da consequente remoção de partículas e outros contaminantes da sua superfície quando as gotas de água aglomeram e escorrem – fenómeno de autolimpeza (Bhushan e Jung, 2011; Mahadik *et al.*, 2013). O objetivo da modificação de superfícies passa, muitas vezes, pelo mimetismo da flor de Lótus, não só da topografia da sua superfície, como também da química.

Em termos de designação, uma superfície diz-se hidrofílica ou hidrofóbica consoante a sua maior ou menor afinidade com um determinado líquido, em particular com a água, sendo os termos oleofílica e oleofóbica mais adequados para definir a afinidade com óleos e líquidos orgânicos (Bhushan e Jung, 2011; Martin e Bhushan, 2017). Uma vez que o objetivo deste trabalho assenta no aumento da repelência das superfícies em estudo, é conveniente que o ângulo de contacto com água seja o mais elevado possível, mais particularmente superior a 150° .

A química da superfície é a ciência que lida principalmente com a interface entre dois materiais (Gilleo, 2005). Os átomos ou moléculas à superfície de líquidos e sólidos possuem poucas ligações com os átomos vizinhos, razão pela qual apresentam uma energia superior à apresentada pelos átomos ou moléculas semelhantes localizadas no interior dos mesmos. Assim, surge a tensão superficial dos líquidos ou energia de superfície dos sólidos, que caracterizam esta energia adicional. A molhabilidade das superfícies está muito dependente do balanço entre a energia livre de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido (Shirtcliffe *et al.*, 2010).

Em relação à energia de superfície, este parâmetro, característico de um material, está associado em grande extensão ao estado de equilíbrio dos átomos à sua superfície, dependendo da sua

natureza e do seu estado de agregação. Este parâmetro é geralmente apresentado em unidades de energia por unidade de área, mJ.m^{-2} , ou em unidades de força por unidade de comprimento, em dynes.cm^{-1} ou geralmente mN.m^{-1} (Gilleo, 2005; Schuster *et al.*, 2015).

De outro modo, as moléculas do líquido, próximas umas das outras, tendem a exibir forças de atração mútua que são responsáveis pela então chamada tensão superficial, em dynes.cm^{-1} ou igualmente mN.m^{-1} (Gilleo, 2005). Assim, cada líquido irá apresentar um valor específico de tensão superficial e, quanto maior for, maior será a atração intermolecular. Isto leva a uma maior tendência em aglomerar, isto é, de formar uma esfera, como por exemplo na água ($\gamma_L = 72,8 \text{ mN.m}^{-1}$). Esta elevada tensão superficial deve-se principalmente às fortes interações intermoleculares comuns nos líquidos polares, tal como a água que apresenta um elevado grau de ligações de hidrogénio. Por sua vez, os óleos e hidrocarbonetos apresentam uma tensão superficial menor, devido às fracas interações entre moléculas apolares, tal como o octano ($\gamma_L = 21,1 \text{ mN.m}^{-1}$) (Yang *et al.*, 2010; Martin e Bhushan, 2017).

Apesar de todos os esforços realizados em prol do desenvolvimento de superfícies repelentes, este ainda é um desafio para superfícies oleofóbicas que consigam impedir eficazmente que os líquidos com baixa tensão superficial molhem as mesmas, tendo como referência o hidrocarboneto hexadecano, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$ ($\gamma_L = 27,0 \text{ mN.m}^{-1}$). A sua baixa tensão superficial faz com que molhe mais as superfícies, ou seja, para o mesmo substrato, o hexadecano irá apresentar um ângulo de contacto inferior comparado ao da água. Em regra, as gotas de óleos em superfícies lisas apresentam ângulos de contacto inferiores a 90° . Mesmo com o aumento da rugosidade superficial, o ângulo de contacto tende a descer, não seguindo o mesmo comportamento que a água (Almilaji, 2016; Martin e Bhushan, 2017).

Este desafio permanece uma vez que, para uma superfície oleofóbica, a sua energia de superfície deverá ser menor que a conseguida para uma superfície hidrofóbica, razão pela qual se torna difícil encontrar tais propriedades na natureza (Almilaji, 2016). Por outro lado, pode ser útil a formação de geometrias re-entrantes (*re-entrant geometries*) para melhorar a sua repelência, ou seja, saliências com geometrias esféricas, mas que tendem a ser mais estreitas na base (Martin e Bhushan, 2017).

2.1.1. Avaliação do ângulo de contacto em superfícies

Com o objetivo de caracterizar a hidrofilicidade ou hidrofobicidade de uma superfície, bem como a oleofilicidade ou oleofobicidade, recorre-se frequentemente à medição do ângulo de contacto estático, como um método relativamente simples e direto para tal.

A tensão superficial, γ_{LG} , está relacionada com a existência de uma interface entre o líquido e o gás. Quando uma gota de líquido é colocada sobre um sólido, surgem duas interfaces adicionais, sólido-líquido e sólido-gás, levando à formação das tensões interfaciais γ_{SL} e γ_{SG} , respetivamente (Figura 2.1).

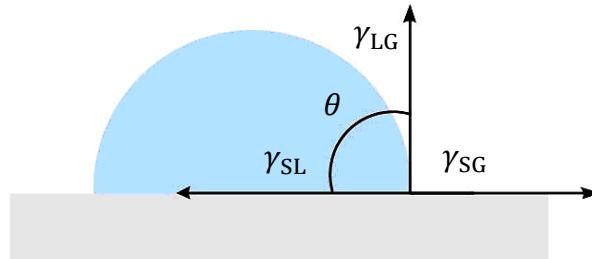


Figura 2.1 – Diagrama representativo das forças presentes na linha de contacto entre as três fases do sistema para uma gota de líquido sobre um sólido.

Uma vez definidas as tensões referidas, o balanço entre as três determina a forma que a gota toma quando um líquido é colocado sobre um sólido. Quando ocorre a formação de uma gota sobre o sólido, existe um ângulo de contacto estático, θ_e , no momento em que a gota estabiliza e entra em equilíbrio mecânico com a superfície. Este é definido como o ângulo entre a tangente à interface líquido-gás no ponto de contacto entre as três fases (sólido-líquido-gás) e a linha de contacto entre o sólido e o líquido, tal como verificado pela Figura 2.1 (Shirtcliffe *et al.*, 2010; Almilaji, 2016). Basicamente, o ângulo que a gota ou a superfície do líquido faz com o sólido plano é representativo da maior ou menor hidrofobicidade ou oleofobicidade.

Nesta linha de pensamento, Young, em 1805, começou por descrever o ângulo de contacto em equilíbrio, através do balanço entre as três tensões. Assim, surge a equação de Young (equação 2.1), com a qual é possível determinar o respetivo ângulo de contacto formado, sendo este independente do tamanho da gota (Almilaji, 2016).

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_e \equiv \cos \theta_e = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.1)$$

Quando $\theta_e = 0^\circ$, verifica-se a formação de um filme à superfície do sólido, isto é, está-se perante uma situação de molhabilidade total e, por esta razão, a superfície é designada por completamente hidrofílica, no caso de o líquido ser água. Esta situação ocorre quando a energia de superfície do sólido é maior do que a tensão superficial do líquido (Gilleo, 2005). Em oposição, surgem as superfícies completamente hidrofóbicas para $\theta_e = 180^\circ$, correspondentes à situação em que é energeticamente desfavorável para uma gota de água estar em contacto com as mesmas. Por sua vez, entre estes limites, se $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$, o ângulo de contacto será menor que 90° , pelo que a superfície se designa por hidrofílica, já que se verifica um espalhamento da gota

de água. Se $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$, o ângulo será superior a 90° , com uma superfície hidrofóbica (Shirtcliffe *et al.*, 2010; Bhushan e Jung, 2011).

Para além do ângulo de contacto estático, pode proceder-se também à medição do ângulo que uma superfície faz em inclinação a partir da qual a gota do líquido se começa a mover ou escorrer pela mesma, que deve ser inferior a 10° . Juntamente com um ângulo estático superior a 150° , conseguem-se as desejadas superfícies superhidrofóbicas (e superoleofóbicas) (Latthe *et al.*, 2009; Mahadik *et al.*, 2013; Martin e Bhushan, 2017).

2.1.2. Determinação da energia de superfície através do ângulo de contacto

Com base no referido, é possível verificar que a medição do ângulo de contacto representa uma das técnicas adequadas e práticas para a determinação da diferença entre a tensão superficial do líquido e a energia de superfície do sólido. Quanto maior for o valor do ângulo formado, maior será essa diferença (Gilleo, 2005).

Uma vez que a tensão superficial de um líquido é mais facilmente determinada do que a energia de superfície de um sólido, recorre-se geralmente ao ângulo de contacto para obter, assim, a energia de superfície dos vários substratos, sendo esta um dos parâmetros finais para caracterização dos mesmos. Através da equação básica de Young (equação 2.1) verifica-se que, com a medição do ângulo de contacto e sabendo a tensão superficial do líquido, é necessário o conhecimento da tensão interfacial sólido-líquido, γ_{SL} , para o cálculo da energia de superfície do sólido (ou a tensão interfacial sólido-gás, γ_{SG}).

Dado que muitas das interações com o meio envolvente dependem da energia de superfície, tais como fenómenos de molhabilidade, adesão ou adsorção do líquido quando este entra em contacto com o substrato, a determinação do seu valor é muito importante, sendo geralmente realizada com base em modelos teóricos. Entre estes, são de referir os métodos de Zisman, de Fowkes, de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK, também designado por modelo da média geométrica), de Wu (ou modelo da média harmónica), de Lifshitz-van der Waals (ou método da teoria ácido-base, LW/AB) e método da equação de estado (*Equation-of-State*, EOS), com particular destaque para os primeiros quatro (Kutnar *et al.*, 2008; Schuster *et al.*, 2015). Enquanto que o método de Zisman recorre ao conceito de energia de superfície crítica, em vez da equação de Young, nos restantes métodos referidos a energia de superfície livre é estimada com base em considerações tomadas em relação às interações moleculares e em hipóteses que relacionam γ_{LG} , γ_{SG} e γ_{SL} (Schuster *et al.*, 2015).

O conceito de energia de superfície crítica, γ_{crit} , introduzido no método de Zisman, é definido pela energia de superfície livre para um líquido que molha completamente a superfície, ou seja, está-se perante a situação em que o ângulo de contacto formado é 0 e, portanto, $\cos \theta = 1$. O seu valor é então determinado através da representação de $\cos \theta$ vs. γ_{LG} para vários líquidos, extrapolando-se de seguida para o valor correspondente a $\cos \theta = 1$. Finalmente, as relações empíricas desenvolvidas por Zisman levam ao valor da energia de superfície com base no valor de energia crítica determinado (Janssen *et al.*, 2006; Schuster *et al.*, 2015).

Em relação aos métodos de Fowkes, OWRK e de Wu, estes baseiam-se na hipótese de que as interações intermoleculares entre duas substâncias apresentam duas componentes principais: a parte dispersiva (ou de London), $\gamma_{\text{LG}}^{\text{d}}$, e a polar (devido às contribuições dadas pelas forças de Keesom e Debye), $\gamma_{\text{LG}}^{\text{p}}$. Nestes métodos, a energia de superfície livre é dada pela soma das duas componentes (Schuster *et al.*, 2015).

Para o método de OWRK, em particular, são necessários no mínimo dois líquidos diferentes (nomeadamente um líquido polar e um líquido com parte dispersiva) para o ajuste linear, recorrendo à equação 2.2. Através desta é possível determinar $\gamma_{\text{SG}}^{\text{p}}$ e $\gamma_{\text{SG}}^{\text{d}}$ com base nas medições dos ângulos de contacto e sabendo a tensão superficial dos líquidos utilizados (Kutnar *et al.*, 2008; Schuster *et al.*, 2015).

$$\frac{\gamma_{\text{LG}}(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_{\text{LG}}^{\text{d}}}} = \sqrt{\gamma_{\text{SG}}^{\text{p}}} \times \sqrt{\frac{\gamma_{\text{LG}}^{\text{p}}}{\gamma_{\text{LG}}^{\text{d}}}} + \sqrt{\gamma_{\text{SG}}^{\text{d}}} \quad (2.2)$$

2.1.3. Efeito da rugosidade da superfície no ângulo de contacto

O ângulo de contacto está dependente de vários fatores, como a energia de superfície, tal como tem vindo a ser referido, mas também da rugosidade da superfície ou a sua limpeza (Bhushan e Jung, 2011). Wenzel começou desde logo por sugerir um modelo que prevê um ângulo de contacto diferente consoante o tipo de superfície a estudar, isto é, o valor obtido difere conforme a superfície é rugosa ou completamente lisa. Em 1936 sugeriu que a rugosidade superficial desempenhava um papel importante quando se pretende o aumento do ângulo de contacto, através do aumento da área superficial (Almilaji, 2016). O seu modelo, pela introdução de um fator de rugosidade, r , prevê que uma superfície que apresente tendências hidrofóbicas pode tornar-se ainda mais hidrofóbica através do aumento da sua rugosidade (Bhushan e Jung, 2011). Para estas superfícies rugosas e hidrofóbicas em particular, ocorrem dois casos extremos, aquando da deposição de uma gota de água. O primeiro caso acontece quando a gota mantém

contacto com a totalidade da superfície rugosa, levando ao aumento da área de contacto interfacial – caso de Wenzel. A sua teoria pode ser expressa pela equação 2.3, onde θ' representa o ângulo de contacto aparente (sobre a superfície rugosa), r o fator de rugosidade, definido pela razão entre a área superficial total e a área projetada, e θ o ângulo de contacto em equilíbrio numa superfície lisa, determinado pela equação 2.1. Esta teoria é aplicada se não existir ar entre as saliências da superfície rugosa (Rao *et al.*, 2009; Almilaji, 2016).

$$\cos \theta' = \frac{r (\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} = r \cos \theta \quad (2.3)$$

Por sua vez, Cassie e Baxter mostraram que uma fase gasosa (ou ar) pode permanecer entre as cavidades formadas na superfície rugosa, levando à existência de interfaces sólido-líquido, como também líquido-gás e, como tal, a gota consegue permanecer sobre as saliências (Shirtcliffe *et al.*, 2010; Bhushan e Jung, 2011). No geral, acredita-se que para superfícies hidrofóbicas as gotas de água permaneçam nas mesmas segundo o modelo de Wenzel, enquanto que para superfícies superhidrofóbicas as gotas de água sigam, preferencialmente, o modelo de Cassie e Baxter (Li *et al.*, 2013). Na Figura 2.2 apresentam-se os dois modelos referidos, de uma forma simplificada.

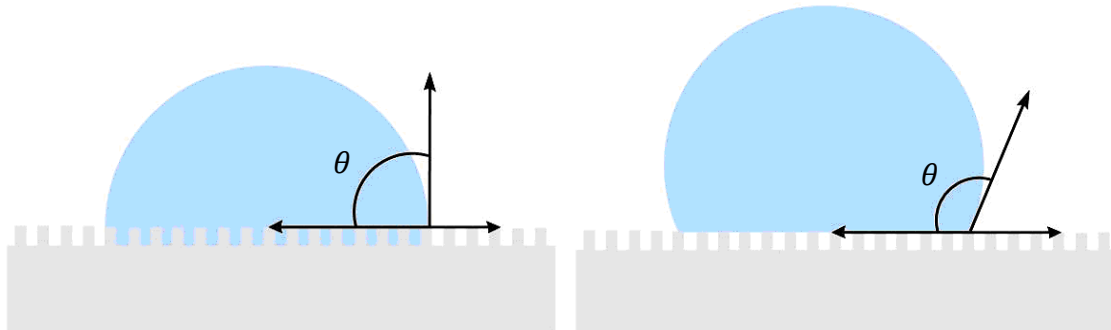


Figura 2.2 – Ângulos de contacto formados em superfícies rugosas, recorrendo ao modelo de Wenzel (à esquerda) e de Cassie-Baxter (à direita).

2.2. Estratégias para o aumento da hidrofobicidade e oleofobicidade das superfícies

O fabrico de superfícies altamente hidrofóbicas tem sido alvo de constante estudo, pelas vantagens e aplicações que daqui possam advir. Por serem superfícies repelentes, podem ser aplicadas em janelas ou vidros dos automóveis, painéis solares, materiais de construção, entre outros, uma vez a água aglomera e escorre pelas mesmas. Isto leva ao já referido fenómeno de auto-limpeza. Além disso, podem ainda ser utilizados na indústria eletrónica e têxtil, para proteção ou isolamento e revestimento de tecidos, bem como em dispositivos óticos ou para a

minimização de contaminações em aplicações biotecnológicas (Dhere *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2015; Martin e Bhushan, 2017).

As propriedades de repelência de um material sólido são determinadas por dois requisitos, são eles a composição química da sua superfície e a sua morfologia (Ganbavle *et al.*, 2011; Mahltig, 2015). Como tal, e para superfícies superhidrofóbicas em particular, é necessário que a superfície seja hidrofóbica e, portanto, deve exibir uma baixa energia de superfície, mas também rugosa.

De um modo geral, para a produção de superfícies modificadas, recorre-se frequentemente a técnicas utilizadas para o fabrico de micro ou nano-estruturas, como a litografia, *plasma etching*, deposição de partículas ou *self-assembly* (Bhushan e Jung, 2011; Tasaltin *et al.*, 2011). Entre as várias técnicas aplicadas, destaca-se o *plasma etching*, que é especialmente utilizado para o aumento da rugosidade (micro e nano escala). A modificação química adequada da superfície inclui também frequentemente a aplicação de um material hidrofóbico na mesma (Hsieh *et al.*, 2005). Neste caso, destaca-se o seu revestimento por *dip* ou *spray coating*, sol-gel, deposição química em fase de vapor (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) ou a modificação por plasma (Bhushan e Jung, 2011; Mahadik *et al.*, 2013).

Dada a simplicidade operatória para revestimentos, as técnicas de *dip* ou *spray coating* ainda continuam a ser amplamente utilizadas. O método de *dip coating* representa um dos processos de revestimento mais antigos aplicados industrialmente. Este método será também largamente usado neste trabalho. O substrato é imerso numa solução com o agente de modificação pretendido e posteriormente retirado, a velocidade constante, de modo a que se consiga atingir a interação suficiente entre a superfície e o agente de modificação para formar o filme. Após se ter retirado o substrato e seguidamente drenado, para retirar o excesso de solução ou solvente, segue-se a fase de evaporação, verificando-se a formação do filme fino. Os tempos de imersão são ajustados conforme a espessura e uniformidade pretendidas para o revestimento (Bernheim, 2005; Brinker, 2013). Este método está esquematicamente representado na Figura 2.3.

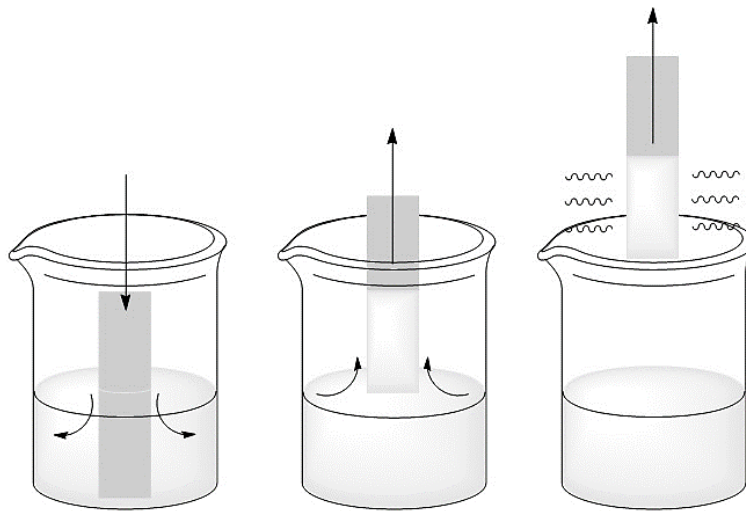


Figura 2.3 – Método de *dip coating*, com as fases de imersão e recolha do substrato e evaporação de parte da solução para a formação do filme.

Por sua vez, a espessura do revestimento pretendida, h_0 , é principalmente definida pela velocidade com que o substrato é retirado da solução, U_0 , e pela viscosidade da solução, η . Se a velocidade do substrato (geralmente entre $\sim 1-10 \text{ mm.s}^{-1}$) e a viscosidade da solução forem baixas, então a espessura do revestimento pode ser calculada recorrendo à relação de Landau e Levich, a qual tem em conta a tensão superficial do líquido (Schmidt e Mennig, 2000; Brinker, 2013):

$$h_0 = 0.94 \frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LG}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.4)$$

O *spray coating*, ou *air spray*, apresenta-se como um método de fácil implementação que pode levar à formação de rugosidade à micro e nano-escala. Além disso, pode ser facilmente utilizado para o revestimento de superfícies a larga escala (Almilaji, 2016).

No entanto, apesar dos vários métodos possíveis para a criação ou fabrico de superfícies superhidrofóbicas, muitos deles requerem equipamentos especiais ou materiais dispendiosos, outros apenas podem ser aplicados em superfícies específicas, o que por si só pode limitar o seu desenvolvimento para aplicação à escala industrial (Li *et al.*, 2013; Mahadik *et al.*, 2013).

De forma simplificada, quando se pretende a alteração química das superfícies, a diminuição da sua energia de superfície é possível com compostos com baixa tensão superficial. Quando se pretende a alteração morfológica das superfícies, o tratamento por plasma ou o seu revestimento com partículas são geralmente as abordagens a seguir.

2.2.1. Modificação de superfícies com flúor

Devido à sua polaridade, a água é miscível em líquidos polares e imiscível em solventes apolares, tal como os óleos. Por esta razão, se uma superfície for semelhante à de um óleo, então, teoricamente, será hidrofóbica. O contrário pode ser útil quando se pretende uma superfície oleofóbica, podendo revestir-se esta com grupos polares. Nesta linha de pensamento, torna-se complicado criar uma superfície com estas propriedades contrárias (Mahltig, 2015).

Assim, a abordagem usualmente empregue passa pela grande diminuição da energia de superfície, face não só à água como também aos óleos. Quimicamente, sabe-se que a tensão superficial de grupos funcionais segue a seguinte ordem: $-CF_3 < -CF_2 < -CH_3 < -CH_2$, uma vez que o grupo $-CF_3$ apresenta uma tensão superficial de 6 mN.m^{-1} , enquanto que o grupo $-CH_3$ apresenta uma tensão superficial entre 20 a 24 mN.m^{-1} (Mahltig, 2015). Por isso, quando se pretende a redução da energia de superfície de vários materiais, esta é geralmente conseguida recorrendo a compostos com flúor. São exemplos os fluorocarbonos, entre outros fluoretos, como o hexafluoreto de enxofre, SF_6 , que apresenta igualmente baixa tensão superficial, cerca de $5,6 \text{ mN.m}^{-1}$ (Gilleo, 2005; Hsieh *et al.*, 2005). Como tal, com base neste tipo de compostos, é possível tornar superfícies lisas e homogéneas em superfícies repelentes a água e óleos.

Entre todos os elementos, o flúor apresenta várias propriedades que o tornam bastante interessante para a formação de superfícies não molháveis, tal como a sua elevada eletronegatividade e baixa suscetibilidade a forças de dispersão de London. Isto resulta em fracas forças intermoleculares e de adesão e coesão, e, portanto, em valores muito baixos das componentes dispersiva e polar da energia de superfície deste tipo de materiais (Martin e Bhushan, 2017). Deste modo, a fluorinação de superfícies, geralmente poliméricas, é uma técnica bastante conhecida quando se pretende uma superfície com propriedades únicas, não só com uma baixa energia de superfície, mas também com uma baixa carga eletrostática, baixo coeficiente de fricção e quimicamente inerte. Estas características encontram potencial aplicação em roupa de proteção, implantes médicos ou na microeletrónica (Woodward *et al.*, 2003; Schlögl *et al.*, 2011).

Este tipo de modificação de superfícies pode ser obtido por vários métodos, quer seja por uma exposição direta a misturas de gases com flúor, modificação ou polimerização por plasma com CF_4 ou SF_6 , polimerização *in situ*/por enxerto com monómeros de flúor, entre outros (Schlögl *et al.*, 2011). Segundo Schlögl *et al.* (2011), o processo de fluorinação direto, recorrendo a misturas de flúor com gases inertes ou oxigénio, é uma técnica recorrente quando se pretende

a modificação de superfícies poliméricas, como poliolefinas, poliésteres ou polissulfonas. Estes autores observaram que este processo, quando aplicado a filmes de borracha natural, leva à formação de ligações C-F ou grupos CF_2 e CF_3 , devido à quebra das ligações C-H e à saturação das ligações duplas C=C. Com uma mistura de 10 vol.% de flúor diluído em N_2 , 60 minutos foram suficientes para se verificar um aumento no ângulo de contacto com água, de 105° para 119° , bem como uma diminuição da energia de superfície da borracha.

Apesar da grande diminuição da energia de superfície que o flúor confere, se a sua aplicação for complementada com o aumento da rugosidade superficial com óxidos de silício ou titânio consegue-se um maior efeito de repelência. Para estudar tal influência na repelência a água e óleos, Hsieh *et al.* (2005) revestiram superfícies com nanopartículas de óxido de titânio e copolímero de perfluoroalquil-metacrilato. Este último, para além do aumento da hidrofobicidade, atua como agente de ligação entre as nanopartículas e o substrato. Após a sua aplicação, verificou-se um aumento no ângulo de contacto obtido, de 105° para 164° para água, e de 96° para 144° para etileno-glicol. Estes resultados devem-se ao aumento da rugosidade juntamente com a incorporação de átomos de flúor na superfície. Nesta linha, Martin e Bhushan (2017), recorrendo simplesmente ao *spray coating* de nanopartículas de SiO_2 hidrofóbicas (10 nm) e uma resina de silicone como agente de ligação, tornaram filmes de polidimetilsiloxano (PDMS) superhidrofóbicos. Os filmes de PDMS apresentavam um ângulo de contacto original com água e hexadecano de $113 \pm 2^\circ$ e $52 \pm 2^\circ$, respetivamente. Quando revestidos com as nanopartículas de SiO_2 , verificou-se uma melhoria no ângulo de contacto com água para $158 \pm 2^\circ$. Porém, ainda se verificava uma molhabilidade por parte do hexadecano. Em seguida, a deposição em fase de vapor de um fluorossilano (triclouro(1H,1H,2H,2H-perfluoro-octil)silano) no revestimento levou ao estado de superoleofobicidade dos filmes. Com a sua deposição, o ângulo de contacto com a água não se alterou, mas para o hexadecano conseguiram-se ângulos de contacto de $156 \pm 2^\circ$. Estes resultados indicam que a diminuição da energia de superfície foi tal que se conseguiram filmes superoleofóbicos. Assim, com o estado de oleofobicidade, os materiais produzidos podem ser interessantes para o revestimento interno de *pipelines* para óleos, assegurando a sua baixa adesão, ou para ecrãs táteis em dispositivos eletrónicos, para o fenómeno de anti-manchas (Martin e Bhushan, 2017).

Apesar das evidentes vantagens do processo de fluorinação, as preocupações por parte da indústria têm sido crescentes. Na sua utilização, a tendência inicial passava especialmente pela utilização de grupos com 8 carbonos, isto é, $-(\text{CF}_2)_8\text{F}$. No entanto, o uso destes grupos está sob grande pressão em termos regulamentares, devido aos potenciais danos para a saúde e ambiente

destas cadeias fluoradas. O SF₆, em particular, devido ao seu elevado período de vida e rápido crescimento anual, é um dos principais poluentes controlados pelo protocolo de Kyoto. A sua degradação pode levar à formação de subprodutos tóxicos, como SF₄, SF₂, HF, H₂S, entre outros. Por esta razão, encontrar alternativas para o fabrico de revestimentos com menor impacto torna-se uma tarefa com importância crescente (Rao *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2016).

2.2.2. Modificação de superfícies com siloxanos e silanos

Os materiais com base em organosilanos apresentam-se como uma alternativa cada vez mais atrativa para revestimentos devido às preocupações crescentes com o uso de compostos fluorados (Zhang *et al.*, 2016). Atualmente, os polissiloxanos, geralmente designados por silicones como referência a polidimetilsiloxanos lineares, são dos materiais poliméricos mais versáteis e com grande importância para aplicações biomédicas, não só pela sua biocompatibilidade, como também pela sua estabilidade térmica e química, baixa condutividade elétrica e transparência. Estes são formados por cadeias constituídas por ligações iónico-covalentes – siloxano, e grupos orgânicos R (normalmente alquilos) ligados aos átomos de silício. Quando ajustadas, tais propriedades podem levar a materiais interessantes para as mais variadas aplicações: encapsulamentos, revestimentos, dispositivos médicos e microfluidicos, e litografia (Ortiz-Acosta, 2012).

O polidimetilsiloxano é um silicone com inúmeras propriedades interessantes, como o facto de ser quimicamente inerte, termicamente estável, permeável a gases, transparente, flexível, biocompatível e não tóxico. Estas propriedades tornam-no num material extremamente atrativo para aplicações biomédicas, onde as propriedades de auto-limpeza, *antifouling* e baixa adesão são importantes (Mata *et al.*, 2005; Martin e Bhushan, 2017). Além disso, é um polímero que apresenta baixa energia de superfície, cerca de 22 mN.m⁻¹ (Eckberg, 2005). Todas estas propriedades estão dependentes do grupo funcional R que, no caso do PDMS, devido aos seus grupos metilo (Figura 2.4), pode ainda criar filmes com elevada flexibilidade e com boas propriedades hidrofóbicas (Colas, 2005).

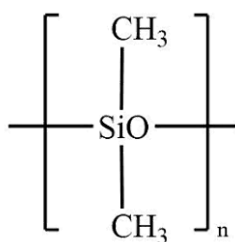


Figura 2.4 – Estrutura química de um polidimetilsiloxano linear, com n um número inteiro superior a 1.

Quimicamente, a estabilidade dos siloxanos é explicada principalmente pela energia da ligação Si–O que é polarizada devido à diferença de eletronegatividades entre os elementos. Por sua vez, é mais forte que a observada nas ligações Si–C. Quando aplicados sobre um certo substrato, os siloxanos são irreversivelmente convertidos em filmes reticulados, através de reações químicas geralmente aceleradas termicamente entre as cadeias de silicone (pré-polímeros de base) e os respetivos agentes de cura. Para além da temperatura, estas reações ocorrem comumente na presença de catalisadores e, como tal, a mistura entre o pré-polímero de silicone e o agente de cura dá início ao processo de reticulação (Eckberg, 2005).

Com base no apresentado, conclui-se que a estabilidade química e o baixo impacto ambiental do PDMS tornam-no uma opção promissora para a substituição de compostos com flúor. Além disso, a hidrofobicidade conferida por estes últimos está dependente da quantidade de flúor por átomo de carbono, enquanto que para o PDMS a hidrofobicidade está dependente da sua percentagem mássica e peso molecular (Zhang *et al.*, 2016).

A reticulação de silicones através do aumento da temperatura é geralmente classificada em dois tipos: por condensação ou por adição. Os primeiros sistemas são aplicados como soluções em solventes orgânicos – tolueno ou heptano, ou emulsões óleo-em-água, já que é necessário um meio de dispersão para evitar a formação de um gel reticulado insolúvel em pouco tempo, mesmo à temperatura ambiente. Por sua vez, nos sistemas por adição, as reações de grupos orgânicos insaturados com grupos Si–H, presentes no agente de reticulação, ocorrem na presença de catalisadores, sem a necessidade de solventes. De outra forma, a reação de cura consiste basicamente na adição do grupo Si–H à ligação dupla, por um processo também designado por hidrossililação, tal como ocorre no *Sylgard*® 184, apresentado mais adiante (Eckberg, 2005). Na Figura 2.5 apresenta-se o esquema reacional envolvido.

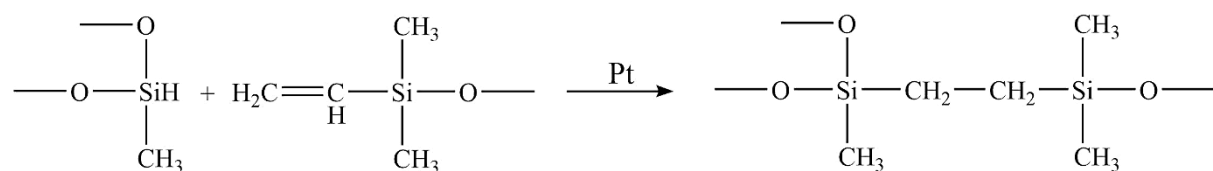


Figura 2.5 – Esquema reacional de um sistema de cura por adição - reação de hidrossililação. Adaptado de Archer (2004).

O facto de estas reações recorrerem a catalisadores, tais como complexos de platina, ródio, entre outros metais preciosos, tem-se tornado bastante vantajoso, já que promovem eficazmente a reticulação dos grupos Si–H com Si–vinilo, em concentrações em que o seu uso é, ainda assim, económico, apesar do seu preço. Por outro lado, é possível controlar o tempo e temperatura da reticulação, sem nunca ocorrer a formação de subprodutos (Archer, 2004; Eckberg, 2005). Para

além dos catalisadores, é comum a utilização de inibidores no pré-polímero. Assim, durante o processo de reticulação, os grupos Si-H e Si-vinilo são coordenados com o centro do catalisador de platina. O inibidor é responsável por prevenir o acesso ao catalisador a baixa temperatura, mas o mesmo já não ocorre quando esta aumenta (Eckberg, 2005).

Quando se consegue promover uma boa adesão ao substrato a revestir, tal como representado na Figura 2.6, é de esperar que os grupos metilo à superfície consigam promover uma maior repelência a líquidos já que, tal como referido, são grupos funcionais característicos por conferir hidrofobicidade. Em muitos substratos, esta adesão pode requerer um pré-tratamento à superfície a revestir, quer seja por plasma ou descarga de corona, ou mesmo um pré-revestimento primário (Eckberg, 2005). O tratamento por plasma ou descarga de corona é um dos métodos utilizados quando se pretende aumentar a energia de superfície do substrato e, portanto, torná-lo mais reativo, como explicado mais adiante.

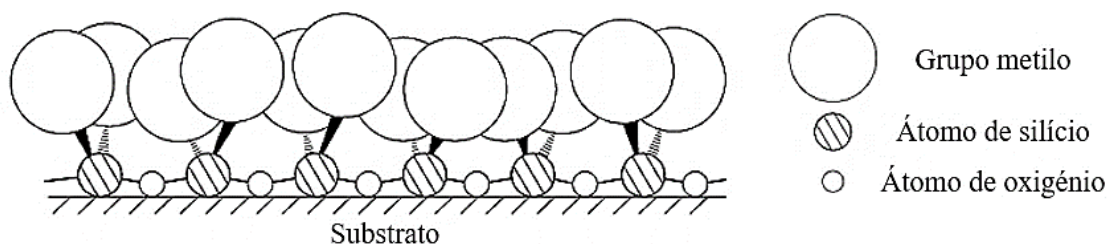


Figura 2.6 – Representação esquemática de um revestimento com polidimetilsiloxano. Adaptado de Eckberg (2005).

Na Tabela 2.1 apresenta-se uma breve referência a trabalhos que estudaram revestimentos de vários substratos recorrendo a polissiloxanos.

Tabela 2.1 – Trabalhos na literatura com a preparação de revestimentos hidrofóbicos recorrendo a polissiloxanos.

Autores	Sistema	Procedimento e Resultados
Fang <i>et al.</i> , 2004	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimento de substratos de vidro, metal ou polímeros, com um filme hidrofóbico de silicone com um grupo funcional (OH) capaz de realizar uma reação de condensação com grupos hidroxilo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mistura dos componentes (PDMS líquido com grupos funcionais -OH e solvente). • Aplicação da solução por <i>spray coating</i>. • Reação de condensação entre os grupos funcionais do silicone e os grupos hidrolisáveis do substrato. • Após aplicação, parte da composição evapora, formando-se o filme desejado. • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - 95° para composições com polissiloxano, etanol, isopropanol e ácido acético em vidro. • Medição da resistência à abrasão (norma ASTM D5725-99): <ul style="list-style-type: none"> - Ângulo de contacto de 60°, após 10 000 ciclos de abrasão.

Tabela 2.1 – Trabalhos na literatura com a preparação de revestimentos hidrofóbicos recorrendo a polissiloxanos (*continuação*).

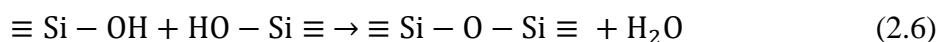
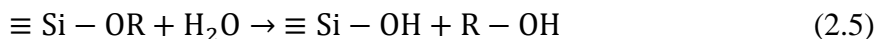
Autores	Sistema	Procedimento e Resultados
Li <i>et al.</i> , 2013	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimentos hidrofóbicos compostos por nanopartículas de sílica hidrofóbica e PDMS terminado com grupos hidroxilo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Lavagem do substrato (vidro) com água e etanol. • Adição dos compostos: 0,5 g PDMS, 0,01 g <i>dibutyltin dilaurate</i> (DBTDL), 0,1 g tetraetilortosilicato (TEOS), partículas de sílica em 15 mL de n-hexano. • Agitação em ultrassons e magnética, durante 1 h. • Aplicação da solução por <i>spray coating</i> e reticulação da mesma, durante 30 min, a 45°C. • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - 104,5° para uma superfície com PDMS e TEOS. - 153,4° após o aumento da razão mássica de partículas de SiO₂.
Kumar <i>et al.</i> , 2015	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimentos com PDMS (terminado com grupos hidroxilo), TEOS e sílica (como <i>particle fillers</i>, 10-20 nm). 	<ul style="list-style-type: none"> • Mistura de tetrahidrofurano, água desionizada e isopropanol, a 80°C. • Adição de ácido clorídrico, para diminuição do pH. • Adição do PDMS e TEOS, em simultâneo, e agitação do sol durante 12 h a 80°C. • Adição das partículas de sílica. • Aplicação da solução em vidro, via <i>spraying</i>, com a sua secagem e reticulação a 120°C, durante 90 min. • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - 112° para uma razão mássica de TEOS:PDMS = 70:30. - 154° para 10 wt.% de partículas, para os três sistemas estudados de TEOS:PDMS (70:30, 80:20 e 90:10).

Os resultados obtidos permitem confirmar o potencial de aplicabilidade destes compostos no mercado devido à baixa energia de superfície conferida pelo revestimento de PDMS. É ainda de notar que, com a incorporação de partículas de sílica, a elevada rugosidade conferida ao substrato leva ao aumento da repelência à água.

Neste seguimento, surgem outros compostos como possíveis agentes de modificação de superfícies, tal como os alcoxissilanos com a forma $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), em que, recorrendo ao processo sol-gel, o objetivo é promover primeiramente a sua hidrólise e, posteriormente, a sua condensação na superfície do substrato.

Inicialmente, os precursores de sílica são hidrolisados na presença de água, quer seja em condições ácidas ou básicas, verificando-se a formação de grupos silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) instáveis. Estes reagem entre si, por reações de condensação, dando-se a formação do sol, uma suspensão

coloidal de partículas sólidas num meio líquido. Passado algum tempo, tem início a fase de policondensação da suspensão, onde se dá a formação do gel. A condensação/policondensação é favorecida em detrimento da hidrólise em condições alcalinas, por isso geralmente usa-se base como catalisador (tal como NH_4OH). Finalmente, seguem-se as fases de envelhecimento, lavagem e secagem do gel. Durante as fases de hidrólise e condensação, ocorre a libertação de um álcool e água, respetivamente, tal como verificado pelo esquema reacional seguinte (Brinker e Scherer, 1990):



Quanto à reação de hidrólise (equação 2.5), ocorre a substituição de grupos alcóxido ($-\text{OR}$) por grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), enquanto que, na fase de condensação (equação 2.6) verifica-se a formação de ligações siloxano ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) (Brinker e Scherer, 1990).

Quando se usa um silano com a forma típica RSiX_3 , este apresenta um grupo funcional R não hidrolisável e um grupo X hidrolisável, com a consequente formação de uma espécie hidrolisada com a forma $\text{RSi}(\text{OH})_3$ (Archer, 2004). As reações de hidrólise e condensação no caso de um trialcóxissilano podem ser esquematicamente representadas pela Figura 2.7. As espécies não hidrolisadas podem igualmente reagir, ocorrendo a formação de álcool – alcoólise (Figura 2.7 b)).

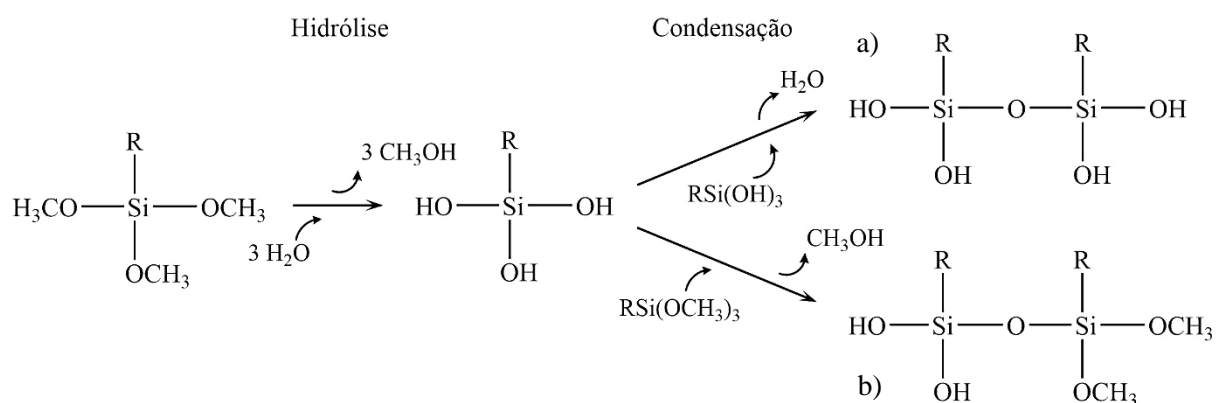


Figura 2.7 – Esquema reacional da hidrólise e condensação de um trialcóxissilano, com libertação de a) água e b) álcool.

Como no presente trabalho se pretende a formação de um filme à superfície do substrato, as duas primeiras etapas deste processo merecem destaque. Na verdade, um dos aspetos tecnológicos importantes no processo sol-gel é que, antes da fase de gelificação, o sol ou a própria solução são ideais para a preparação de filmes finos, através de métodos como *dipping*, *spinning* ou *spraying*. Mesmo quando comparado com outros métodos, como CVD ou

sputtering, a formação de filmes recorrendo ao processo sol-gel é um método que requer consideravelmente menos equipamentos e apresenta um baixo custo associado. Além disso, é um processo vantajoso pela possibilidade de controlar a microestrutura do filme formado, tal como o volume dos poros, o seu tamanho e a área superficial (Brinker e Scherer, 1990; Ganbavle *et al.*, 2011).

Uma vez hidrolisado o precursor, segue-se a fase de condensação dos grupos silanol, pelo que, se o substrato for devidamente preparado para apresentar grupos hidroxilo, é de esperar que na fase de condensação ocorra a ligação não só entre os grupos do precursor, como também entre estes e os grupos presentes no substrato. Assim, o grupo funcional R fica responsável por conferir as propriedades desejadas (Brinker e Scherer, 1990; Archer, 2004). Na Figura 2.8 apresenta-se o esquema reacional proposto para as ligações que ocorrem entre o precursor e o substrato.

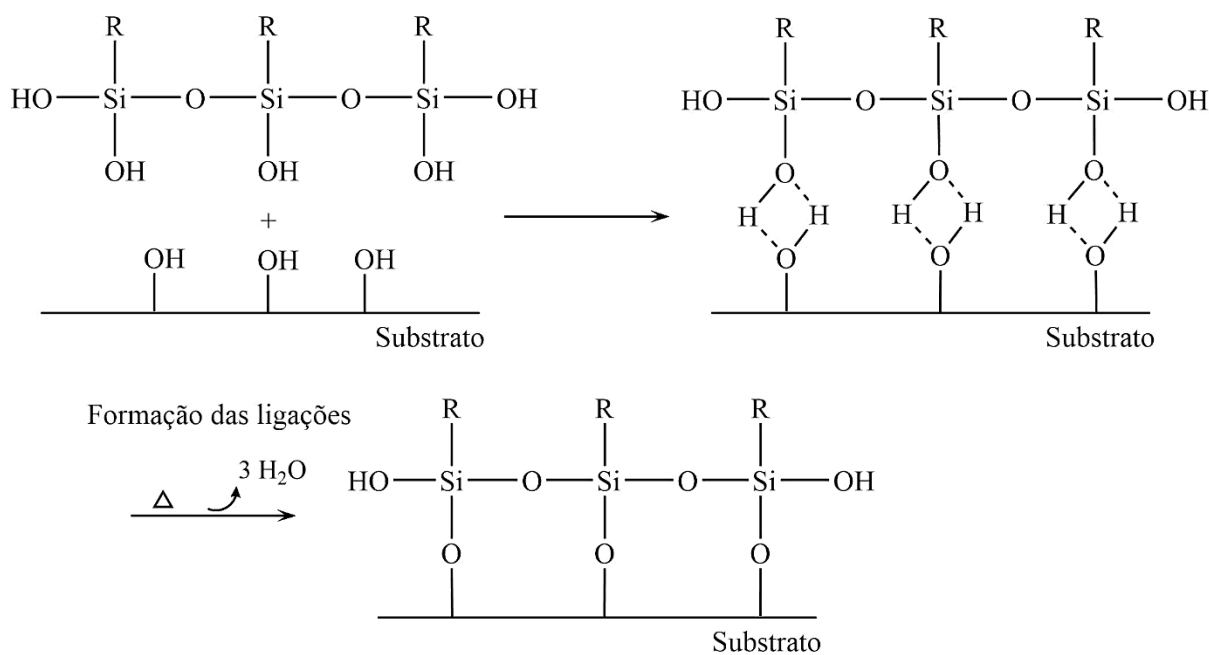


Figura 2.8 – Esquema reacional da ligação entre um trialcoxissilano, após as fases de hidrólise e condensação, com um substrato funcionalizado com grupos hidroxilo. Adaptado de Archer (2004).

Os esquemas reacionais anteriormente apresentados dizem respeito a um trialcoxissilano, *i.e.*, com apenas um grupo R ligado ao silício. De acordo com as propriedades pretendidas com os revestimentos, pode ser conveniente aumentar o número de grupos R até à situação em que o alcóxido tem a forma R₃SiX. Dependendo da estrutura do precursor, os esquemas de hidrólise e condensação são semelhantes aos apresentados nas Figuras 2.7 e 2.8 com as devidas adaptações.

Na Tabela 2.2 apresentam-se trabalhos encontrados na literatura em que se prepararam revestimentos de sílica hidrofóbicos pelo processo sol-gel.

Tabela 2.2 – Trabalhos na literatura com a preparação de filmes de sílica hidrofóbicos para revestimentos, com base no processo sol-gel.

Autores	Sistema	Procedimento e Resultados
Rao <i>et al.</i> , 2009	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimento de superfícies (vidro) com um filme de sílica transparente e superhidrofóbico, com base em MTMS através do método de sol-gel. • Modificação do filme com hexametildisilazano (HMDZ) ou trimetilclorosilano (TMCS). 	<ul style="list-style-type: none"> • Lavagem do substrato de vidro com ácido crômico, detergente, água e acetona. • Adição de MTMS, metanol e água, numa razão molar de 1:10,56:4,16, respetivamente, com NH₄OH (5 M). • Agitação da solução durante 15 min. • Aplicação da solução em vidro por <i>dip coating</i>. • Secagem do substrato a T_{amb} (27°C) durante 40 min, e a 150°C durante 1 h (aumento da temperatura 2°C/min). • Imersão dos substratos em soluções de 5% de HMDZ ou TMCS em hexano, durante 2 h a 50°C. • Secagem a 100 e 150°C, respetivamente, durante 2 h (2°C/min). • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - 138° e 166° para filmes de sílica com 5% de HMDZ e TMCS, respetivamente.
Latthe <i>et al.</i> , 2009	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimento de superfícies (vidro) com filmes de sílica superhidrofóbicos, através do método de sol-gel com TEOS como precursor e trimetiletoxissilano (TMES) como co-precursor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Adição de TEOS, TMES, metanol e base (NH₄OH, 2 M), numa razão molar de 1:38,6:8,68 para TEOS:MeOH:H₂O, e entre 0 e 1,1 para TMES/TEOS. • Agitação da solução durante 20 minutos. • Aplicação da solução em substratos de vidro por <i>dip coating</i>. • Secagem a T_{amb} durante 1 h, e a 150°C durante 2 h (aumento da temperatura 1°C/min) para remoção do solvente residual. • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - 151° para filmes de sílica preparados com uma razão molar de TMES/TEOS = 1,1.
Rao <i>et al.</i> , 2010	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimentos de superfícies (vidro) com filmes de sílica superhidrofóbicos, através do método de sol-gel com metiltrietoxissilano (MTES) como precursor e feniltrietoxissilano (PhTMS) como co-precursor. 	<ul style="list-style-type: none"> • Adição de MTES, PhTMS, metanol e NH₄OH (2 M), numa razão molar de 1:12,90:4,74 para MTES:MeOH:H₂O, e entre 0 e 0,22 para PhTMS/MTES. • Agitação da solução durante 5 h. • Aplicação da solução em substratos de vidro por <i>dip coating</i>. • Secagem a 27°C durante 6 h, e a 150°C durante 4 h (aumento da temperatura 1°C/min). • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - 164° para filmes de sílica preparados com uma razão molar de PhTMS/MTES = 0,22.

Tabela 2.2 – Trabalhos na literatura com a preparação de filmes de sílica hidrofóbicos para revestimentos, com base no processo sol-gel (*continuação*).

Autores	Sistema	Procedimento e Resultados
Yang <i>et al.</i> , 2010	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimento de malhas de aço inoxidável com filmes de sílica superhidrofóbicos e superoleofílicos, com base em TEOS e MTES como precursores através do método de sol-gel. 	<ul style="list-style-type: none"> • Adição de TEOS e etanol a uma mistura de amónia (NH₃, 25%), água e etanol. • Agitação da solução durante 90 min para obtenção de sílica coloidal. • Adição de uma mistura de MTES e etanol. • Agitação da solução durante 19 h a 60°C, e envelhecimento do sol durante 3 dias a T_{amb}. • Aplicação da solução por <i>dip coating</i>, durante 5 min. • Secagem a 100°C durante 30 min e a 400°C durante 2 h. • Medição dos ângulos de contacto: <ul style="list-style-type: none"> - 159,2° para água, em filmes de sílica preparados com uma razão molar de MTES/TEOS = 1. - 98,3° para diiodometano, em $t = 0$ s, para uma razão molar de MTES/TEOS = 0,67, com diminuição até 0° após 6,71 s devido à estrutura porosa final.
Ganbavle <i>et al.</i> , 2011	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimento de superfícies (vidro) com filmes de sílica hidrofóbicos, com base em MTMS e TEOS como precursores através do método de sol-gel. 	<ul style="list-style-type: none"> • Lavagem do substrato (vidro) com ácido crómico, detergente, água e acetona. • Adição de TEOS, MTMS, metanol e fluoreto de amónio (NH₄F, 0,1 M), numa razão molar de 1:33,15:6,06 para TEOS:MeOH:H₂O, e entre 0 e 7,84 para MTMS/TEOS. • Agitação da solução durante 30 min. Após adição da base, agitação durante 15 min. • Aplicação da solução por <i>dip coating</i>. • Secagem a 27°C durante 40 min, e a 150°C durante 2 h (aumento da temperatura 1°C/min). • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - 135° para filmes de sílica preparados com uma razão molar de MTMS/TEOS = 1,57.

Com base na Tabela 2.2 é possível confirmar a potencialidade do processo sol-gel para o fabrico de revestimentos, especialmente pela sua fácil implementação. Recorrendo a grupos metilo, tais revestimentos conseguem conferir o efeito de superhidrofobicidade desejado. Além disso, é ainda de notar que as formulações referidas evitam o uso de compostos fluorados, atingindo-se igualmente grande repelência da água. Apesar de todos os esforços em criar superfícies superhidrofóbicas com tais compostos, a sua repelência a óleos continua a ser pouco reportada.

Para se obterem novamente superfícies repelentes, a utilização de outros compostos pode ser igualmente vantajosa, tal como o hexametildisilazano. O HMDZ, (CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃, é um

bis-silano cuja atividade química deriva da presença de um átomo de azoto altamente reativo (Figura 2.9).

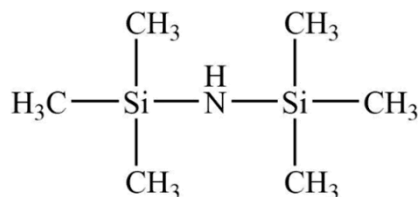
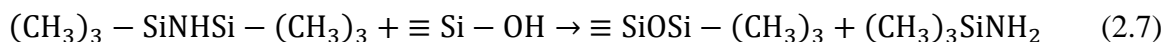


Figura 2.9 – Estrutura molecular do hexametildisilazano.

Tasaltin *et al.* (2011) prepararam superfícies superhidrofóbicas com base em óxido de alumínio nanoporoso revestido com HMDZ, verificando-se que as moléculas do silano reagem fortemente com os grupos hidroxilo livres da alumina. Inicialmente, as superfícies de alumina (tanto um filme fino como uma superfície porosa) foram preparadas através de um processo de anodização e, de modo a aumentar a densidade de grupos hidroxilo à superfície, as amostras foram imersas em água desionizada, a 100°C durante 1 minuto. Posteriormente, estas foram secas a 50°C de forma a retirar o líquido em excesso. Finalmente, as amostras foram expostas a vapor de HMDZ a 100°C, durante vários tempos de exposição (4 a 9 horas, com 3 repetições em cada procedimento). Após o tratamento referido, determinaram-se os ângulos de contacto com água, tendo-se obtido $82,9 \pm 3^\circ$ para os filmes finos, e $145,3 \pm 0,2^\circ$ para as superfícies porosas, ambos com ciclos de 4 horas. Estes resultados indicam, claramente, a necessidade de combinar a rugosidade superficial com um revestimento hidrofóbico.

O HMDZ é geralmente utilizado como agente de silanização de sílica. Durante este tipo de reações, os grupos hidroxilo da superfície são os principais grupos envolvidos, com a consequente diminuição da hidrofilicidade da mesma à medida que estes grupos são substituídos ou removidos. Através da introdução de ligações $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ na superfície, verifica-se a formação de amoníaco como subproduto principal (Equações 2.7 e 2.8), mas também se pode formar hexametildisiloxano (HMDSO), azoto e até metano, dependendo da temperatura da reação (Gun'ko *et al.*, 2000; Slavov *et al.*, 2000).



Segundo Slavov *et al.* (2000), até 200°C essencialmente todo o azoto que constitui o HMDZ leva à formação de produtos gasosos como NH_3 e N_2 , durante a silanização de SiO_2 . Quanto às ligações $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$, 50% destes grupos estiveram envolvidos na formação de HMDSO. A

restante quantidade ligou-se eficazmente à superfície da sílica, o que levou à melhoria do estado de hidrofobicidade. A formação de CH₄, apesar de em pouca quantidade, verificou-se acima dos 300°C.

Para a silanização de álcoois e fenóis, esta reação requer não só elevadas temperaturas, como também o uso de catalisadores e excesso de reagentes, por estar associada a elevados tempos reacionais. A desvantagem associada a este processo é a necessidade de ativar o HMDZ através do uso de catalisadores ou solventes específicos. Entre os catalisadores, o ácido sulfúrico e o TMCS são alguns exemplos, entre outros. Como solventes, a dimetilformamida, o tetrahidrofurano e o hexano têm sido geralmente reportados. De igual modo, o amoníaco apresenta-se como subproduto principal (Kadam e Kim, 2010; Zareyee *et al.*, 2011).

Uma vez que o substrato utilizado neste trabalho são luvas de poli-isopreno, com uma série de ligações duplas C=C, uma das estratégias pode ser a reação direta entre estas e o HMDZ. No fundo, está-se perante a adição da ligação N-H ao longo das várias ligações C=C (*intermolecular hydroamination*), reação que tem ganho cada vez mais interesse. Contudo, este tipo de reações é geralmente catalisado por complexos de metais de transição ou até de lantanídeos, com condições tais que as tornam difíceis de implementar diretamente, apesar da variedade de intermediários ou produtos que daqui possam surgir, principalmente em áreas como a química orgânica ou medicinal (Tamaddoni Jahromi *et al.*, 2012).

2.2.3. Modificação de superfícies com plasma

O plasma, muitas vezes referido como o quarto estado da matéria, é produzido através da excitação de um gás com energia elétrica e consiste não só em partículas carregadas, compostas por iões positivos e negativos, mas também noutros tipos de fragmentos, como radicais livres, átomos ou moléculas. Devido à sua elevada reatividade, o plasma é muitas vezes aplicado quando se pretende a modificação de superfícies, com o objetivo de aumentar tanto a sua dureza ou rugosidade, como também torná-las mais propícias à adesão (Ebnesajjad, 2014).

O tratamento por plasma é, provavelmente, uma das técnicas mais versáteis para o tratamento de superfícies e, dependendo dos gases utilizados, como argon, oxigénio, azoto, flúor ou mesmo dióxido de carbono, conseguem-se propriedades únicas para cada tipo de aplicação pretendida (Ebnesajjad, 2014). Em relação ao tipo de plasma, existe o plasma atmosférico (*atmospheric pressure plasma*, APP), do qual se destaca a descarga por corona (*corona discharge*), e o plasma de baixa pressão (*vacuum* ou *low-pressure plasma*) (Shishoo, 2007).

Em relação à descarga por corona, estes sistemas têm a vantagem de operar à pressão atmosférica com o ar ambiente como gás reagente para os vários tratamentos. Por isso, apresenta uma baixa complexidade quando comparada com o tratamento por plasma de baixa pressão. Este último, por sua vez, é um tratamento em condições mais controladas, que recorre a uma bomba de vácuo para se atingirem pressões na ordem dos 10^{-2} a 10^{-3} mbar, e o gás introduzido na câmara é ionizado com a ajuda de um gerador de alta frequência (Shishoo, 2007).

Na Figura 2.10 apresenta-se um esquema que resume brevemente as principais aplicações de um tratamento por plasma, sobretudo o de baixa pressão. Entre aquelas referidas, a ativação da superfície e o seu *etching* são aquelas que têm maior relevo para este trabalho.

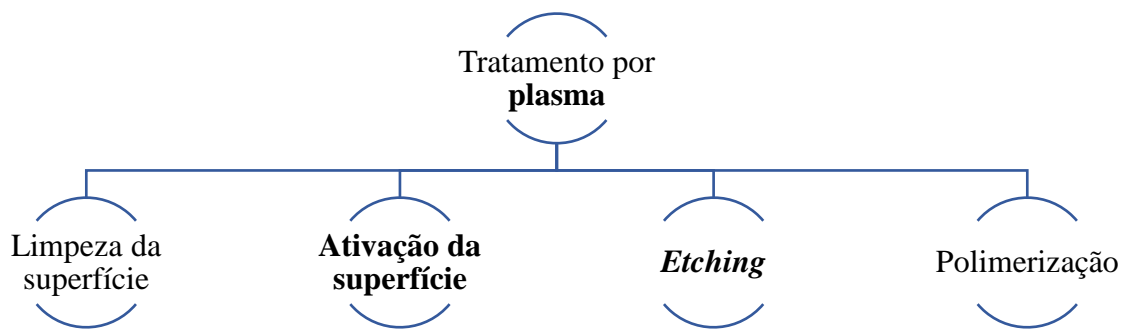


Figura 2.10 – Resumo das principais aplicações para o plasma de baixa pressão.

De acordo com a Figura 2.10, uma das aplicações do plasma pode ser simplesmente a limpeza das superfícies antes do seu revestimento ou modificação. A remoção de agentes como poeiras ou outros contaminantes, a dissipação de cargas elétricas ou eliminação de falhas ou defeitos são alguns exemplos da sua utilidade (Goldschmidt e Streitberger, 2007).

Como já referido, a ionização de um gás leva à produção de plasma, pelo que as espécies gasosas no seu estado excitado irão reagir com a superfície dos materiais expostos. No que diz respeito à ativação da superfície, este pré-tratamento tem o objetivo principal de promover uma boa adesão entre o material e o substrato a revestir, através da sua alteração química. Deste modo, quando se pretende o aumento da energia de superfície, é vantajosa a utilização de gases como o oxigénio, o que se traduz num aumento da hidrofiliabilidade da superfície e, portanto, da molhabilidade. Isto deve-se principalmente à formação de grupos polares, como hidroxilo, carbonilo ou carboxilo (Kaplan e Rose, 2005).

Em relação a gases nobres, como o árgon ou hélio, estes são utilizados para gerar radicais livres que podem não só reagir com outros radicais à superfície, como também com o ar à medida que o substrato é retirado da câmara de plasma, aumentando de igual modo a energia superficial

(Kaplan e Rose, 2005). Entre estes, o argon tem sido bastante utilizado devido ao seu menor custo. Pinto *et al.* (2010), através de plasma de baixa pressão, recorrendo ao argon como gás, modificaram a superfície de filmes de polidimetilsiloxano. Aqui, os átomos de hidrogénio começaram por ser removidos da cadeia polimérica para gerar radicais, que se podem combinar entre eles ou reagir com o oxigénio ou humidade do ar, levando à formação de grupos Si-OH ou Si-CH₂OH à superfície do PDMS. Deste modo, imediatamente após o tratamento por plasma, a medição dos ângulos de contacto com água resultou na diminuição do seu valor em relação ao verificado inicialmente, já que o número de grupos polares à superfície aumentou. É ainda de notar que a hidrofiliabilidade do PDMS tratado por plasma é temporária, verificando-se um restauro do seu carácter hidrofóbico original após alguns dias.

Mesmo com o tratamento por corona, que tira partido do ar envolvente para igualmente polarizar a superfície a tratar, consegue-se o aumento da energia de superfície pretendido para aumentar a reatividade da mesma. Para além disso, este tratamento é adequado para operações a alta velocidade e, como tal, vantajoso para processos em contínuo (Harrington, 2005; Goldschmidt e Streitberger, 2007). No entanto, é de referir que este também é um tratamento temporário, cujo efeito tende a diminuir gradualmente à medida que os grupos polares formados vão reagindo com a humidade do ar. Como tal, é importante que a aplicação do revestimento seja realizada o mais imediatamente possível, para que se garanta que o tratamento ainda esteja a fazer efeito.

Por outro lado, quando os gases utilizados neste tratamento contêm flúor, como fluorocarbonos, o objetivo é contrário: a diminuição da energia superficial ou a preparação de uma superfície hidrofóbica, através da substituição de, por exemplo, hidrogénio por radicais de flúor ou trifluorometil, melhorando a inércia química da superfície (Kaplan e Rose, 2005; Ebnesajjad, 2014). Nesta linha, Woodward *et al.* (2003) prepararam filmes de polibutadieno superhidrofóbicos através de uma fluorinação por plasma recorrendo a CF₄ gasoso, seguida pela reticulação dos mesmos. O objetivo é gerar átomos de flúor ou iões, aderidos à superfície por ataque aos grupos alceno insaturados, promovendo-se de igual modo a diminuição da energia superficial. Tal fenómeno, acompanhado pela rugosidade da superfície obtida para maiores descargas elétricas durante o tratamento de plasma, leva a elevados ângulos de contacto (superiores a 150° para água e superiores a 118° para hexadecano).

Embora se verifique uma melhoria nas condições superficiais, que promovem uma melhor adesão de filmes, este processo é geralmente limitado por restrições do equipamento a pequenas áreas (Harrington, 2005). Como tal, este processo de tratamento por plasma, com o intuito de revestir superfícies, ainda está longe de ser utilizado à escala industrial (Koene *et al.*, 2009).

Mesmo nos processos de plasma por baixa pressão, o facto de ser necessário um sistema de vácuo traduz-se num aumento do custo operativo e, por esta razão, este é um tratamento com pouco potencial a nível industrial, já que o foco é a redução dos custos, ao mesmo tempo que se simplificam os processos (Ebnesajjad, 2014).

Por sua vez, em relação ao plasma *etching* (Figura 2.10), este tratamento é utilizado para a alteração da morfologia de superfícies, em particular quando se pretende induzir nano ou micro-rugosidade. Aqui, a modificação das superfícies é conseguida através do bombardeamento dos iões excitados contra a mesma, ficando a superfície alterada física e/ou quimicamente (Barshilia e Gupta, 2014). Para comprovar tal facto, Barshilia e Gupta (2014), através de um tratamento por plasma com misturas de árgon e oxigénio, a uma pressão de 1,46 Pa, tornaram superfícies de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE, Teflon®) superhidrofóbicas. Devido às suas fortes ligações C-F, o PTFE apresenta uma baixa energia de superfície, cerca de 20 mN.m⁻¹, a 20°C. Quando sujeitas ao tratamento, o resultado é uma clara alteração na morfologia das superfícies, com a formação de micro-saliências e, ao fim de 4 horas, as amostras preparadas exibiam um ângulo de contacto com água de 158° e uma rugosidade superficial média de 1,96 µm. Deste modo, o plasma com Ar+O₂ revelou-se bastante eficaz para o efeito, enquanto que utilizando simplesmente árgon o resultado obtido para as mesmas superfícies foi a diminuição da sua hidrofobicidade e alteração da sua identidade química.

Finalmente, entre as principais aplicações referidas na Figura 2.10, a polimerização por plasma permite a formação de filmes se os gases fornecidos atuarem como monómeros. Aqui, mesmo recorrendo a plasma de baixa pressão, os monómeros são introduzidos no recipiente, tanto gasosos como até líquidos, e são posteriormente polimerizados sob influência do plasma. Apesar de ser um processo complexo, uma vez que envolve reações não só entre as espécies da fase gasosa, mas também entre estas e a superfície, consegue-se uma boa adesão dos revestimentos à superfície (Ebnesajjad, 2014). Entre os compostos amplamente utilizados para revestimentos hidrofóbicos, destacam-se o hexametildisiloxano, (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃, e o hexametildisilazano, que apresentam vários grupos metilo à superfície.

2.3. Revestimentos de luvas de proteção e breve estado de arte

As luvas cirúrgicas utilizadas na parte experimental deste trabalho são de borracha sintética, constituídas na sua maioria por uma cadeia polimérica de unidades de *cis*-1,4 isopreno. Em termos processuais, recorre-se ao método de *dip molding* para a sua preparação. Aqui, o molde com a forma da luva é primeiramente imerso numa solução de coagulante e, após a secagem da camada resultante, o molde é imerso no banho com a formulação de látex. Finalmente, o filme

de látex obtido é vulcanizado, onde ocorre a reticulação das partículas de poli-isopreno com a ajuda de agentes de vulcanização ou reticulação, tal como surfactantes (octanoato de potássio e dodecilbenzenossulfonato de sódio, SDBS), entre outros compostos, como o ditiocarbamato de zinco ou dibutilditiocarbamato de sódio (Lucas *et al.*, 2009).

Para que se consigam atingir os objetivos propostos neste trabalho, torna-se importante modificar ou revestir as luvas de modo a aumentar a proteção contra contaminações durante a sua utilização, em especial luvas cirúrgicas e de laboratório, mas também de forma a que a tecnologia possa ser utilizada em outras áreas. Como tal, é fundamental a compreensão do que é atualmente realizado para que se consigam atingir os mesmos objetivos.

Após a realização da pesquisa na literatura, verificou-se que luvas de borracha natural ou sintética são raramente o substrato utilizado, sendo os estudos realizados normalmente sobre vidro, metais ou outro tipo de polímeros. Por outro lado, na maioria dos casos, os revestimentos são apenas hidrofóbicos, sendo difícil encontrar as propriedades de hidro- e oleofobicidade em simultâneo. Ainda assim, na Tabela 2.3 encontram-se as principais formulações encontradas para este tipo de luvas, em particular poli-isopreno, nitrilo e neopreno. Através da sua análise, verifica-se uma crescente preocupação em conseguir luvas cada vez mais repelentes principalmente à água e outros fluidos, como o sangue, devido ao seu contacto durante procedimentos médicos e dos possíveis riscos que daqui possam advir.

Por outro lado, é também possível concluir que o flúor se apresenta como elemento chave em tais procedimentos, devido à reduzida energia de superfície que confere. Em todas as situações, a sua incorporação é vantajosa para a obtenção não só de superfícies hidrofóbicas, mas também superhidrofóbicas, quando novamente aliado com nano ou micropartículas, devido ao evidente aumento da rugosidade superficial. Como tal, a morfologia da superfície e a sua química devem ser controladas simultaneamente para se atingirem os resultados pretendidos (Kumar *et al.*, 2015).

Tabela 2.3 – Trabalhos na literatura para revestimentos ou modificações superficiais de luvas, com o objetivo de aumentar a sua repelência a água e outros fluidos.

Autores	Sistema	Procedimento e Resultados
Wang e Berger, 2013	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimento de luvas cirúrgicas (poli-isopreno, nitrilo, policloropreno) ou de contacto alimentar. • Objetivo: aumento da repelência a líquidos hidrofílicos e lipofílicos; diminuição do risco de contaminações associadas ao sangue e outros fluidos corporais. 	<ul style="list-style-type: none"> • Mistura do polímero fluorado (Zonyl® 8300), água desionizada e dispersão repelente a água (Freepel® 1225). • Agitação da mistura durante 30 min. • Aplicação da solução à superfície, por <i>dip</i> ou <i>spray coating</i>, ou <i>brushing</i>. • Secagem das luvas a 90°C, durante 10 min. • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - Aumento de 68° para 105°. • Testes qualitativos de repelência através da imersão das luvas em líquido: <ul style="list-style-type: none"> - Menor aderência visível para as luvas tratadas.
Pham <i>et al.</i> , 2014	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimento de luvas cirúrgicas de borracha natural, poli-isopreno, acrilonitrilo-butadieno ou poliuretano, com partículas de sílica funcionalizadas com flúor. • Revestimento adicional com silicone. 	<ul style="list-style-type: none"> • Adição das micropartículas de sílica (hidrofóbicas) a água, ácido acético e à dispersão de flúor (HeiQ® Barrier RCF). • Adição de outro fluorocarbono à solução para promover a uniformidade da dispersão (HeiQ® Barrier HM). • Imersão das luvas e secagem, a 100-120°C, durante 7 min, e a 150-160°C, durante 1-2 min para a fase de reticulação. • Imersão opcional das luvas numa emulsão de silicone (Dow Corning 365). • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - Entre 115-130°, para uma maior dose de HeiQ®. • Testes qualitativos de repelência com imersão das luvas em água e sangue: <ul style="list-style-type: none"> - Maior aglomeração do fluido e, portanto, menor aderência visível, mesmo após o revestimento adicional de silicone.
Oh <i>et al.</i> , 2016	<ul style="list-style-type: none"> • Revestimento de luvas de látex, nitrilo ou polietileno, com nanopartículas de sílica fluoradas. • Objetivo: aumento da capacidade protetora para contaminações bacterianas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Lavagem das luvas com água Milli-Q e secagem das mesmas, à temperatura ambiente. • Adição das nanopartículas de sílica a hexano e tricloro-perfluoro-octilsilano, para a sua funcionalização. • Após agitação, repouso da solução, durante 1 h. • Aplicação da solução à superfície, por <i>dip coating</i>, com a sua secagem durante 24 h à temperatura ambiente. • Medição dos ângulos de contacto com água: <ul style="list-style-type: none"> - Látex: de 126,7 ± 1,4° para 162,5 ± 0,7°; - Nitrilo: de 97,2 ± 0,4° para 162,7 ± 1,1°; - Polietileno: de 90,9 ± 0,5° para 163,9 ± 0,6°.

3. Materiais e métodos

O presente capítulo descreve os materiais e métodos para as modificações da superfície das luvas, bem como as técnicas experimentais utilizadas para a sua análise e caracterização.

3.1. Revestimento e modificação superficial de luvas de poli-isopreno

Ao longo das próximas subsecções apresentar-se-ão os procedimentos realizados para o revestimento ou modificação das luvas. As luvas cirúrgicas utilizadas durante todo o procedimento experimental são preparadas a partir de borracha sintética e são utilizadas tal como recebidas. Para os vários procedimentos, apenas se procede à lavagem e secagem prévias das luvas, de modo a remover qualquer sujidade ou impurezas que possam estar presentes na superfície das mesmas.

3.1.1. Revestimento com Sylgard® 184

Como ponto de partida para a preparação de um revestimento *fluor-free* para as luvas utilizadas, começou-se pela escolha de um produto comercial devido às vantagens que este poderia trazer para a indústria. Quando comparado com os compostos sintetizados em laboratório, o facto de se utilizar um siloxano comercial pode levar a uma poupança a nível de compostos, equipamentos ou tempos associados ao seu fabrico, como ainda pode ser adquirido facilmente em quantidades consideráveis.

Entre os compostos comercialmente utilizados, o Sylgard® 184 é um polímero de base silicone (PDMS). Fabricado pela Dow Corning® (Midland, MI), o Sylgard® é fornecido num *kit* composto por duas partes: o pré-polímero (base) e o reticulante (agente de cura), Figura 3.1. A sua composição apresenta-se na Tabela 3.1. Este contém também um complexo de platina (~10 ppm) que atua como catalisador na reação de hidrossililação. A sua escolha recaiu na sua biocompatibilidade e afinidade com os tecidos moles (Lee *et al.*, 2016). Como tal, é de grande aceitação para as aplicações pretendidas, para além da sua fácil preparação.

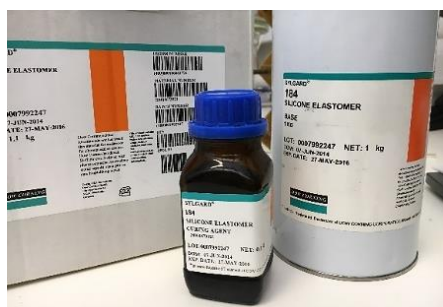


Figura 3.1 – Sylgard® 184: kit composto pela base e agente de cura.

Tabela 3.1 – Composição do *Sylgard*® 184. Adaptado de Lee *et al.* (2016).

	Concentração (wt%)
Base	
Dimethyl siloxane, dimethylvinyl-terminated	50-70
Dimethylvinylated and trimethylated silica	30-50
Tetra(trimethylsiloxy) silane	1-5
Ethylbenzene	0,1-1
Agente de cura	
Dimethyl, methylhydrogen siloxane	50-70
Dimethyl siloxane, dimethylvinyl-terminated	20-30
Dimethylvinylated and trimethylated silica	10-20
Tetramethyl tetravinyl cyclotetrasiloxane	1-5
Ethylbenzene	0-0,1

Preparação do composto e revestimento

Com base na informação fornecida pelo fabricante (Anexo A – Ficha de informação), as duas partes devem ser misturadas numa razão mássica de 10:1 (base: agente de reticulação). Após a sua mistura, a base, principalmente o dimetilsiloxano (com terminação em dimetilvinil), reage com o agente de reticulação, como o dimetil-metilhidrogeno-siloxano, na presença das espécies de platina. Por outro lado, o tempo de cura do polímero decresce com o aumento da temperatura, com um período de cerca de 48 horas se à temperatura ambiente, até cerca de 10 minutos se a 150°C. Depois das luvas serem imersas na mistura preparada, segue-se a reticulação do polímero a 100°C.

3.1.2. Funcionalização com ácido peracético

Quando se pretende a funcionalização da superfície das luvas, a oxidação das ligações duplas C=C do poli-isopreno pode ser um dos procedimentos a adotar. Como exemplo, surgem as reações de epoxidação de alcenos com oxidantes. Nestas, um átomo de oxigénio é transferido de um ácido (neste caso o ácido peracético) para a ligação dupla de carbono, com a formação de um anel epóxido (Shi *et al.*, 2005). Entre os ácidos comumente utilizados, destacam-se os ácidos *m*-cloroperbenzóico (*m-chloroperbenzoic acid*, mCPBA), peroxibenzóico e peroxiacético (ten Brink *et al.*, 2004). O ácido peroxiacético, também chamado de ácido peracético (Figura 3.2), é preparado através da reação de ácido acético com peróxido de hidrogénio, sendo este o ácido escolhido para o procedimento experimental deste trabalho. Uma vez que não é observada a formação de intermediários iónicos durante a reação de epoxidação com este tipo de ácidos, conclui-se que a reação segue um mecanismo em apenas um passo, com a quebra e formação de ligações a ocorrer em simultâneo.

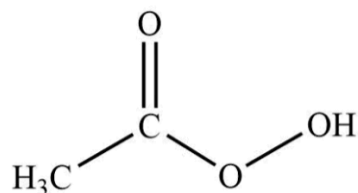


Figura 3.2 – Estrutura molecular do ácido peracético.

Dado o seu potencial como oxidante para a funcionalização da superfície, este tratamento será adotado previamente aos procedimentos que se seguem. Além disso, por ser um grupo reativo, mesmo que as amostras sejam lavadas, tal procedimento pode levar à hidrólise dos grupos epóxido, com a formação de mais grupos hidroxilo.

Materiais e procedimento experimental

O ácido peracético (CH_3COOOH , 35 wt.% diluído em ácido acético) foi adquirido à Acros Organics. Para a funcionalização das amostras de luva, estas são colocadas em contacto com o ácido peracético diretamente, num período de tempo máximo de 30 minutos, para evitar a contínua degradação das mesmas. Em seguida, procede-se à sua lavagem com água corrente e secagem a cerca de 60°C , com várias repetições. Após esta funcionalização, as amostras são imersas nas soluções de agentes de revestimento, pelo processo de *dip coating*, seguindo-se a sua secagem e formação do revestimento, sempre que aplicável.

3.1.3. Modificação da superfície com plasma

A utilização do plasma de baixa pressão disponível teve como objetivo perceber a influência do tratamento nas luvas. Entre as suas principais aplicações, o foco era a criação de rugosidade, especialmente a nível nanométrico. Contudo, o plasma também pode ser utilizado como pré-tratamento da superfície, através do aumento da energia de superfície das luvas, ou para a sua limpeza.

Para este estudo, submeteram-se duas amostras de luva a um tratamento de plasma. Assim, após lavagem e secagem, estas foram introduzidas na câmara do equipamento *EMITECH K1050X*, durante 10 minutos, a 3×10^{-1} mbar e com um caudal de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, alterando-se a potência fornecida, 70 e 100 W. Como gás a fornecer à câmara de plasma selecionou-se o árgon (>99% pureza) por ser um gás inerte, apesar da sua aplicação corrente quando se pretende a formação de radicais à superfície.

Quando se pretende a ativação da superfície das luvas, é comum a utilização do oxigénio como gás fornecido. Neste caso, as amostras de luvas foram submetidas a uma descarga por corona

(em ar) durante 1 minuto, usando o equipamento *Plasma-Jet* da *Corotec Corporation* (Figura 3.3). Por ser temporário, as modificações seguintes são realizadas imediatamente após este tratamento.



Figura 3.3 – Tratamento da superfície com plasma (corona discharge).

3.1.4. Revestimento com Hexametildisilazano (HMDZ)

Na tentativa de ligar o HMDZ na superfície das luvas, seguem-se vários testes realizados, complementados na sua aplicação com pré-tratamentos superficiais. Estes tratamentos incluíram a oxidação da superfície com o ácido peracético ou o aumento da energia de superfície através de uma descarga por corona.

Materiais e procedimento experimental

O hexametildisilazano (HMDZ, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$, $\geq 99\%$) foi adquirido à Sigma Aldrich. Para a sua aplicação nas luvas, os procedimentos adotados requerem previamente a funcionalização/ativação das superfícies. Para tal, as amostras são sujeitas a uma descarga por corona durante 1 minuto (*vd.* Secção 3.1.3.). Depois, o HMDZ é aplicado diretamente (com um volume tal que consiga cobrir toda a superfície). Finalmente, a sua secagem é realizada à temperatura ambiente ou a 100°C (procedimento 1). Alternativamente, após a aplicação direta do composto na luva, segue-se novamente uma descarga por corona durante alguns segundos, na tentativa de promover melhor a reação (procedimento 2). Por outro lado, quando o pré-tratamento escolhido passa pela oxidação das superfícies recorrendo ao ácido peracético (*vd.* Secção 3.1.2.), aplica-se diretamente o HMDZ na luva com a superfície oxidada, seguindo-se a secagem das amostras à temperatura ambiente ou a 75°C (procedimento 3).

Sabendo que qualquer um dos pré-tratamentos referidos pode ser utilizado quando se pretende o aumento de grupos polares à superfície, seguiu-se também o princípio subjacente ao procedimento adotado por Tasaltin *et al.* (2011), com um tratamento com base no vapor de HMDZ (*vd.* Secção 2.2.2.). Assim, primeiramente as amostras são colocadas em ácido

peracético para a oxidação da superfície (com base no mesmo procedimento). Depois, com o auxílio de uma seringa, são colocadas 3 a 6 gotas de HMDZ num ambiente fechado em contacto com as amostras (Figura 3.4). O sistema é mantido a uma temperatura de 60 a 80°C, de modo a que todo o composto líquido passe ao estado gasoso. O objetivo é promover o contacto entre as luvas e o vapor de HMDZ, à medida que este evapora (procedimento 4).



Figura 3.4 – Montagem utilizada para o contacto do vapor de HMDZ com amostras de luva previamente funcionalizadas com ácido peracético.

Finalmente, seguindo a teoria dos ácidos e bases fortes e fracos, sabe-se que catiões como Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , entre outros, se ligam preferencialmente a compostos dadores de átomos de azoto (Cui *et al.*, 2015). Por esta razão, seleccionou-se o cloreto de ferro(II) tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como catalisador desta reação. Inicialmente, misturam-se ~10 mg de cloreto de ferro(II) com 12 mL de etanol sob agitação magnética, até dissolução completa dos sais. Em seguida, junta-se 1 mL de HMDZ, verificando-se o escurecimento da solução. Após o *dipping* das amostras anteriormente funcionalizadas com ácido peracético nesta solução, a secagem das amostras ocorre a 60°C, durante 2 h. Finalmente, segue-se a sua lavagem e secagem (procedimento 5).

Na Figura 3.5 apresenta-se um gráfico resumo dos procedimentos descritos anteriormente.

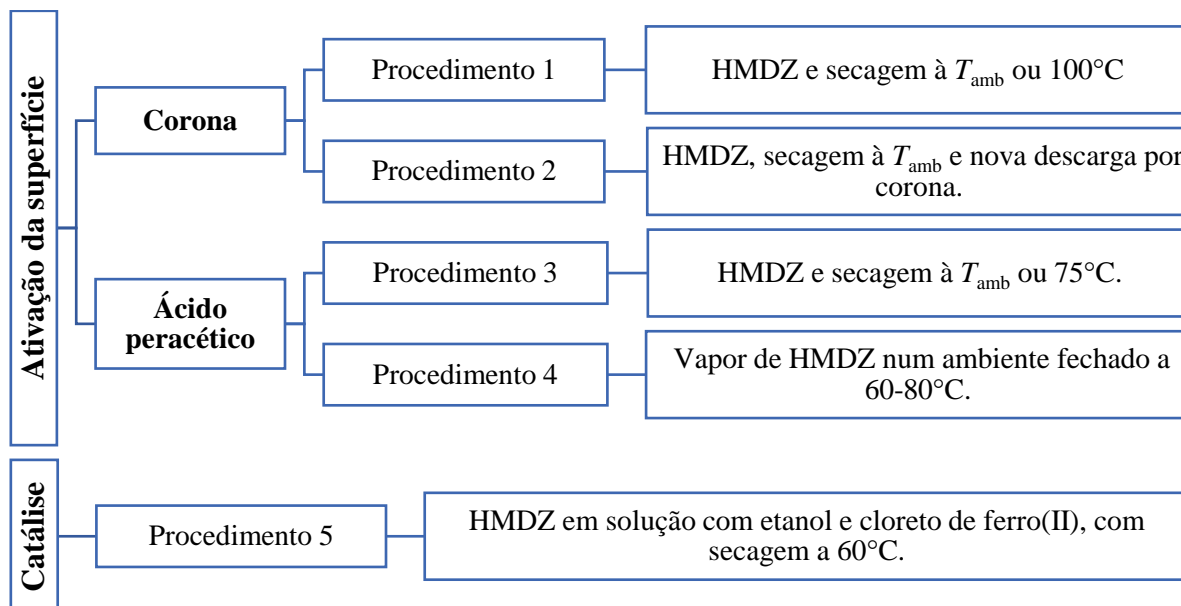


Figura 3.5 – Resumo dos procedimentos adotados com o HMDZ

3.1.5. Revestimento com Metiltrimetoxissilano (MTMS), Dimetildimetoxissilano (DMDMS) e Trimetilmtoxissilano (TMMS)

O metiltrimetoxissilano (MTMS, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, 95%), o dimetildimetoxissilano (DMDMS, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, 95%), o trimetilmtoxissilano (TMMS, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$, 99%), o tetrametilortossilicato (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, 98%) e a solução de amónia (NH_4OH , 25% NH_3 em H_2O) foram adquiridos à Sigma Aldrich. O metanol (CH_3OH , >99,8%) e o etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, >99,8%) à VWR Chemicals.

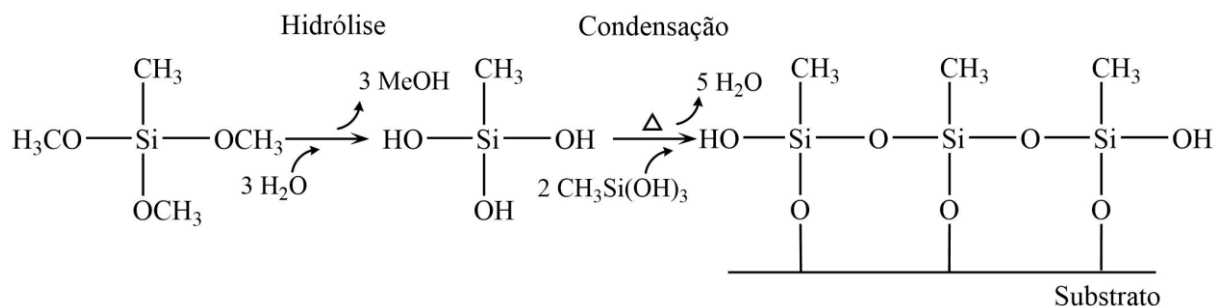
Para a preparação das formulações com MTMS, DMDMS e TMMS, seguiu-se o procedimento que se descreve a seguir. O solvente, metanol ou etanol, e a base (NH_4OH , 1M) são misturados sob agitação magnética durante 5 minutos. Em seguida, o precursor e o co-precursor (TMOS) são adicionados à solução sob agitação magnética durante 5 a 10 minutos. Após esse tempo, ambas as soluções são mantidas em repouso. Depois, imergem-se as amostras de luva previamente funcionalizadas com ácido peracético. Finalmente, estas são retiradas, procedendo-se depois à sua secagem e condensação dos silanos a 60°C durante cerca de 8 h ou até que as amostras estejam completamente secas. Na Tabela 3.2 apresentam-se as quantidades utilizadas para cada composto. Quando o precursor é o TMMS e o solvente o etanol, o *dipping* das amostras é realizado imediatamente, 3 ou 6 dias após a preparação da solução.

Tabela 3.2 – Quantidade de reagentes utilizados na preparação das soluções.

	Precursor (mL)	TMOS (mL)	Metanol (mL)	Etanol (mL)	Base (mL)
MTMS	4,0	0,2	11,9 -	- 17,2	2,2
DMDMS	2,7	0,2	8,0 -	- 11,5	1,5
TMMS	2,7	0,2	10,0 -	- 11,5	1,5

Todos os sistemas são constituídos por 95 mol% precursor e 5 mol% TMOS, e razões molares fixas em 1:10:4 para precursor:solvente:água básica. Uma vez hidrolisado, o TMOS, dada a sua estrutura molecular, será útil para ajudar na condensação do próprio sistema e ligação entre o precursor e o substrato. É de notar que os procedimentos anteriores promovem a condensação dos precursores diretamente num passo após a adição da base.

O metiltrimetoxissilano é um dos precursores utilizados no processo sol-gel pelos seus três grupos metoxilo propícios para as fases de hidrólise e condensação, conforme demonstrado na Figura 3.6. Uma vez terminadas estas fases, é de notar que o sistema em questão pode levar à formação de um filme sobre a superfície.

**Figura 3.6** – Esquema reacional de hidrólise e condensação sofrido pelo MTMS.

Por o grupo metilo conferir um estado de hidrofobicidade elevado, a alteração do precursor para DMDMS e TMMS teve o objetivo de incorporar um maior número de grupos metilo na superfície. Na Figura 3.7 apresentam-se os respetivos esquemas reacionais, com as estruturas finais propostas. Se as fases de hidrólise e condensação forem completas, as estruturas moleculares sugerem a formação de partículas à superfície, em vez do filme formado pelo MTMS.

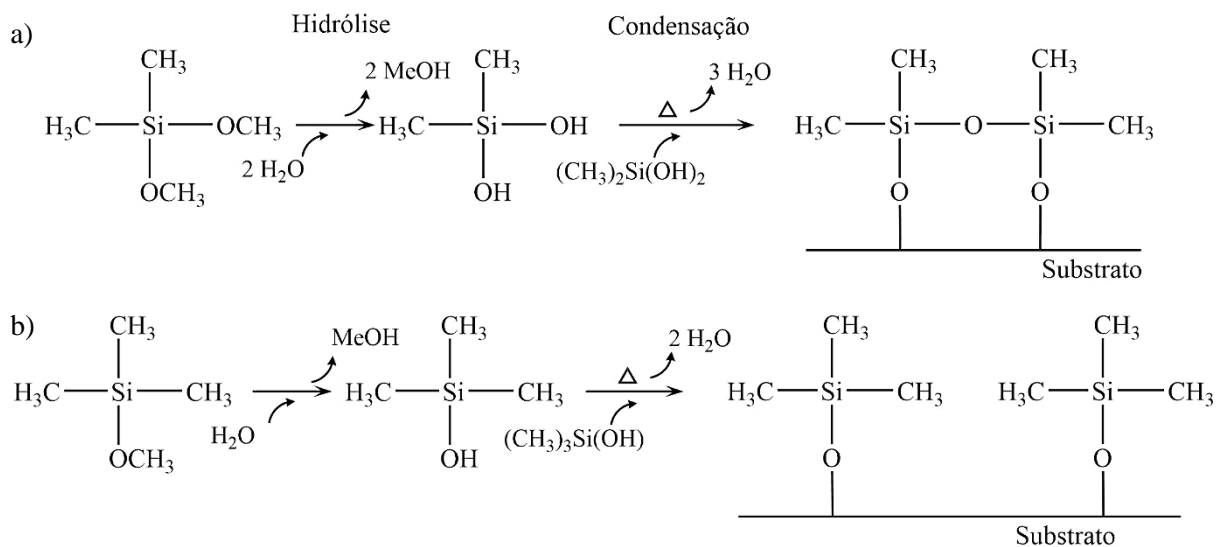


Figura 3.7 – Esquemas reacionais de hidrólise e condensação e estruturas finais propostas para os revestimentos com a) dimetildimetoxissilano e b) trimetilmetoxissilano.

3.2. Técnicas de caracterização

3.2.1. Ângulo de contacto

Tal como tem vindo a ser referido, o ângulo que um líquido faz quando entra em contacto com o substrato é representativo da maior ou menor hidrofobicidade e oleofobicidade da superfície. Para as medições desta propriedade, utilizaram-se três líquidos: água destilada ($\gamma_L = 72,8 \text{ mN.m}^{-1}$), diiodometano (CH_2I_2 , $\gamma_L = 50,8 \text{ mN.m}^{-1}$) e n-hexadecano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$, $\gamma_L = 27,0 \text{ mN.m}^{-1}$) (Yang *et al.*, 2010; Almilaji, 2016). Com a água destilada caracteriza-se a hidrofobicidade da superfície, e com o diiodometano e o n-hexadecano a sua oleofobicidade. Todas estas medições foram realizadas no equipamento *OCA 20* da *Dataphysics* e consistiram na deposição de uma gota do líquido ($V=10 \mu\text{L}$) sobre a superfície a caracterizar, à temperatura ambiente. Cada deposição é registada pela câmara de vídeo e ajusta-se depois a linha de base para a obtenção automática do valor do ângulo de contacto. Os valores finais são obtidos através da média das várias medições realizadas, apresentando-se ainda os desvios-padrão. Todas as medições individuais apresentam um erro associado entre 0 e 2°.

Finalmente, torna-se importante a determinação da energia de superfície de cada uma das amostras preparadas recorrendo aos três solventes referidos. Com os valores dos ângulos de contacto obtidos e respetivos erros, usou-se de igual modo o *software* do equipamento para o cálculo da energia de superfície através do método OWRK. Este foi o método escolhido por ser aquele indicado quando se pretende o conhecimento das energias de superfície com partes polar e dispersiva, para além de ser um método com aplicação universal.

3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier foi usada com o intuito de caracterizar os diferentes tipos de revestimento, através da identificação dos principais grupos ou ligações presentes nos mesmos. Para além da análise dos filmes formados na superfície das luvas, este é ainda um método amplamente utilizado para a investigação de precursores ou soluções (Zaharescu e Mocioiu, 2013).

Os átomos de qualquer molécula estão em constante vibração e rotação. As frequências desses movimentos moleculares estão na mesma ordem de magnitude que a radiação infravermelha (IV). Deste modo, quando a frequência desses movimentos for a mesma que a da radiação IV incidente na molécula, e quando se verificar uma alteração no seu momento dipolar, as moléculas conseguem absorver essa radiação incidente. Quando representadas essas absorções em função do comprimento de onda ou da frequência, obtém-se um espectro IV. No fundo, a espectroscopia de infravermelho analisa a interação entre a radiação IV e a amostra, quer seja sólida, líquida ou gasosa, medindo assim a frequência à qual esta absorve a radiação bem como a sua intensidade (Kendall, 2005; Zaharescu e Mocioiu, 2013).

Para as amostras deste trabalho, a análise FTIR foi realizada recorrendo à reflexão total atenuada (*attenuated total reflection*, ATR) no espectrofotómetro *PerkinElmer FT-IR/NIR Spectrometer Frontier*, para uma gama de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (correspondente à região intermédia do IV), uma resolução de 4 cm^{-1} e com 128 *scans*. Esta é a região com maior utilidade para análises químicas. Entre as técnicas de amostragem, a reflexão total atenuada continua a ser uma das mais utilizadas, em que a radiação IV incide diretamente num cristal, com a amostra colocada na sua superfície. Para além disso, o FTIR por ATR é especialmente útil para análises de superfícies, tal como pretendido (Kendall, 2005).

3.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Microscopia Ótica de Focagem Infinita (IFM)

A microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) é uma técnica comumente utilizada quando se pretende visualizar a morfologia, topografia e estrutura das superfícies dos materiais ou das suas partículas, através da obtenção de imagens com elevada resolução (até 1-2 nm) e ampliação (entre 10^2 até 10^5 vezes) (Wei *et al.*, 2009).

Esta é uma técnica que recorre ao uso de um feixe primário de eletrões com energias entre 100 eV e 30 keV, o qual, por sua vez, interage com a amostra num ambiente sob vácuo. O resultado é a emissão de eletrões secundários, ou até mesmo de eletrões retrodifundidos, fótons

ou raios-X, sob condições específicas. Após o varrimento da superfície com o feixe de elétrons, os elétrons secundários e os retrodifundidos ejetados da mesma são recolhidos por detetores adequados. Com estes, geram-se imagens com elevada resolução (alguns nm) através das quais se obtêm várias informações acerca da sua topografia. Uma vez que o feixe incidente também excita raios-X característicos, estes podem ser recolhidos e analisados para se obter informação química elementar das amostras (Wei *et al.*, 2009; Baer e Thevuthasan, 2010). É aqui que surge a técnica de EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) acoplada ao SEM, quando se pretende a caracterização química das amostras.

A preparação das amostras envolveu o seu revestimento com um metal antes da sua análise. Este é particularmente útil quando as amostras não são eletricamente condutoras e é geralmente conseguido por *sputter coating*, com uma espessura típica entre 10-30 nm. Para tal, recorre-se a metais condutores, como ouro, platina ou uma liga de ouro-paládio. Entre estes, o ouro é o elemento de eleição para estas análises, que leva a um bom rendimento de elétrons secundários emitidos, o que permite uma imagem com elevada qualidade, e é um elemento inerte e raro na natureza, não gerando ambiguidade na caracterização química (Wei *et al.*, 2009; Morent e De Geyter, 2011). Para cada uma das análises realizadas, as amostras foram previamente revestidas com uma camada de ouro, numa câmara de deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD). A sua análise foi realizada recorrendo ao equipamento *ZEISS MERLIN Compact/VPCompact, Field Emission Scanning Electron Microscope* (FESEM), no LED&MAT do Instituto Pedro Nunes. Para a análise elementar, recorreu-se a um potencial de aceleração do feixe de elétrons de 6 kV.

Por outro lado, para a análise da topografia das luvas numa maior escala e medição de parâmetros utilizados para a caracterização da rugosidade superficial, recorreu-se a um sistema de medição ótico 3D, o *Alicona Infinite Focus Microscope* (IFM), também no LED&MAT do Instituto Pedro Nunes. Este equipamento de rápida medição é um microscópio de luz não destrutivo, pelo que as amostras sujeitas a esta caracterização requerem geralmente a mínima preparação possível. Através do conceito da variação do foco (*Focus-Variation*), o IFM baseia-se na combinação da baixa profundidade do meio com o varrimento ou análise vertical, atravessando a superfície da amostra. Como tal, o seu sistema é bastante útil quando se pretendem obter imagens topográficas de alta resolução e profundidade, bem como informação quantitativa acerca da rugosidade das superfícies (Danzl *et al.*, 2009).

Neste tipo de análises, o principal componente do sistema é um conjunto de lentes óticas com elevada precisão, que permite medidas com diferentes resoluções. Durante o seu funcionamento, há uma série de imagens capturadas em 2D, entre os planos mais baixos e altos,

que servem posteriormente para a reconstrução de uma imagem eficaz da superfície em 3D. Esta reconstrução é realizada após a reflexão da luz que atinge a objetiva da lente pelo que, durante o varrimento da amostra e dependendo da topografia da mesma, a luz é refletida em diferentes direções. Este equipamento apresenta uma resolução vertical e lateral até 10 e 400 nm, respetivamente, dependendo da objetiva escolhida e a distância da mesma à amostra (Danzl *et al.*, 2011).

Apesar de ser comumente utilizado para a observação da topografia da superfície, o IFM também é útil para a análise da rugosidade superficial. Com estas medições, obtêm-se valores de parâmetros como o perfil da rugosidade média ou rugosidade média linear, R_a , e altura média da área selecionada, ou rugosidade média superficial, S_a , em μm , entre outros. O primeiro parâmetro, R_a , caracteriza o desvio médio absoluto das irregularidades desde a linha média, Z , ao longo do comprimento da amostra, x . O segundo, S_a , é um parâmetro 3D semelhante ao anterior, mas tem em conta as coordenadas da área medida (os desvios Z , ao longo do comprimento x e largura y da amostra).

3.2.4. Análise Elementar

A análise elementar, recorrendo particularmente ao analisador elementar CHNS, é um dos meios utilizados quando se pretende a rápida determinação das percentagens mássicas de carbono, hidrogénio, azoto e enxofre em matrizes orgânicas ou outro tipo de materiais.

Para este tipo de análises, ocorre geralmente a combustão das amostras a elevada temperatura, num ambiente rico em oxigénio, tanto em condições estáticas, quando um certo volume de oxigénio é introduzido na câmara, ou dinâmicas, quando um fluxo constante de oxigénio é alimentado à câmara durante um certo período de tempo. Ao longo deste processo de combustão, o carbono é convertido a dióxido de carbono, o hidrogénio a água, o azoto ao gás correspondente ou óxido nítrico e o enxofre a dióxido de enxofre. Os produtos da combustão são retirados da câmara através de um fluxo de gás inerte (geralmente hélio). Para a sua deteção são adotados métodos como a sua separação por cromatografia gasosa, seguida por uma deteção por condutividade térmica ou a utilização de um conjunto de células de infravermelho e condutividade térmica, para os compostos individualmente. As quantidades dos produtos de combustão assim determinadas são utilizadas para o cálculo da composição de amostras desconhecidas.

No presente trabalho procedeu-se à combustão dinâmica de cápsulas com 3-4 mg de amostras de luvas, a 900°C e com hélio temporariamente enriquecido com oxigénio, usando o equipamento *EA 1108 CHNS-O*, da *Fision Instruments*.

3.2.5. Testes visuais de repelência

Os testes visuais de repelência surgem com o intuito de avaliar qualitativamente e em maior escala a eficácia dos revestimentos e modificações superficiais das luvas.

Para avaliar a repelência a água, imergiram-se as luvas numa solução aquosa com água e azul de metileno, antes e após o tratamento em questão. Imediatamente após a recolha da luva, o efeito de repelência à água é fotografado.

Sabendo que o objetivo principal das modificações das superfícies se prende com o aumento da repelência a fluidos biológicos, testou-se também a maior ou menor repelência conseguida quando se utiliza o sangue como fluido (neste caso, sangue de porco). Este foi adquirido num talho para avaliar o efeito de repelência. O sangue humano é um líquido complexo que combina uma série de materiais bioquímicos, o que resulta em propriedades como tensão superficial de cerca de 58 mN.m^{-1} , viscosidade entre 3 a 4 mPa.s (a 37°C) e pH entre 7,35 a 7,45 (Wang e Berger, 2013). Além disso, apresenta também tanto características que o aproximam de água pura, como também de líquidos hidrofóbicos (como hidrocarbonetos) (Wang e Berger, 2013). Em comparação com o sangue humano, o sangue de porco apresenta-se como uma alternativa razoável à sua utilização. Quando utilizado o método de *sessile drop* para a determinação da tensão superficial, o sangue de porco (fresco) apresenta uma tensão superficial entre 53 a 58 mN.m^{-1} (Raymond *et al.*, 1996).

De igual modo, o efeito de repelência foi fotografado imediatamente após as luvas serem retiradas do líquido. Finalmente, pode ser conveniente simular o ângulo de contacto formado pelo sangue. Para tal, com o auxílio de uma seringa, foram depositadas várias gotas com um volume até cerca de $10 \mu\text{L}$ nas amostras em questão, avaliando-se o seu aspeto.

4. Resultados obtidos e discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante cada um dos procedimentos experimentais anteriormente descritos, em particular as propriedades físico-químicas e medições dos respectivos ângulos de contacto. Este capítulo está dividido em 7 subcapítulos, sendo o primeiro destinado à caracterização do substrato utilizado e os restantes à análise da alteração da morfologia da superfície das luvas.

Para a determinação dos ângulos de contacto, as figuras seguintes têm em conta sempre que possível as 10 melhores medições efetuadas para cada líquido. Estes valores encontram-se nos Anexos A, B, C e E, com os respetivos desvios-padrão. Quando são utilizados os três líquidos para esta caracterização, apresenta-se ainda a energia de superfície calculada.

4.1. Caracterização do substrato – luvas de poli-isopreno

Antes de cada um dos procedimentos, torna-se importante uma primeira caracterização das luvas a revestir ou modificar, não só a nível dos ângulos de contacto e FTIR, como também da análise da morfologia das mesmas. Esta análise servirá como referência para a discussão dos resultados e respetivas conclusões.

4.1.1. Ângulo de contacto

A medição dos ângulos de contacto teve como objetivo a análise da situação inicial em relação à qual se pretende o aumento do valor obtido. Para a sua caracterização, recorreu-se aos 3 líquidos anteriormente referidos através dos quais se obtiveram valores médios de $88,7 \pm 3,7^\circ$ e de $65,4 \pm 1,4^\circ$, para a água e diiodometano, respetivamente. Para o n-hexadecano conseguiram-se valores na ordem dos $18,5 \pm 3,7^\circ$ aquando da queda da gota ($t = 0$ s). Contudo, uma vez que as gotas não permanecem em equilíbrio à superfície, verifica-se o seu total espalhamento após alguns segundos, o que dificulta a obtenção de valores com erros mínimos para o ângulo formado. Na Figura 4.1 apresentam-se três das medições efetuadas.



Figura 4.1 – Medição dos ângulos de contacto com a) água destilada, b) diiodometano e c) n-hexadecano, com o respetivo valor obtido, para amostras de luvas simples.

Com base nos ângulos de contacto obtidos, verifica-se que estes estão bastante próximos do valor limite dos 90° para a água destilada. Por esta razão, torna-se difícil a correta definição quanto ao estado de hidrofobicidade ou hidrofiliicidade das luvas. Para o estado de afinidade com óleos, as luvas são claramente oleofílicas, pelos valores inferiores a 90° nas medições com os restantes líquidos apolares. É ainda de notar que os valores dos ângulos de contacto para o diiodometano são superiores aos obtidos pelo n-hexadecano, tal como seria de esperar uma vez que a sua tensão superficial também é superior.

4.1.2. FTIR

Para a caracterização da estrutura química das luvas e de modo a identificar os principais grupos funcionais que fazem parte da constituição das mesmas, procedeu-se à realização de uma análise FTIR-ATR. Esta análise incidiu principalmente na atribuição dos principais picos obtidos àqueles característicos das ligações presentes no *cis*-1,4-poli-isopreno, em particular, por ser o composto maioritário nas luvas. O espectro obtido apresenta-se na Figura 4.2.

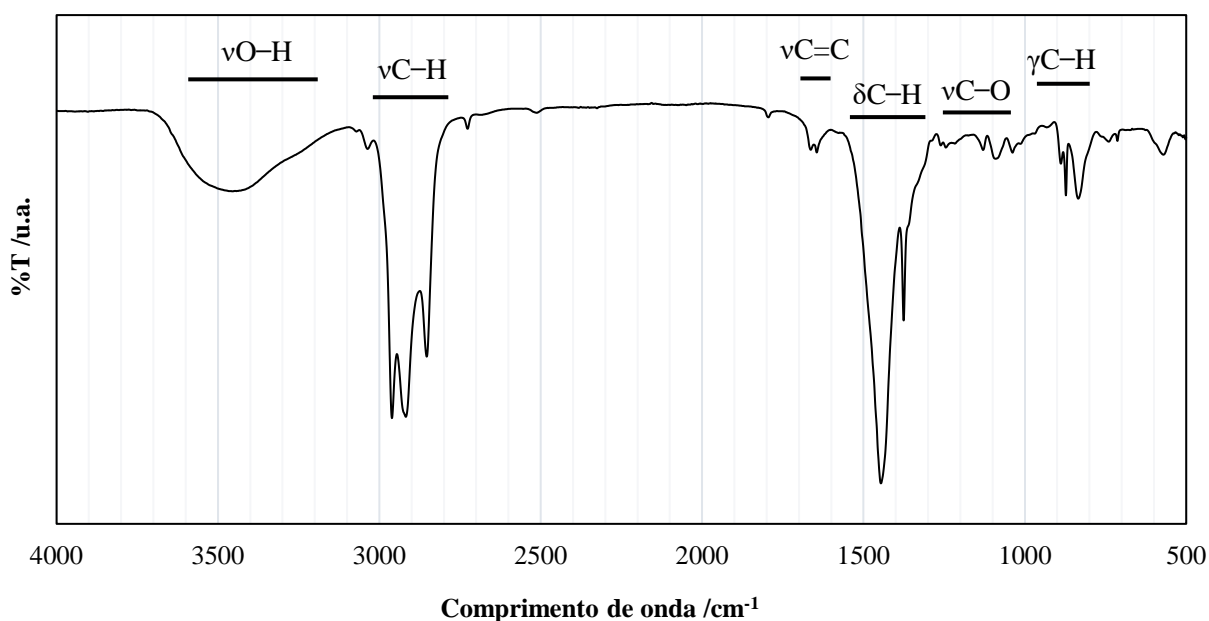


Figura 4.2 – Espectro FTIR-ATR obtido para uma luva simples (ν – estiramento, δ – deformação, γ – deformação fora do plano).

Apesar do *cis*-1,4-poli-isopreno ser o composto maioritário, as luvas também podem ser compostas por outras formas estruturais deste polímero (1,2-, 3,4- ou *trans*-1,4-poli-isopreno). Como tal, a indexação dos picos foi realizada com base no estudo efetuado por Chen *et al.* (2013), dada a sua contribuição para a análise FTIR de poli-isopreno com diferentes microestruturas. De acordo com o observado na Figura 4.2, as bandas atribuídas às ligações presentes no poli-isopreno encontram-se nos comprimentos de onda de:

- 3036 cm^{-1} : Vibração de estiramento de $-\text{CH}$ na ligação $-\text{C}=\text{C}-$ nas unidades 1,4- ou 1,2-;
- 2961, 2918 e 2853 cm^{-1} : Vibrações de estiramento de $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$ (sp^3);
- 2727 cm^{-1} : *Sympathetic vibration*;
- 1663 cm^{-1} : Vibração de estiramento de $\text{C}=\text{C}$ na unidade 1,4-;
- 1645 cm^{-1} : Vibração de estiramento de $\text{C}=\text{C}$ nas unidades 3,4- ou 1,2-;
- 1446 cm^{-1} : Vibração de deformação de $-\text{CH}$ no grupo $=\text{CH}_2$ das unidades 3,4- ou 1,2-;
- 1376 cm^{-1} : Vibração em tesoura de CH_3 na unidade *trans*-1,4-;
- 1130 cm^{-1} : Vibração de estiramento de $\text{C}=\text{C}$ na principal cadeia da unidade *cis*-1,4-;
- 1037 cm^{-1} : Vibração de estiramento de $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ na unidade *cis*-1,4-;
- 888 cm^{-1} : Vibração de deformação fora do plano de $-\text{CH}_2$ em $-\text{C}=\text{CH}_2$ (unidade 3,4-);
- 873 cm^{-1} : Vibração de deformação fora do plano de $-\text{CH}$ no grupo $-\text{CH}=\text{CH}$ da unidade *trans*-1,4-;
- 835 cm^{-1} : Vibração de deformação fora do plano de $-\text{CH}$ no grupo $-\text{CH}=\text{CH}$ da unidade *cis*-1,4-.

Além disso, este tipo de produtos pode ser composto por outras estruturas moleculares decorrentes do seu processo de fabrico. Tais picos podem ser encontrados especialmente em comprimentos de onda de 3455 cm^{-1} , que diz respeito às vibrações dos grupos $-\text{OH}$, e de 1215 a 1260 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} , correspondentes a vibrações das ligações $-\text{C}-\text{O}$ (de ligações éter e álcool).

4.2. Revestimento com Sylgard® 184

Tal como referido na secção 3.1.1., a escolha do Sylgard® como ponto de partida baseou-se não só na sua fácil preparação, como também nas suas aplicações a nível biomédico. Antes de ser aplicado como revestimento, começou-se pela preparação de um simples filme de silicone. Para tal, adicionou-se 1 g de agente de reticulação a 10 g de base, sendo a mistura submetida a uma temperatura de 100°C durante 1 h. Em seguida, procedeu-se às respetivas medições dos ângulos de contacto (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Medição do ângulo de contacto com água destilada num filme de Sylgard®.

Após a medição com água, obteve-se um ângulo médio de $105,4 \pm 2,7^\circ$, através do qual se confirma a hidrofobicidade inerente associada ao polidimetilsiloxano. Contudo, a sua simples utilização pode ser limitante quando se pretende atingir um estado de oleofobicidade, já que se obtêm ângulos de contacto de $73,1 \pm 5,7^\circ$ e de $43,1 \pm 0,9^\circ$, para o diiodometano e n-hexadecano, respetivamente.

Finalmente, com base nas medições efetuadas e através do método OWRK, obteve-se uma energia de superfície de cerca de $21,2 \pm 0,7 \text{ mN.m}^{-1}$, com $20,6 \pm 0,5 \text{ mN.m}^{-1}$ para a componente dispersiva e $0,6 \pm 0,4 \text{ mN.m}^{-1}$ para a polar. O baixo valor obtido para a última confirma o estado de hidrofobicidade característico do PDMS. Relativamente à oleofilicidade, não se consegue uma grande redução quando comparado o valor da componente dispersiva com a tensão superficial do n-hexadecano, por exemplo. Além disso, seria expectável um valor de energia de superfície próximo de 22 mN.m^{-1} , o que está de acordo com o valor obtido (Eckberg, 2005).

Depois da análise do filme de *Sylgard*® 184, seguiu-se a sua utilização como revestimento das luvas. Para tal, várias amostras foram imersas na solução de base e agente de reticulação, alterando-se tanto o tempo como a temperatura a que as mesmas foram sujeitas para a reticulação, tal como indicado pelo fornecedor. No entanto, verificou-se que a solução à superfície permaneceu líquida e viscosa. Isto é indicativo da incompleta reticulação do polímero (Figura 4.4). Por isso, para as condições indicadas, torna-se impraticável a preparação de amostras revestidas recorrendo ao *Sylgard*® 184, sendo o principal problema o substrato utilizado para a sua preparação. Apesar deste tipo de silicones poder ser preparado em diferentes substratos, nomeadamente poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliestireno (PS) ou vidro, verifica-se que o poli-isopreno (ou mesmo o nitrilo) atua como substrato inibidor da reticulação do polímero (Ortiz-Acosta, 2012).



Figura 4.4 – Luva simples revestida com a solução de *Sylgard*® 184, mostrando a reticulação muito incompleta à sua superfície.

Como tal, importa perceber qual a origem da inibição da reação de adição, quer seja devido às interações interfaciais, à composição do substrato ou potenciais impurezas presentes tanto na mistura reacional preparada como na superfície das luvas. Após a adição da base ao agente de reticulação, ocorre a redução do catalisador metálico incorporado (platina), responsável por iniciar o processo de reticulação do polímero. Contudo, neste tipo de mecanismos, há um aspeto de grande importância em relação ao substrato no qual ocorre a reticulação, uma vez que o catalisador de platina pode ser inibido facilmente por certos agentes. Isto afeta consequentemente as propriedades do produto final. Mais especificamente, o catalisador de Pt liga-se a substâncias dadoras de eletrões, formando-se complexos estáveis e o processo de reticulação não ocorre. Entre os principais inibidores destacam-se compostos organometálicos, compostos constituídos por enxofre ou aminas, entre outros, impedindo a sua coordenação com os grupos alcenos (Colas, 2005; Ortiz-Acosta, 2012). Na Tabela 4.1 apresentam-se as percentagens mássicas obtidas para uma amostra de luva simples, após a realização da sua análise elementar para os compostos CHNS.

Tabela 4.1 – Resultados obtidos para uma análise elementar realizada a uma amostra de luva simples lavada com água.

Amostra	% N (w/w)	% C (w/w)	% H (w/w)	% S (w/w)
Luva simples	0,28	84,67	11,69	1,29

Apesar de se obter uma percentagem relativamente baixa para o enxofre nas luvas, este pode contribuir eficazmente para o fenómeno de inibição da reticulação que ocorre. Contudo, compostos com enxofre são indispensáveis no processo de fabrico deste tipo de artigos, nomeadamente nos agentes de vulcanização e reticulação e, como tal, permanecem nos mesmos após a sua preparação final. Como a causa de tal inibição se prende com o substrato utilizado, conclui-se que o *Sylgard*® não pode ser diretamente aplicado nas luvas utilizadas neste trabalho.

4.3. Preparação do substrato – impurezas e a sua limpeza

Com base no fenómeno verificado aquando do revestimento das luvas com o *Sylgard*® 184, concluiu-se que importa garantir que todas as amostras são devidamente lavadas e secas, antes de qualquer funcionalização/modificação. O objetivo é retirar quaisquer impurezas da superfície. Contudo, especialmente durante as medições dos ângulos de contacto com água, verificou-se uma grande variabilidade nos valores obtidos entre várias amostras da mesma luva, observando-se o seu aumento em algumas delas. Para comprovar tal variabilidade nos resultados correntemente obtidos, apresentam-se na Figura 4.5 os ângulos de contacto médios

obtidos com água quando as medições são efetuadas ao longo do tempo após a lavagem e secagem da mesma luva.

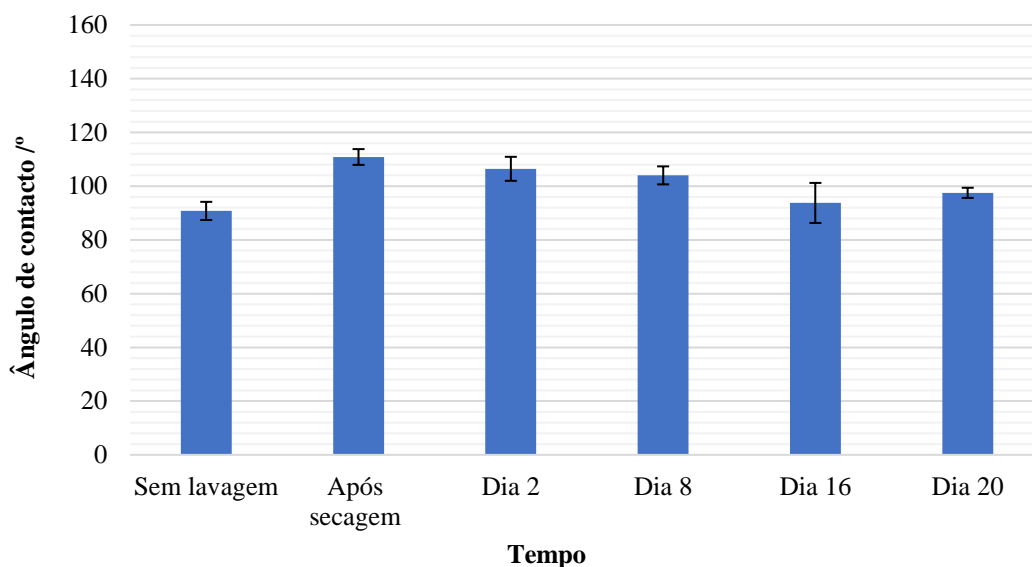


Figura 4.5 – Medição dos ângulos de contacto com água destilada ao longo do tempo após lavagem e secagem de uma luva.

Através da análise da Figura 4.5, é de notar um aumento nos valores obtidos logo após a lavagem e secagem. Uma vez que a lavagem retira as impurezas à superfície e a secagem toda a humidade das luvas, concluiu-se que este simples procedimento contribuiu eficazmente para o aumento do ângulo de contacto. Por esta razão, obteve-se uma diferença nos valores iniciais (branco) com influência nos resultados e no modo como as conclusões são retiradas, dependendo do tempo após o qual são realizados os procedimentos de funcionalização/modificação. Ainda assim, observou-se a diminuição gradual dos ângulos de contacto, atingindo-se o estado inicial ($90,8 \pm 3,4^\circ$) após apenas 8-16 dias. Por serem grupos característicos por conferir um estado de hidrofobicidade às superfícies, será de esperar a diminuição da banda característica dos grupos hidroxilo, principalmente após a lavagem e secagem. Para perceber a influência deste pré-tratamento nas luvas, realizou-se uma análise FTIR, cujo espectro se apresenta na Figura 4.6.

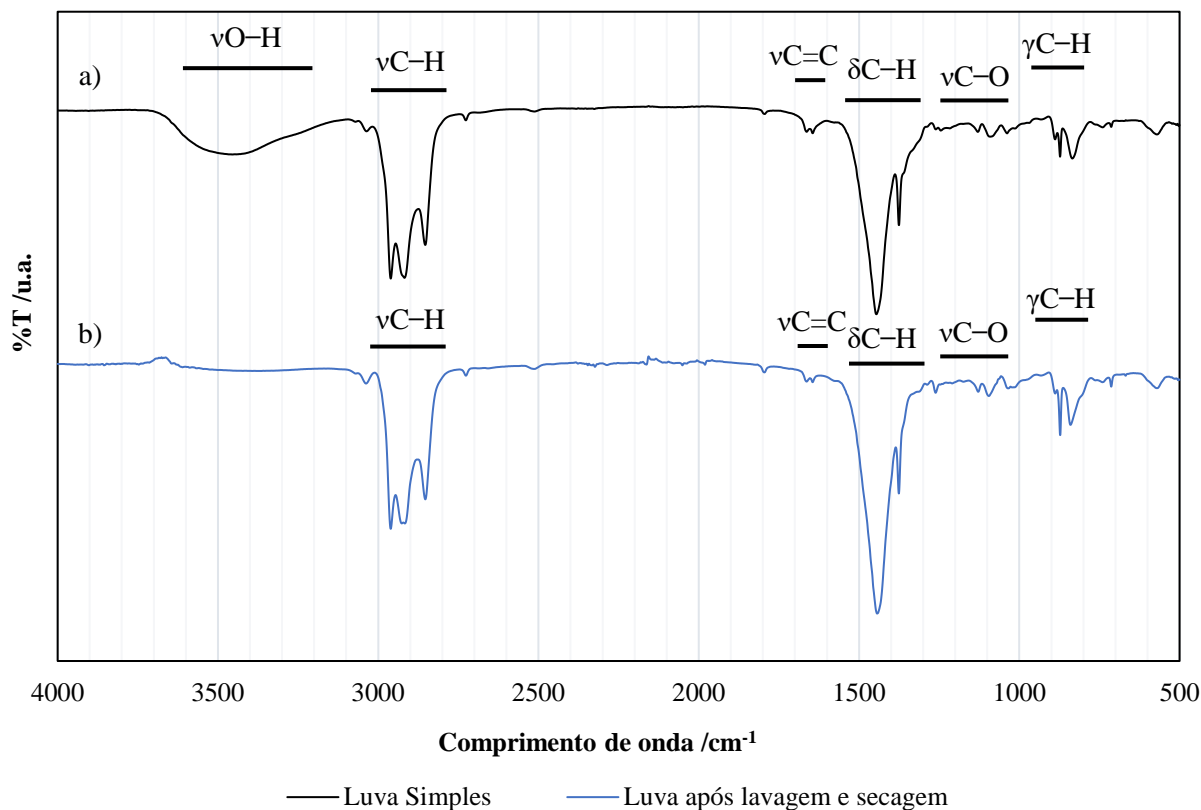


Figura 4.6 – Espectros de FTIR-ATR para a) uma luva simples e b) uma luva após lavagem e secagem (ν – estiramento, δ – deformação, γ – deformação fora do plano).

De facto, quando analisado o espectro de FTIR obtido após lavagem e secagem da luva, em comparação com o de uma luva simples, é possível observar que a principal diferença reside na banda característica dos grupos $-OH$, em comprimentos de onda entre 3200 e 3600 cm^{-1} . Esta é a principal razão pela qual se verifica um aumento no ângulo de contacto medido com a água. Por sua vez, os restantes picos são concordantes com os obtidos anteriormente, sem alterações significativas.

4.4. Modificação da superfície com plasma

Com o intuito de perceber as alterações conferidas pelo tratamento de plasma com argon na rugosidade das luvas, especialmente a nível nanométrico, procedeu-se à realização da análise da sua morfologia recorrendo ao SEM. Em seguida apresentam-se as imagens obtidas para uma amostra de luva simples e uma amostra de luva submetida ao tratamento de plasma com 100 W de potência, para ampliações de $1\ 000$ e $10\ 000\times$, à esquerda e à direita da Figura 4.7, respetivamente.

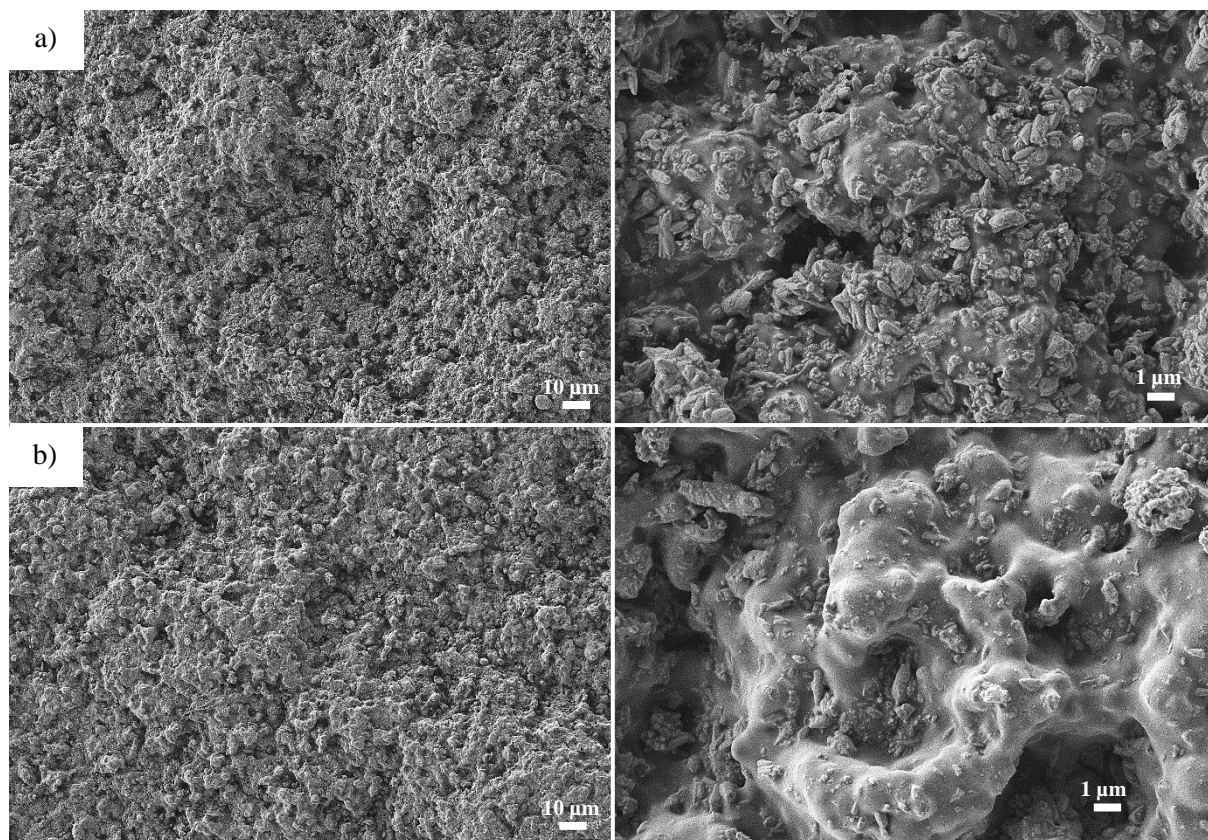


Figura 4.7 – Imagens SEM de a) luva simples, lavada com água, e b) luva após tratamento de plasma com argon, durante 10 minutos e 100 W de potência, para ampliações de 1 000x (à esquerda) e 10 000x (à direita).

Através da análise das imagens obtidas antes e após o tratamento, verifica-se para uma maior ampliação que a descarga de plasma levou à limpeza das amostras, com os picos e vales mais evidentes na luva. Eventualmente, pode ter ocorrido a degradação da superfície e consequente perda da rugosidade desde o nível nano ao micrométrico, pelo que os menores picos e vales deixam de ter uma contribuição significativa para a rugosidade das luvas. Para uma menor ampliação, as diferenças são pouco evidentes, mas ainda assim perceptíveis.

Uma vez que a forma e tamanho das irregularidades têm um grande impacto no desempenho do produto final, as mesmas amostras foram analisadas recorrendo ao IFM, de modo a medir e quantificar parâmetros que indiquem de que modo o tratamento por plasma pode atuar a nível da rugosidade superficial. Na Figura 4.8 apresentam-se os perfis obtidos antes e após o tratamento de plasma (igualmente para 100 W de potência aplicada). No Anexo C apresentam-se ainda as análises da rugosidade para cada uma das condições: amostras de luvas antes e após os tratamentos por plasma (para 70 e 100 W de potência).

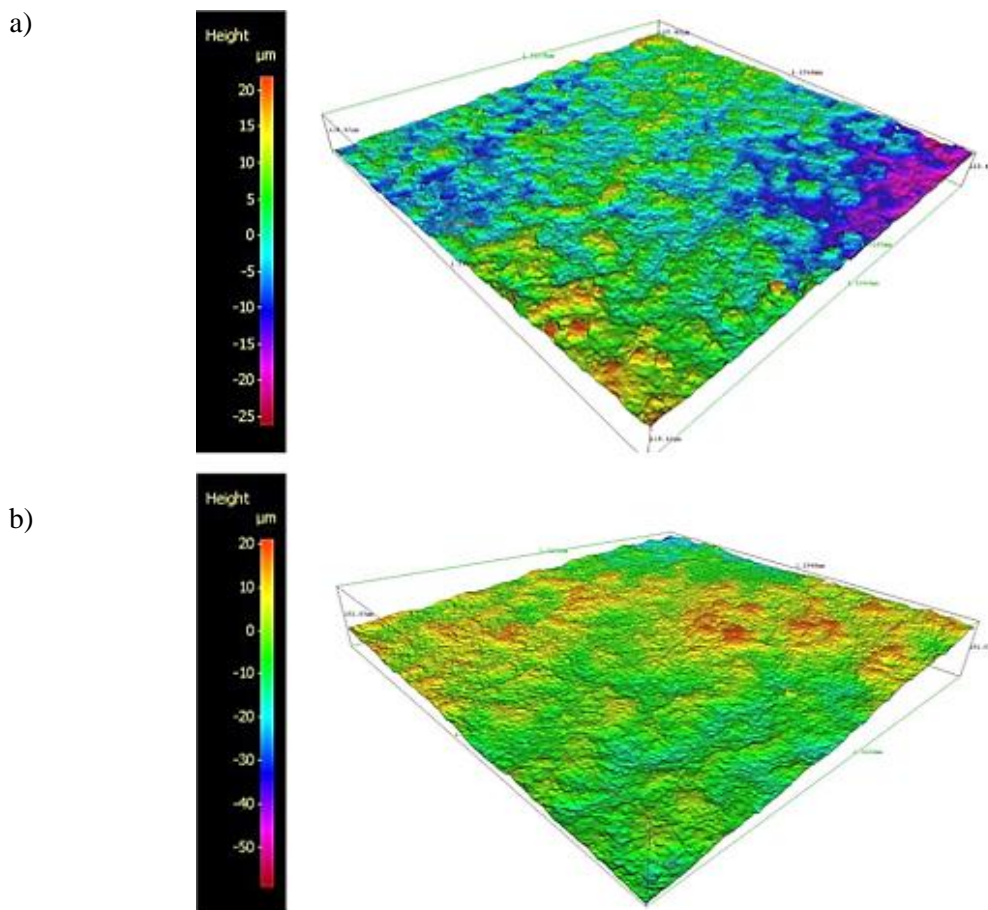


Figura 4.8 – Perfis superficiais obtidos após a análise da morfologia de a) luva simples e b) luva após tratamento de plasma (durante 10 minutos e com 100 W de potência), recorrendo ao IFM.

Recorrendo ao código de cores da Figura 4.8, verifica-se um cenário semelhante no que diz respeito à rugosidade quando medida essencialmente numa escala micrométrica, já que em ambas as amostras se obtêm alturas de picos e vales que vão desde aproximadamente -15 até cerca de 15 μm . Deste modo, é possível concluir que o tratamento por plasma a que as luvas foram sujeitas teve pouca influência no que respeita ao aumento da sua rugosidade superficial. Pelas imagens de SEM obtidas (Figura 4.7), concluiu-se que a rugosidade a nível nanométrico é a componente principalmente afetada.

Na Tabela 4.2 apresentam-se as rugosidades médias lineares, R_a , obtidas por IFM para as diferentes condições estudadas.

Tabela 4.2 – Rugosidades médias lineares obtidas por IFM para luvas antes e após os tratamentos de plasma.

Amostra	Sem tratamento	Submetida a 70 W	Submetida a 100 W
R_a (μm)	4,0	4,4	4,4

Com base na Tabela 4.2, observa-se um aumento na rugosidade após a aplicação do plasma, porém pouco significativo tendo em conta a escala da Figura 4.8. Por ser um parâmetro que

caracteriza o desvio médio absoluto das irregularidades da superfície desde a linha média, a maior contribuição da rugosidade a uma menor escala pode ser determinante para a diminuição do valor de Ra obtido. Ou seja, para as luvas sem tratamento, a maior quantidade de picos e vales pequenos essencialmente à escala nanométrica tem peso nos desvios ao longo do comprimento da amostra, levando a um menor valor de Ra . Após o tratamento, esta perda tem influência no aumento do valor da rugosidade média linear, dada a baixa contribuição destes pequenos desvios. Contudo, tendo em conta que os valores de Sa não seguem a mesma tendência (Anexo C), esta variação também pode ser originada pela variância da rugosidade da luva ao longo de diferentes direções.

De modo a perceber a influência deste tratamento a nível do ângulo de contacto, recorreu-se à sua medição com água. Tendo em conta que o objetivo passa pelo aumento da rugosidade superficial (através de plasma *etching*) e não pela ativação da superfície, estas medições não foram realizadas imediatamente após o tratamento. Caso contrário, o comportamento expectável seria a diminuição do ângulo de contacto formado com água, derivado do aumento da energia de superfície da luva. Por ser um tratamento temporário, é de esperar o retorno ao estado inicial de equilíbrio após um determinado período de tempo. Na Figura 4.9 apresenta-se o aspeto que as gotas de água tomam aquando da sua deposição à superfície de uma amostra de luva sujeita ao tratamento de plasma com 100 W de potência.

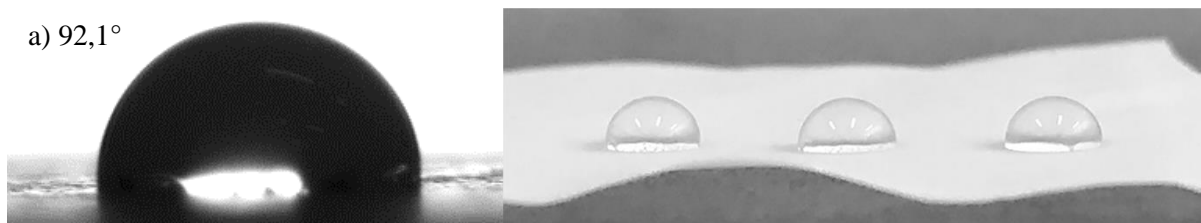


Figura 4.9 – Ângulos de contacto formados com água numa amostra de luva submetida ao tratamento de plasma (durante 10 minutos e com 100 W de potência).

Segundo as medições efetuadas, as gotas de água formam um ângulo de contacto de $92,3 \pm 3,2^\circ$. O facto de se voltar ao estado inicial de equilíbrio mostra que, para além da rugosidade, também o ângulo de contacto com água é pouco afetado, já que os valores são semelhantes aos obtidos para as luvas sem qualquer tipo de modificação ($88,7 \pm 3,7^\circ$, *vd.* Secção 4.1.1.).

Com base no apresentado anteriormente, verifica-se que os tempos associados a este tratamento (cerca de 10 minutos apenas, para evitar a contínua degradação das luvas) são insuficientes para que se verifique um aumento significativo da rugosidade superficial. Isto significa que dadas as presentes condições, o tratamento por plasma *etching* ainda se revelou impraticável para as luvas em questão, para além de ser um tratamento associado a um maior intervalo de tempo,

segundo a literatura (*vd.* Secção 2.2.3.). Por esta razão, e com base nas condições e características do equipamento e dos gases disponíveis (apenas árgon e oxigénio neste trabalho), concluiu-se que a melhor estratégia seria a modificação química da superfície das luvas.

4.5. Funcionalização com ácido peracético

Quando se pretende um revestimento com, por exemplo, precursores de sílica recorrendo ao processo sol-gel, é conveniente que o substrato contenha grupos hidroxilo reativos de modo a promover uma melhor adesão e/ou reação. Mesmo com outro tipo de compostos, o procedimento descrito com o ácido peracético pode ser igualmente útil já que aumenta a reatividade do substrato.

Após o procedimento referido na secção 3.1.2., começou-se pela análise da superfície de uma amostra recorrendo ao FTIR-ATR, cujo espectro se apresenta na Figura 4.10, em comparação com o obtido anteriormente para uma amostra de luva sem qualquer tratamento (imediatamente após a sua lavagem e secagem). No Anexo D encontra-se ainda o espectro do ácido peracético utilizado nos procedimentos experimentais referidos.

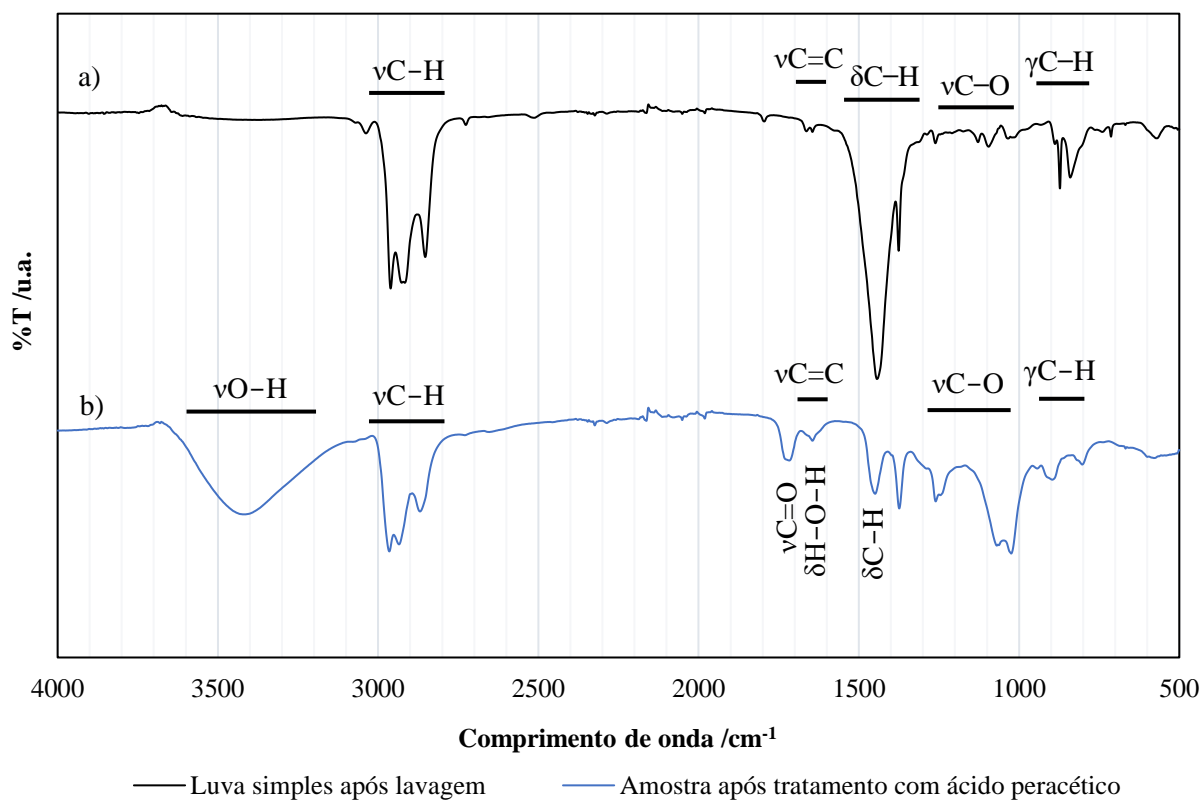


Figura 4.10 – Espectros de FTIR-ATR para a) uma luva simples e b) uma luva após tratamento com ácido peracético (ν – estiramento, δ – deformação, γ – deformação fora do plano).

Tendo em conta o espectro b), é possível observar uma banda em 3415 cm^{-1} com grande intensidade, tal como seria desejável para grupos $-\text{OH}$, para além do pico num comprimento de onda de 1645 cm^{-1} característico da água adsorvida. Uma vez que a banda entre 3200 e 3600 cm^{-1} não é detetada no espectro a), a Figura 4.10 confirma que o ácido peracético contribuiu eficazmente para o aumento de grupos $-\text{OH}$ na superfície da amostra. Com base na estrutura do ácido peracético, será de esperar o aparecimento de vibrações características de ligações $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{C}-\text{O}$, presentes em grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$). Tais ligações podem ser encontradas nos picos de 1000 até $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{C}-\text{O}$) e 1717 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{O}$). Os restantes picos são atribuídos às ligações presentes nas luvas: desde 2860 até 2965 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de estiramento das ligações $-\text{CH}$ em grupos $-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_3$, e de 1375 a 1450 cm^{-1} ou de 800 a 945 cm^{-1} , para as vibrações de deformação das ligações $-\text{CH}$ (*vd.* Secção 4.1.2.).

Finalmente, quando comparado com o tratamento por plasma, o facto deste último ser aplicado a superfícies limitadas e ter com um custo superior associado, faz com que o plasma seja uma alternativa menos viável. Ainda que se pudessem atingir resultados semelhantes, a aquisição de um reagente para o mesmo efeito é uma mais-valia para todo o processo.

4.6. Revestimentos com HMDZ

Para o reagente HMDZ, foram realizados vários procedimentos na tentativa de promover a sua reação com o substrato. Em alguns deles, o substrato foi previamente funcionalizado com grupos hidroxilo para melhorar a reação e adesão, quer seja recorrendo a um tratamento por plasma (corona *discharge*) ou com o ácido peracético. Por ser igualmente composto por grupos característicos por conferir principalmente um estado de hidrofobicidade, foram realizadas medições dos ângulos de contacto com água, que rapidamente permitiram tirar conclusões acerca da maior ou menor eficácia de cada um dos procedimentos testados. Com base na secção 3.1.4., apresentam-se na Figura 4.11 os resultados obtidos, em comparação com os associados às luvas sem tratamento.

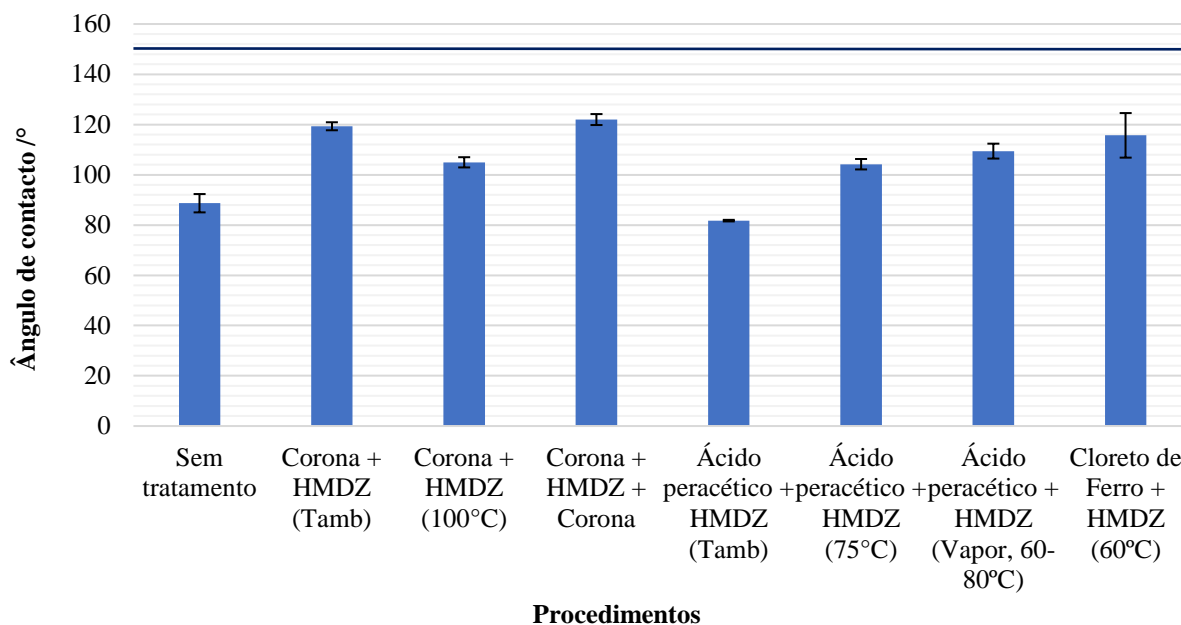


Figura 4.11 – Ângulos de contacto médios com água destilada para diferentes procedimentos com HMDZ.

Em relação ao primeiro procedimento, apesar de ser um tratamento limitado a uma pequena área, o plasma por corona visa o aumento da reatividade da superfície das luvas com o aumento de grupos hidroxilo. Quando a secagem ocorre à temperatura ambiente, conseguiu-se um ângulo de contacto médio de $119,3 \pm 1,6^\circ$, enquanto que, com o aumento da temperatura, apenas se conseguiu $105,0 \pm 2,0^\circ$. Este aumento de temperatura surge com o objetivo de promover melhor a reação entre o composto e o substrato. Contudo, a quantidade de subprodutos formados durante a reação do HMDZ pode ser um fator importante para que não se promova a reação em grande extensão. Por outro lado, a sua fácil evaporação também pode limitar a reação entre o composto e o substrato.

Quanto ao segundo procedimento (semelhante ao anterior, mas com as amostras sujeitas a uma nova descarga por corona durante alguns segundos após o HMDZ), apesar de ser um dos procedimentos com melhores resultados entre os vários apresentados na Figura 4.11 ($122,0 \pm 2,2^\circ$ com água), tem desvantagens associadas. Isto porque, por o HMDZ ser um composto inflamável, o tratamento de plasma imediatamente após a superfície estar coberta com este torna o procedimento inseguro, tanto a nível laboratorial como industrial, dada a possibilidade de ignição (Anexo E).

Quando se recorre ao pré-tratamento da superfície com ácido peracético pretende-se, de igual modo, a ligação entre o HMDZ e os grupos hidroxilo da superfície após a sua funcionalização. Contudo, verifica-se o aumento da hidrofiliabilidade no procedimento em que a secagem das amostras ocorre à temperatura ambiente ($81,8 \pm 0,3^\circ$). Tal facto pode estar associado ao efeito do ácido à superfície, ficando os grupos $-OH$ em excesso se a reação entre estes e o HMDZ

não for muito extensa. No Anexo E apresenta-se o espectro FTIR obtido, através do qual se verifica uma grande intensidade nas bandas correspondentes aos grupos $-OH$ e ligações $-C-O$ e $-C=O$ (associados ao aumento da hidrofiliidade), o que confirma que o ácido permanece na superfície. Com o aumento da temperatura para $75^{\circ}C$ conseguiu-se promover melhor a reação entre o HMDZ e a luva, com uma melhoria até $104,2 \pm 2,1^{\circ}$.

Por outro lado, embora num ambiente fechado entre 60 a $80^{\circ}C$ e com o HMDZ no estado gasoso, pretende-se promover novamente a reação entre os grupos funcionais da luva e o composto. Em comparação com o procedimento anterior, a mudança do estado físico do HMDZ trouxe um melhor resultado, com o aumento no ângulo de contacto para $109,4 \pm 3,0^{\circ}$.

Finalmente, com a utilização de cloreto de ferro(II) numa solução com HMDZ e etanol, tal como apresentado na Figura 4.12 a) e b), atinge-se um ângulo de contacto de cerca de $115,7 \pm 8,9^{\circ}$. Apesar da grande dispersão obtida, os resultados ainda são favoráveis tendo em conta o cenário inicial das luvas sem tratamento. Porém, dado o aspeto que a solução toma devido à cor característica do óxido de ferro, verifica-se essa mesma alteração de cor nas luvas (Figura 4.12 c)). Este fator foi decisivo para abandonar tal procedimento.

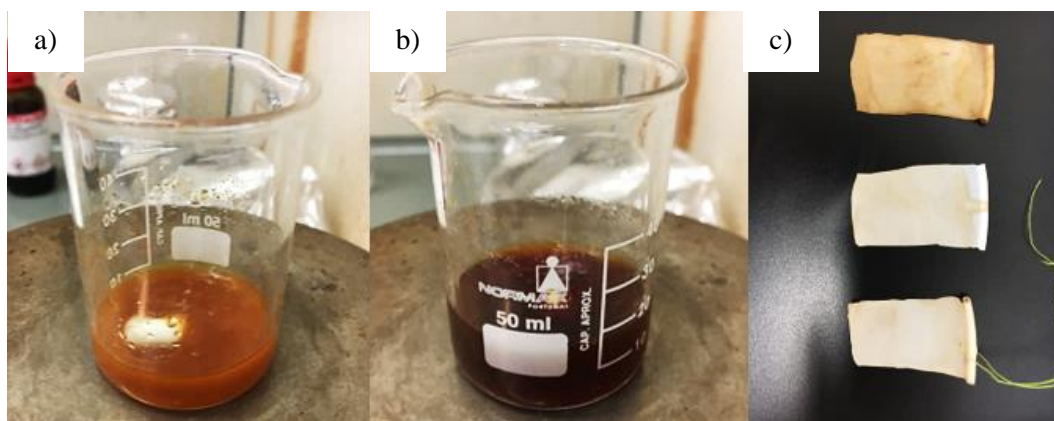


Figura 4.12 – Preparação de uma solução de cloreto de ferro(II) e etanol, a) antes e b) após a adição de HMDZ, juntamente com c) amostras de luva após a sua imersão na solução e secagem.

Quando comparados os vários procedimentos, verifica-se uma melhoria em todos eles a nível do estado de hidrofobicidade alcançado em relação às luvas sem tratamento. A única exceção é o procedimento em que se recorre ao ácido peracético previamente à aplicação do HMDZ, com secagem à temperatura ambiente. Apesar de em nenhum dos restantes se conseguir atingir o estado de superhidrofobicidade desejado ($\theta > 150^{\circ}$), o HMDZ, devido às suas ligações $Si-CH_3$ em triplicado, continua a apresentar grande potencial para se atingir este objetivo. Contudo, os subprodutos envolvidos neste tipo de reações, mesmo que entre o HMDZ e a sílica, são formados em grandes quantidades. Até $200^{\circ}C$, é de notar que cerca de 50% das ligações

Si-CH₃ estão envolvidas na formação de HMDSO, como referido na secção 2.2.2. Por esta razão, a estas reações estão associados baixos rendimentos. Por outro lado, como as condições de cada um dos procedimentos não excedem os 300°C, dificilmente as reações levaram à formação de metano, um outro subproduto reportado na literatura (Slavov *et al.*, 2000).

Neste trabalho, não se conseguiu promover eficazmente a ligação do HMDZ ao substrato, apesar da formação de grupos hidroxilo em alguns dos procedimentos. Aqui, a maior estabilidade das ligações entre os grupos hidroxilo e o substrato orgânico pode ser um fator importante para a falta de reatividade verificada, pelo que ligar o HMDZ numa luva previamente funcionalizada com uma rede de sílica podia ser uma das estratégias a seguir. Finalmente, em vários procedimentos, a rápida evaporação do HMDZ pode ter impedido um aumento maior do ângulo de contacto com água.

Tendo em conta as tensões superficiais dos líquidos utilizados e sabendo que apenas se atingiu um ângulo de contacto médio máximo de 122° com a água, é possível concluir que a melhoria alcançada não foi muito significativa e por isso não se avaliou o estado de oleofobicidade com os restantes líquidos (diiodometano e n-hexadecano).

4.7. Revestimento com MTMS, DMDMS e TMMS

Para o revestimento das superfícies com o MTMS, DMDMS e TMMS, recorreu-se ao processo sol-gel. Para que estes consigam ser ligados eficazmente à superfície das luvas, é necessário que se verifique a sua hidrólise e condensação de forma correta. Isto significa que, caso a fase de condensação ocorra em grande extensão antes do *dipping* das luvas, pode já ter começado a gelificação do sistema. Por esta razão, o revestimento pode não ocorrer de maneira uniforme.

Em relação ao solvente utilizado, a utilização do metanol é mais favorável quando comparado com o etanol, pois consegue promover-se as reações de hidrólise e condensação de uma forma mais rápida. Tal facto é notório quando ambas as soluções de MTMS preparadas são analisadas ao longo do tempo. Verificou-se que a solução com o metanol iniciou a sua gelificação cerca de 5 horas após a mistura dos componentes, fenómeno caracterizado pela cor branca adquirida. Contudo, a solução com etanol permaneceu transparente por vários dias. Mesmo com as soluções de TMMS, com o metanol verificou-se uma alteração na sua cor após cerca de 20-30 minutos, ainda que não se tivesse verificado a gelificação da solução. Porém, com o etanol, tal fenómeno apenas ocorreu 2-3 dias após a sua preparação.

4.7.1. Ângulo de contacto e energia de superfície

Para as medições dos ângulos de contacto foram usadas 3 amostras para cada sistema, utilizando-se também os três líquidos já mencionados. Os valores obtidos apresentam-se nas Figuras 4.13 e 4.16, com a diferença do solvente utilizado para a sua preparação.

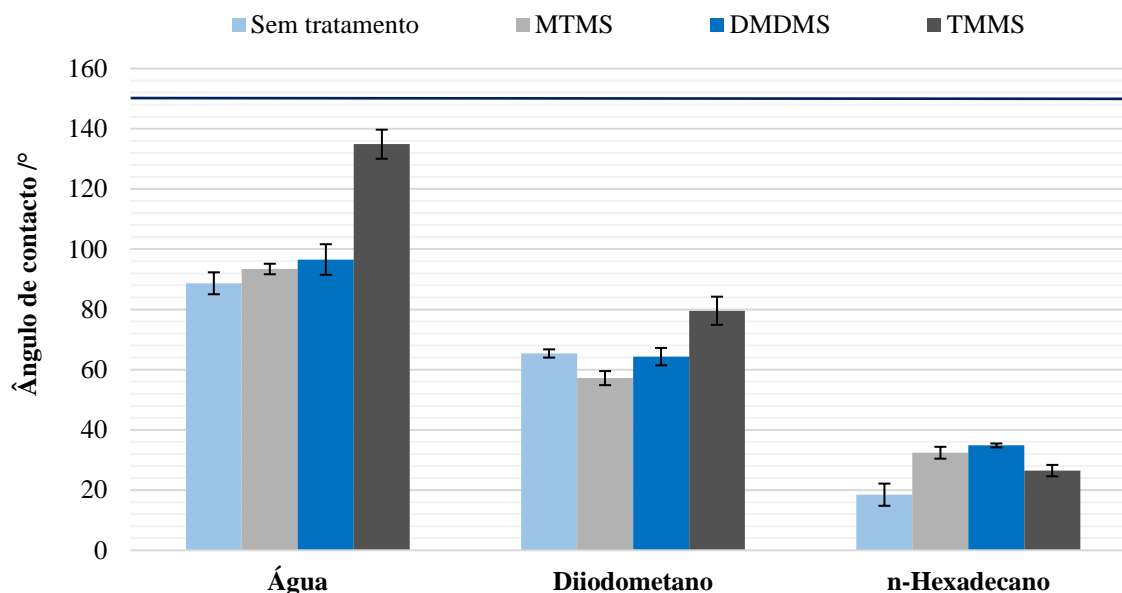


Figura 4.13 – Ângulos de contacto médios e desvios-padrão, com medições com água destilada, diiodometano e n-hexadecano, para luvas sem tratamento e com revestimento de MTMS, DMDMS e TMMS em solução com metanol como solvente.

Através da Figura 4.13, quando utilizado o metanol como solvente, é de notar que o TMMS foi aquele que levou aos resultados mais satisfatórios em relação ao estado de hidrofobicidade conseguido ($134,9 \pm 4,8^\circ$). Com os restantes precursores, não se observou um aumento significativo no ângulo de contacto com água, uma vez que os valores são próximos dos conseguidos para as luvas sem tratamento. De acordo com os resultados obtidos, é possível averiguar a importância da estrutura molecular de cada um dos precursores. Por um lado, o número de grupos metilo à superfície revelou-se insuficiente para melhorar consideravelmente o estado de hidrofobicidade das luvas, após os revestimentos com MTMS e DMDMS. Por outro, se as fases de hidrólise e condensação foram incompletas, à superfície permaneceram grupos hidroxilo e/ou metóxido numa quantidade tal que impediu o aumento do ângulo de contacto. Portanto, não só a baixa uniformidade do revestimento pode ser um fator decisivo, como também basta que os grupos metilo não estivessem corretamente orientados para a superfície para que não se verificasse uma melhoria vincada do estado de hidrofobicidade. Na Figura 4.14 apresentam-se estruturas químicas que podem ocorrer durante o revestimento das superfícies com MTMS caso as fases de hidrólise e condensação sejam incompletas.

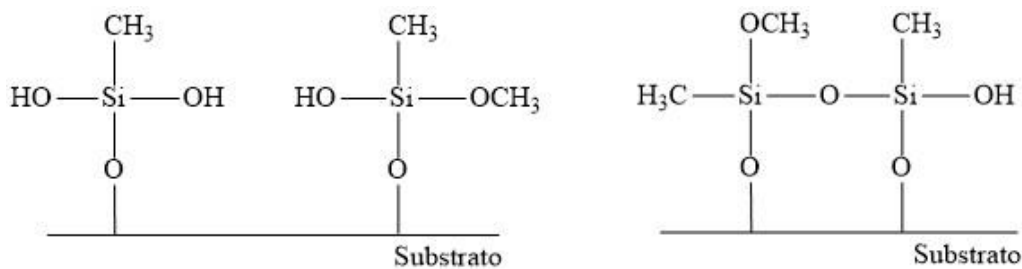


Figura 4.14 – Estruturas químicas possivelmente formadas durante o revestimento com MTMS, caso as fases de hidrólise e condensação sejam incompletas.

Outro aspeto relevante é o substrato utilizado, que pode influenciar o revestimento obtido. Segundo Ganbavle *et al.* (2011) (tal como enunciado na Tabela 2.2), um sistema de MTMS e TEOS levou a um estado de hidrofobicidade de vidro revestido por *dip coating* através do processo sol-gel. Neste estudo, conseguiu-se um ângulo de contacto de 135° com água. Contudo, no presente trabalho em que se usa poli-isopreno como substrato, mesmo com uma maior percentagem de MTMS em relação ao TMOS (95 mol% para MTMS e 5 mol% para TMOS), ainda se ficou aquém de atingir a hidrofobicidade desejada. Conclui-se, portanto, que é mais difícil silanizar uma estrutura orgânica como o poli-isopreno do que um substrato já à base de sílica, como seria aliás de esperar.

Com os restantes líquidos, as luvas continuaram oleofílicas independentemente do precursor utilizado. Para o diiodometano, verificou-se uma ligeira diminuição no ângulo de contacto nos revestimentos com MTMS em relação ao original. Ainda assim, a tendência foi o seu aumento quando se alterou o precursor até ao TMMS. Para o n-hexadecano, o seu comportamento não foi o esperado, já que o seu valor decresceu com a utilização do TMMS em relação aos dois precursores anteriores. Se por um lado se conseguiu promover a diminuição da energia de superfície que leva a uma maior repelência, por outro lado, se essa diminuição não for significativa, o aumento do número de grupos metilo pode ter o efeito contrário ao pretendido quando o contacto é entre a superfície e hidrocarbonetos. Por os grupos metilo serem característicos deste tipo de compostos, existe uma grande afinidade entre o n-hexadecano e a maior quantidade de grupos metilo das luvas revestidas com o TMMS (mais do que em relação aos restantes revestimentos) e, como tal, não se verificou um aumento do ângulo por ele formado. De facto, é difícil atingir uma grande repelência ao n-hexadecano simplesmente com a utilização de grupos metilo, por estarem associados a um estado de oleofilicidade (Yang *et al.*, 2010).

Apesar da repelência da água ter melhorado consideravelmente, é possível que esta maior afinidade com o n-hexadecano tenha influenciado negativamente as energias de superfície obtidas entre os três precursores. Na Tabela 4.3 apresentam-se as energias de superfície

calculadas para cada sistema recorrendo novamente ao método de OWRK, com as respetivas partes polar e dispersiva.

Tabela 4.3 – Energias de superfície para as luvas revestidas com MTMS, DMDMS e TMMS, em solução com metanol, e respetivas partes polares e dispersivas após o ajuste ao modelo de OWRK.

Luva	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)
Sem tratamento	25,9 ± 0,6	3,5 ± 1,2	29,4 ± 1,1
MTMS	23,5 ± 0,5	3,0 ± 0,1	26,5 ± 0,5
DMDMS	22,8 ± 0,2	2,1 ± 1,4	24,9 ± 1,2
TMMS	24,6 ± 0,3	3,1 ± 1,1	27,7 ± 1,3

Com base na Tabela 4.3, a energia de superfície diminuiu desde 29,4 ± 1,1 mN.m⁻¹ até 24,9 ± 1,2 mN.m⁻¹ para luvas revestidas com DMDMS, pelas melhorias ligeiras conseguidas para os três líquidos. De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que estes são influenciados em grande extensão pelos ângulos de contacto com o n-hexadecano, uma vez que, em comparação com o MTMS e DMDMS, se verificou uma diminuição na repelência deste líquido com o TMMS. Por este comportamento ser contrário ao obtido com os outros precursores, observa-se que a energia de superfície tende novamente a aumentar em relação aos sistemas anteriores. Em comparação com as luvas sem tratamento, ainda que a diferença seja pouco significativa, o sistema com TMMS apresenta uma energia inferior, juntamente com as suas partes polar e dispersiva, tal como seria de esperar. No geral, por a água ter uma grande tensão superficial, o aumento do ângulo de contacto com esta não influenciou fortemente a energia de superfície obtida, a menos que os restantes líquidos seguissem a mesma tendência de repelência.

De modo ainda a perceber qual a forma que as gotas de cada líquido tomam aquando da sua deposição na superfície das luvas, apresentam-se na Figura 4.15 várias das medições efetuadas para este estudo. De acordo com a sua forma, quanto maior o ângulo de contacto, mais esféricas as gotas são, associadas a um maior estado de repelência.

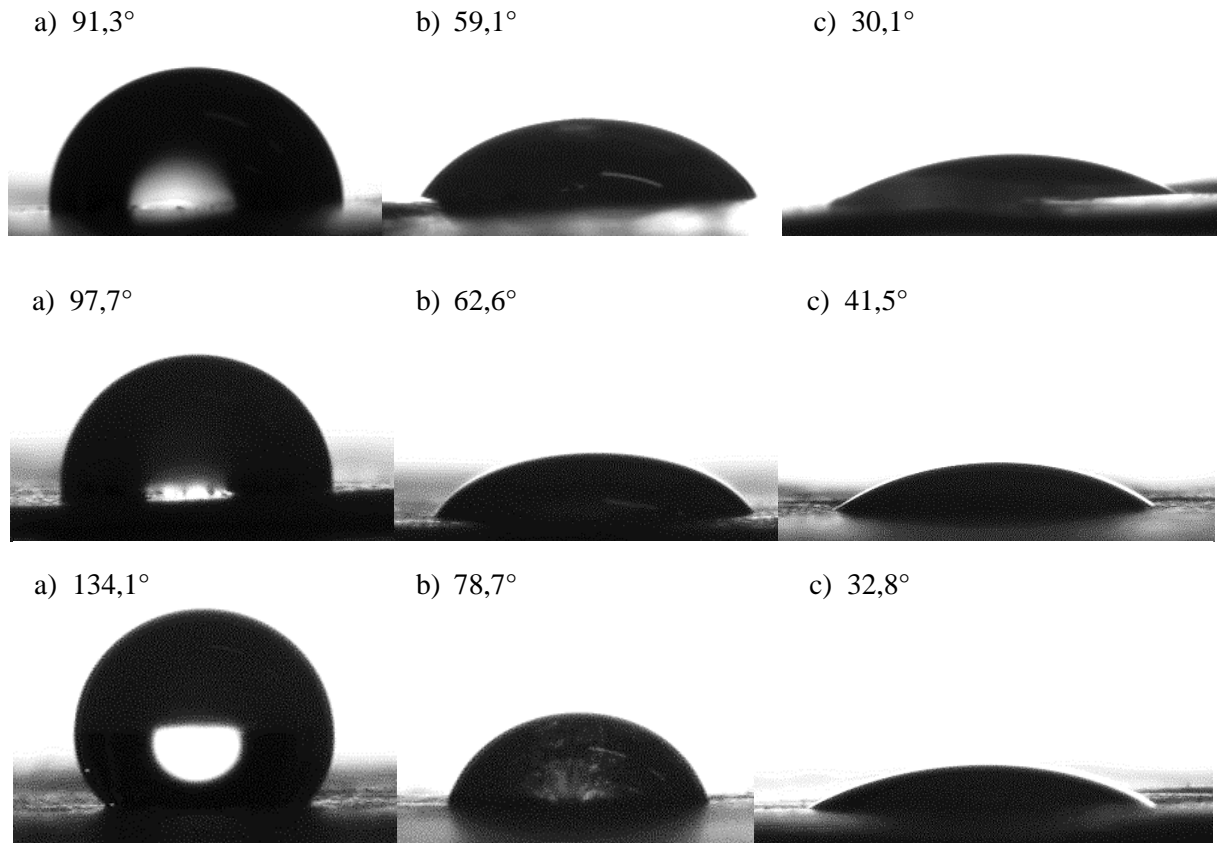


Figura 4.15 – Ângulos de contacto obtidos com a) água destilada, b) diiodometano e c) n-hexadecano, para os revestimentos com MTMS (topo), DMDMS (meio) e TMMS (base) em solução com metanol, após a sua preparação.

Apesar das condições serem semelhantes, a utilização do etanol passou principalmente por questões de segurança a nível industrial, mesmo sabendo que os resultados poderiam não ser os mesmos se as luvas fossem imersas imediatamente nas soluções após a sua preparação. Na Figura 4.16 apresentam-se os resultados obtidos, à semelhança da Figura 4.13. Para o sistema com TMMS, as luvas foram imersas na solução imediatamente, 3 e 6 dias após a sua preparação.

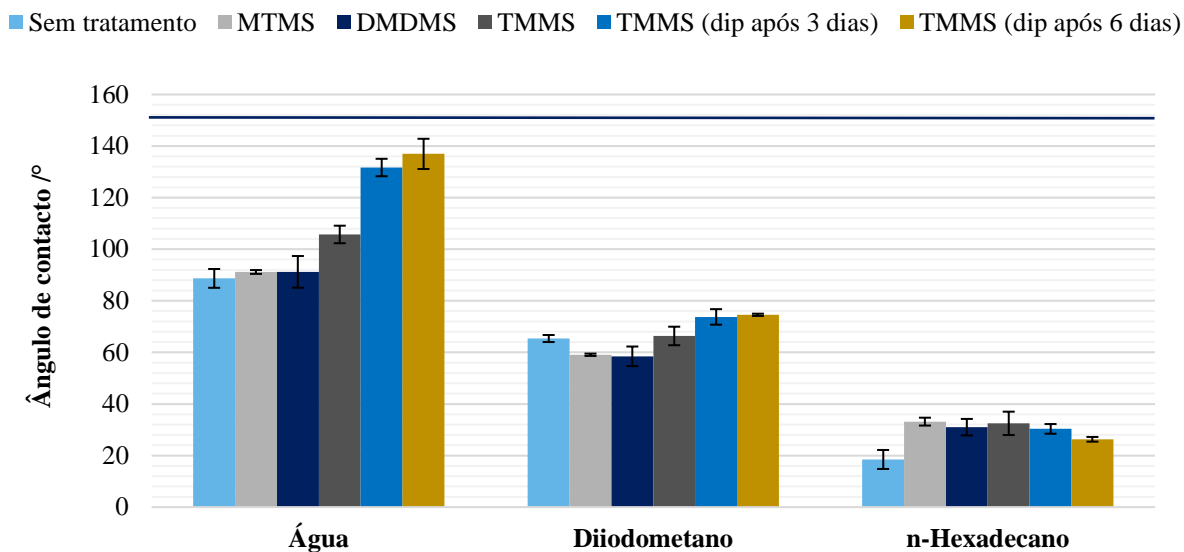


Figura 4.16 – Ângulos de contacto médios e desvios-padrão com medições com água destilada, diiodometano e n-hexadecano, para luvas sem tratamento e com revestimento de MTMS, DMDMS e TMMS (*dipping* imediatamente, 3 e 6 dias após a preparação da solução), com etanol como solvente.

De acordo com a Figura 4.16, verificou-se a mesma tendência de aumento do ângulo de contacto desde o MTMS até o TMMS, com a exceção do n-hexadecano que tendeu a piorar ligeiramente. Para o TMMS em particular, este estudo passou ainda por avaliar os ângulos de contacto obtidos para as luvas revestidas com a mesma solução, mas em diferentes dias. Com o revestimento imediatamente após a preparação da solução, obteve-se apenas $105,7 \pm 3,5^\circ$ para a água. O mesmo já não se verifica se as luvas forem imersas 3 e 6 dias após a preparação da solução, chegando-se até ângulos de $137,0 \pm 5,9^\circ$ com a água. Estes resultados indicam a necessidade de garantir que principalmente a fase de hidrólise do precursor ocorra durante mais tempo quando em solução com o etanol, já que para o metanol os resultados são imediatos.

Na Tabela 4.4 apresentam-se as energias de superfície determinadas para cada revestimento.

Tabela 4.4 – Energias de superfície e respetivas partes polares e dispersivas para as luvas revestidas com MTMS, DMDMS e TMMS, usando etanol como solvente, após o ajuste ao modelo de OWRK.

Luva	Parte dispersiva ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Parte polar ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Energia de superfície ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
Sem tratamento	$25,9 \pm 0,6$	$3,5 \pm 1,2$	$29,4 \pm 1,1$
MTMS	$23,3 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,2$	$26,7 \pm 0,5$
DMDMS	$23,8 \pm 0,8$	$3,5 \pm 1,7$	$27,3 \pm 2,5$
TMMS	$23,4 \pm 1,2$	$0,3 \pm 0,2$	$23,8 \pm 1,4$
TMMS (3 dias)	$23,9 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,6$	$26,1 \pm 0,4$
TMMS (6 dias)	$24,7 \pm 0,2$	$3,5 \pm 1,3$	$28,3 \pm 1,5$

Com base na Tabela 4.4, verifica-se o mesmo comportamento em relação às energias de superfície obtidas anteriormente para o metanol, já que os resultados para os ângulos de contacto são próximos entre os dois cenários (com a mudança de solvente). De facto, houve uma diminuição na energia de superfície até às luvas revestidas com TMMS imediatamente após a sua preparação. Isto ocorreu uma vez que os ângulos de contacto foram superiores aos anteriores para os três líquidos, ainda que as melhorias não fossem muito evidentes. Finalmente, observou-se o grande aumento no ângulo de contacto com água, mas pelo n-hexadecano apresentar a tendência de diminuição do ângulo de contacto, as energias de superfície obtidas não seguiram a tendência esperada. Ainda assim, a diferença entre as energias obtidas foi relativamente baixa, pelo que se concluiu que apenas se atingisse o estado de oleofobicidade se conseguiria uma grande diminuição na mesma, o que não é possível com a modificação apenas com grupos metilo.

Efeito da lavagem

Com base nos resultados obtidos para o TMMS, as amostras foram posteriormente lavadas com água e secas a 60°C, uma semana após a sua preparação inicial. O objetivo passa por perceber a permanência do revestimento nas luvas. Na Figura 4.17 apresentam-se os resultados para as amostras anteriores imersas em metanol e em etanol (6 dias após a preparação da solução), após lavagem e secagem das luvas.

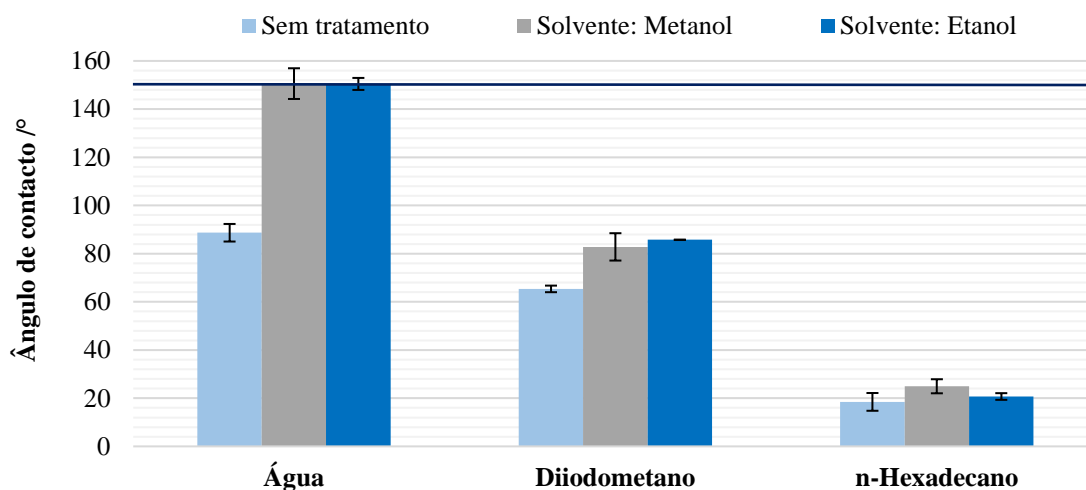


Figura 4.17 – Ângulos de contacto médios e desvios-padrão, com medições com água, diiodometano e n-hexadecano, para luvas sem tratamento e com revestimento de TMMS em solução com metanol e etanol (com *dipping* das luvas 6 dias após a preparação da solução), após lavagem e secagem das luvas.

Através da Figura 4.17, observam-se desde logo as melhorias alcançadas, especialmente em comparação com os resultados obtidos anteriormente para as mesmas amostras (Figuras 4.13 e 4.16), para a água e diiodometano. Uma vez que tal procedimento foi realizado uma semana após a sua preparação, estes resultados indicam a existência de excesso de base ou precursor

incorretamente hidrolisado ou condensado na superfície das luvas, o que é removido pela lavagem. Por outro lado, as melhorias observadas indicam a permanência do revestimento à superfície. Para a água, o grande aumento no ângulo de contacto até valores médios de $150,6 \pm 6,4^\circ$ e $150,5 \pm 2,5^\circ$ para os dois revestimentos demonstra que as luvas se tornaram superhidrofóbicas. Isto significa que o TMMS se revelou bastante vantajoso para atingir tal estado. Para o diiodometano, verificou-se igualmente uma melhoria na sua repelência. Esta é caracterizada pelo aumento no ângulo de contacto de $65,4 \pm 1,4^\circ$ para $85,8 \pm 0,1^\circ$ (com o etanol como solvente), apesar de ainda não se ter atingido o estado de oleofobicidade com este líquido.

No caso do n-hexadecano, as variações não são significativas, como aliás já se tinha observado nos resultados anteriores. Com base nos resultados obtidos para a água e diiodometano, estes sugerem a uniformidade do revestimento alcançado e, como tal, a maior orientação de grupos metilo à superfície. No entanto, quando o líquido utilizado é o n-hexadecano, estes grupos revelaram-se insuficientes para o efeito pretendido. Estes estão associados a uma tensão superficial entre 20 a 24 mN.m^{-1} , logo a sua incorporação faz com que as luvas ainda assim não consigam ser oleofóbicas, já que dificilmente apresentarão uma energia de superfície muito inferior a 27 mN.m^{-1} (tensão superficial do n-hexadecano). Tal facto confirma ainda a grande necessidade de incorporar flúor para a diminuição da energia de superfície, quando o objetivo é a criação de superfícies oleofóbicas. Nesta situação, as mesmas serão também hidrofóbicas.

Na Figura 4.18 apresentam-se três das medições efetuadas nas superfícies de TMMS após a sua lavagem e secagem.

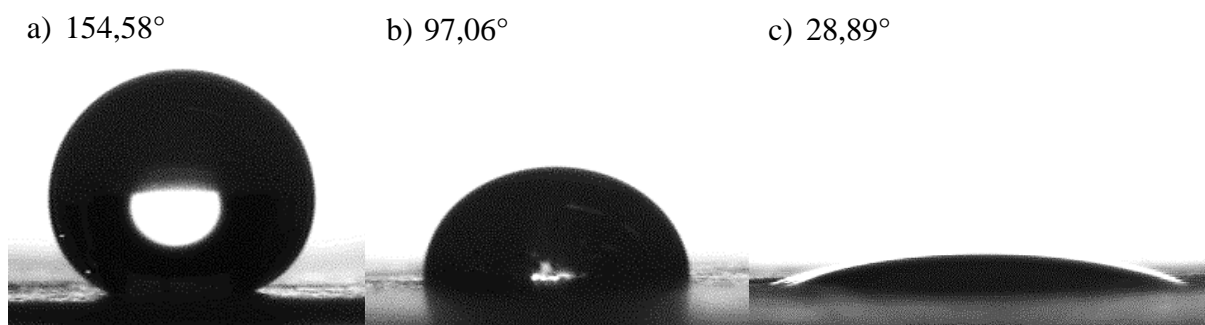


Figura 4.18 – Ângulos de contacto obtidos com a) água destilada, b) diiodometano e c) n-hexadecano, para os revestimentos com TMMS após a sua lavagem e secagem.

Através da Figura 4.18 observa-se que a gota de água tomou a forma esférica característica de uma menor afinidade com a superfície. Para o diiodometano, apesar de ainda não se terem conseguido superfícies oleofóbicas, há algumas medições que sugerem uma maior proximidade a esse estado. Para o n-hexadecano, a gota acaba por se espalhar.

4.7.2. FTIR

Uma vez analisados os ângulos de contacto obtidos para os vários revestimentos, seguiu-se a análise dos espectros FTIR-ATR, tendo sido selecionadas todas as amostras associadas às soluções preparadas com o metanol como solvente, Figura 4.19. Para uma melhor comparação, apresenta-se ainda o espectro obtido após o tratamento com ácido peracético (já apresentado na Figura 4.10). As análises FTIR foram realizadas com o intuito de estudar as modificações químicas em cada procedimento. Aqui, pretendem-se obter informações acerca da presença de várias ligações químicas, como $-OH$, $C-H$, $Si-C$ e $Si-O-Si$. Enquanto as ligações $Si-CH_3$ levam ao efeito desejado (principalmente de hidrofobicidade), as ligações $Si-O-Si$ garantem não só a ocorrência da fase de condensação, mas também a ligação entre os precursores ou até entre estes e o substrato. Na Figura 4.19 apresentam-se ainda os principais picos indexados ao tipo de vibração correspondente (Al-Oweini e El-Rassy, 2009).

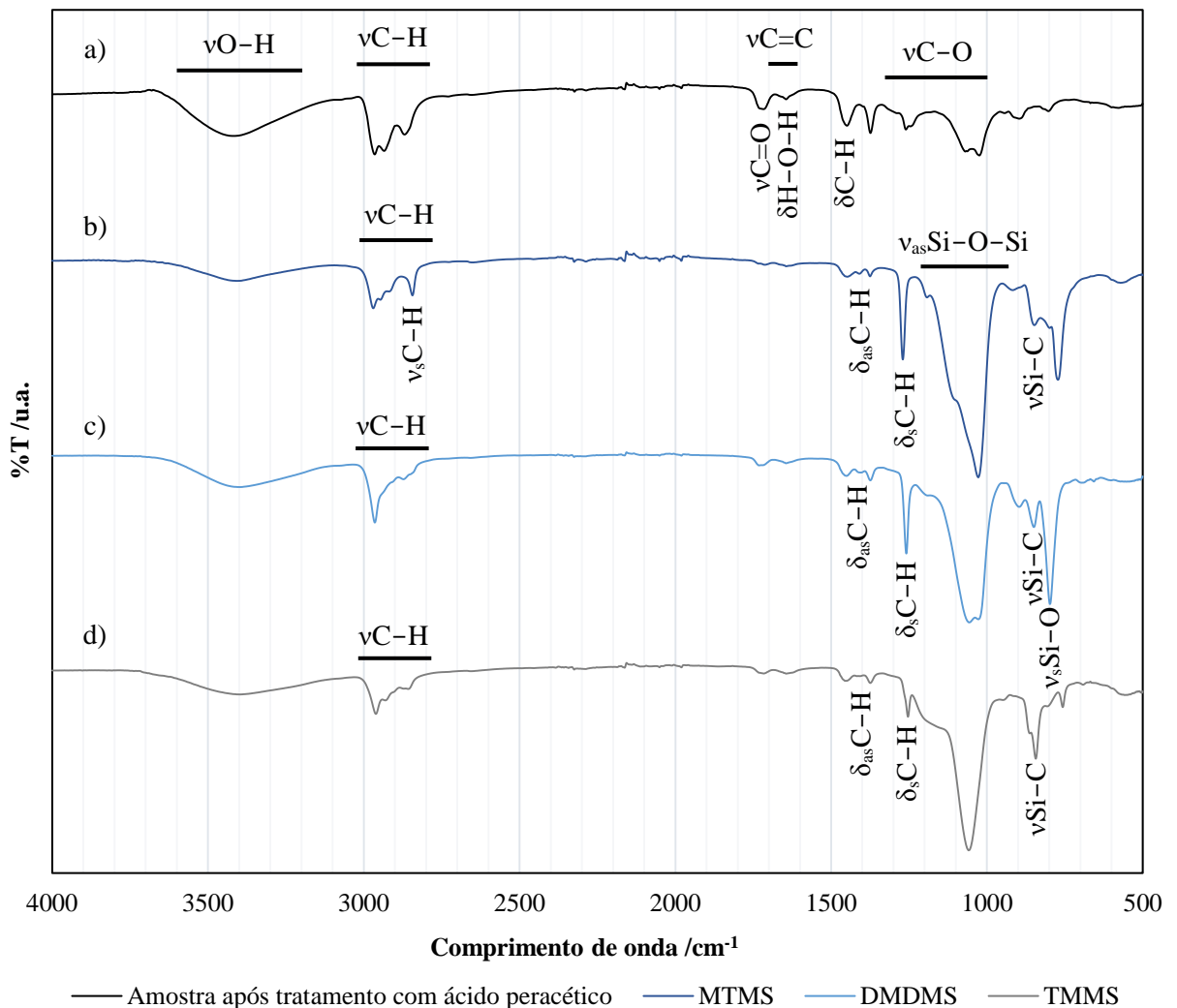


Figura 4.19 – Espetros de FTIR-ATR para a) amostra de luva após tratamento com ácido peracético e amostras com revestimentos de b) MTMS, c) DMDMS e d) TMMS, em solução com metanol (v – estiramento, δ – deformação, δ_s – deformação simétrica, δ_{as} – deformação assimétrica, γ – deformação fora do plano).

De acordo com os espectros obtidos, verificou-se a formação de picos com elevada intensidade entre 1000 e 1100 cm^{-1} , em qualquer precursor utilizado, para as vibrações de estiramento Si–O–Si assimétricas. Estas indicam claramente a presença de uma rede de sílica formada após a fase de condensação nos vários revestimentos. Apesar de apresentarem uma menor intensidade, ainda se verificou a formação dos picos correspondentes aos grupos hidroxilo, entre 3200 e 3600 cm^{-1} . Por um lado, seria de esperar que o número de grupos hidroxilo diminuísse à medida que ocorriam as ligações entre a luva e os precursores. Por outro, estas podem ser indicativas da incompleta condensação das ligações Si–OH na matriz. Deste modo, o ângulo de contacto não tendeu a subir, especialmente para o DMDMS em que seria de esperar uma maior repelência da água em comparação com o MTMS, por apresentar mais um grupo metilo.

Apesar de pouco evidentes, as unidades estruturais Si–R têm o seu aparecimento para comprimentos de onda característicos em cerca de 1407 cm^{-1} , correspondente às vibrações de deformação assimétricas C–H, em 1279 cm^{-1} , para vibrações de deformação simétricas C–H e finalmente em 834 cm^{-1} , para vibrações nas ligações Si–C, quando o sistema é composto por MTMS e TMOS (Al-Oweini e El-Rassy, 2009). Devido ao precursor utilizado neste sistema, estas unidades estruturais são atribuídas às ligações Si–CH₃. Com base no espectro b) da Figura 4.19, estas ligações ou unidades estruturais podem ser atribuídas aos picos correspondentes aos comprimentos de onda de 1409 cm^{-1} (ainda que este seja pouco evidente devido à sua elevada transmitância), de 1270 cm^{-1} e, finalmente, 848 cm^{-1} . Embora o desfasamento deste último pico referido (em comparação aos comprimentos de onda característicos de ~834 cm^{-1} para as vibrações associadas a Si–C), pode-se concluir a incorporação dos grupos metilo do MTMS à superfície do revestimento obtido. Para o DMDMS, estas ligações são atribuídas aos picos em 1406, 1259 e 849 cm^{-1} . Apesar da sua presença, os ângulos de contacto obtidos indicaram que a quantidade à superfície de grupos metilo não foi suficiente para que se verificasse o seu aumento. Finalmente, para o TMMS, estas ligações encontram-se em 1410, 1255 e 843 cm^{-1} . Os restantes picos entre 2800 e 3000 cm^{-1} dizem respeito às vibrações de estiramento das ligações C–H em grupos –CH₂ ou –CH₃.

4.7.3. SEM e EDS

O revestimento com TMMS foi analisado recorrendo ao SEM com o intuito de visualizar a morfologia e a estrutura final obtida. Na Figura 4.20 apresentam-se as imagens obtidas para ampliações de 1 000 e 10 000x, em comparação com as obtidas para uma luva simples.

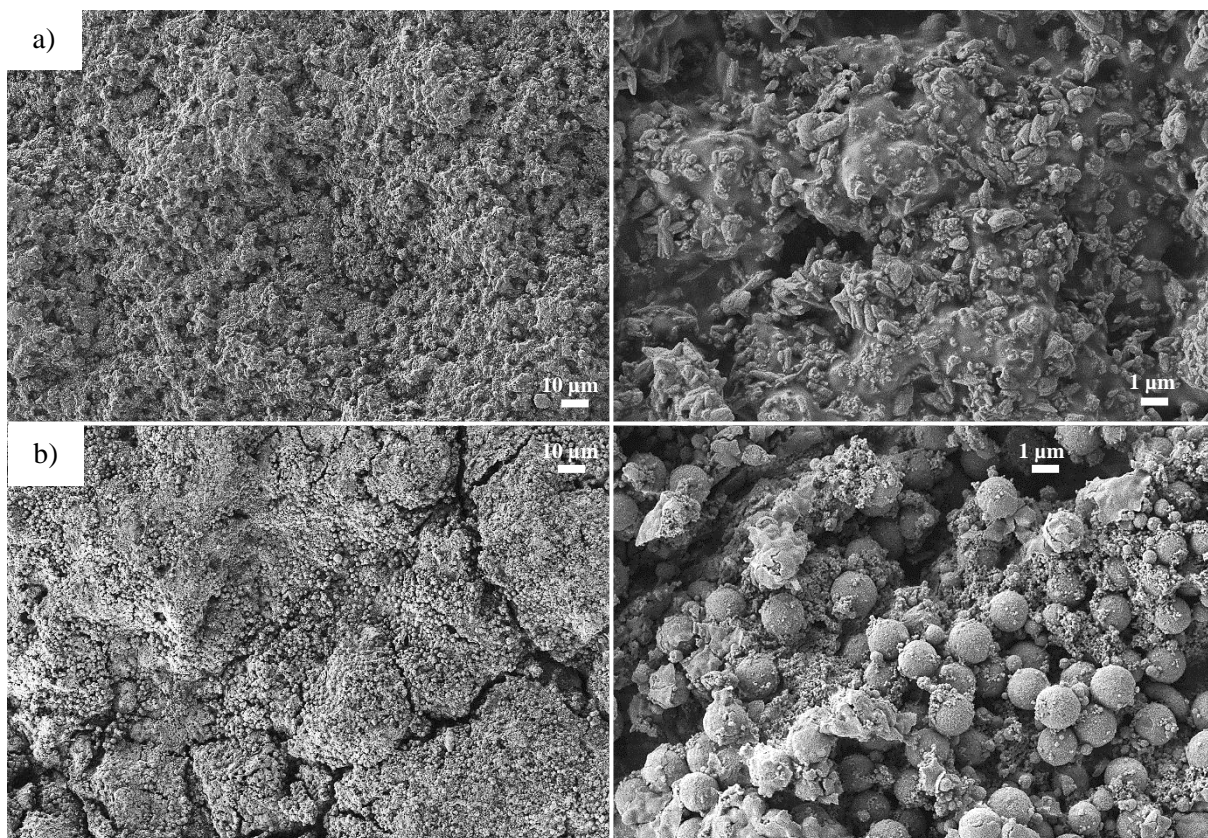


Figura 4.20 – Imagens SEM de a) luva simples, lavada com água, e b) luva após revestimento com TMMS, para ampliações de 1 000x, à esquerda, e 10 000x, à direita.

Através da análise da Figura 4.20, para uma ampliação de 1 000x, é de notar que o revestimento com TMMS cobriu eficazmente a superfície da luva. Para uma maior ampliação, observou-se uma presença extensa de partículas de sílica ligadas à superfície. O TMOS como co-precursor foi útil para ajudar a ligação do precursor ao substrato. A morfologia obtida é ainda útil para confirmar os resultados obtidos no ângulo de contacto, em particular com a água, já que se conseguiu atingir o estado de superhidrofobicidade em algumas medições. Mesmo após a lavagem e secagem das amostras, o estado de grande repelência é alcançado devido à presença das partículas de sílica e ligações Si-CH₃. Além disso, a existência de partículas à escala micrométrica pode ter levado ao aumento da rugosidade das luvas, contribuindo, de igual modo, para o aumento do ângulo de contacto, especialmente com água.

De modo complementar, apresenta-se na Figura 4.21 a análise EDS realizada à mesma amostra, para verificar os principais elementos que constituem a superfície da luva após o seu revestimento.

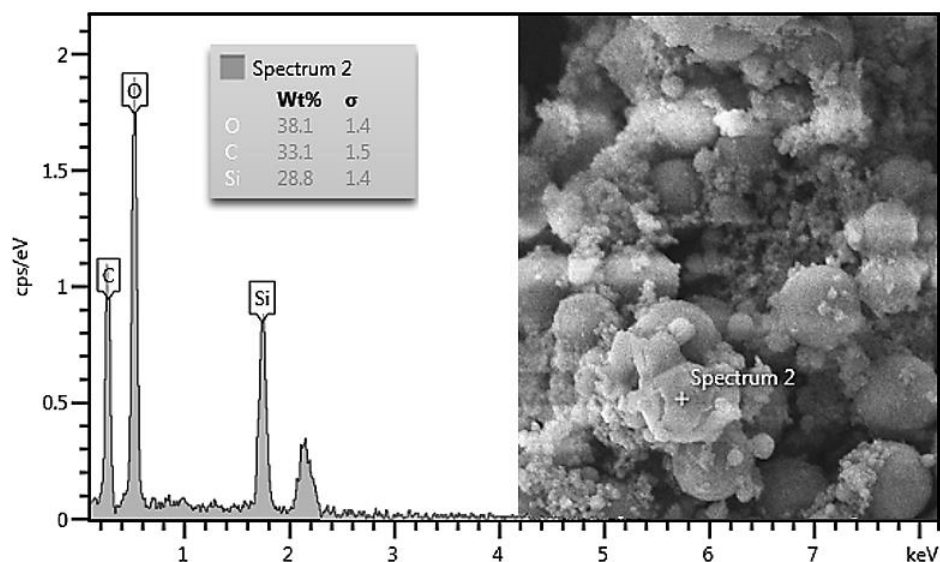


Figura 4.21 – Análise EDS realizada ao revestimento com TMMS, com as respectivas percentagens mássicas para os elementos identificados.

Com base nos principais picos obtidos e nas respectivas percentagens mássicas, verifica-se que o silício apresenta uma quantidade significativa no revestimento preparado, para além do carbono e do oxigénio. Na Figura 4.21 é ainda observável o pico correspondente ao ouro (~2,2 keV) devido à sua deposição nas amostras antes da sua visualização no SEM.

4.7.4. Testes visuais de repelência

Finalmente, segue-se a realização de testes visuais de repelência revestindo-se luvas completas com MTMS, DMDMS e TMMS. Dados os resultados obtidos com o TMMS, as luvas foram devidamente lavadas e secas após o seu revestimento inicial. Como tal, as luvas sem tratamento e com os três revestimentos foram imersas numa solução aquosa com azul de metileno e em sangue de porco. Na Figura 4.22 apresenta-se um conjunto de fotografias para avaliar tal efeito.



Figura 4.22 – Testes visuais de repelência com a) luvas sem tratamento e luvas revestidas com b) MTMS, c) DMDMS e d) TMMS, imersas numa solução aquosa com azul de metileno (em cima) e em sangue de porco (em baixo).

Quando se testa a repelência da água com corante, as luvas sem tratamento apresentaram uma maior aderência ao longo de toda luva, pelo que ficaram totalmente molhadas após a imersão na solução aquosa, tal como seria expectável. Quando as luvas são modificadas com base nos procedimentos com MTMS, DMDMS e TMMS, estas levaram a uma maior repelência visível da água, de acordo com as várias fotografias. Como tal, a maior aglomeração da água após as luvas terem sido retiradas levou à sua menor aderência. Para o revestimento com TMMS, o resultado obtido vai de encontro ao elevado estado de hidrofobicidade alcançado pelas luvas. Por sua vez, as luvas com MTMS e DMDMS proporcionaram inesperadamente um aumento da repelência da água, tendo em conta que o ângulo de contacto com estes revestimentos não subiu significativamente. Sabendo que este é um teste realizado a uma escala maior do que a medição do ângulo de contacto, a grande quantidade de água envolvida aglomerou de tal forma que escorreu pela superfície quando a luva foi posicionada verticalmente.

Para a repelência visual com o sangue, sabe-se que este apresenta uma tensão superficial inferior à da água, com características que o aproximam tanto da água como de óleos. Por esta razão, a sua aderência às luvas será maior que a verificada para a água, tal como apresentado na Figura 4.22. Ainda assim, a luva revestida com TMMS é aquela que apresentou os resultados de repelência mais favoráveis em relação à luva sem tratamento, para a qual se constatou uma grande aderência por parte deste líquido. Este resultado está igualmente de acordo com as medições dos ângulos de contacto, já que a luva com TMMS foi aquela que apresentou maior valor tanto para a água como para o diiodometano em relação aos restantes precursores. Para as restantes luvas não se conseguiu uma maior repelência tendo em conta o cenário inicial.

Pelo facto de o sangue apresentar ainda uma tensão superficial entre a da água e do diiodometano (*vd.* Secção 3.2.5.), será de esperar que gotas depositadas à superfície das luvas revestidas com TMMS tenham um comportamento semelhante entre estes líquidos. Estes resultados apresentam-se na Figura 4.23.

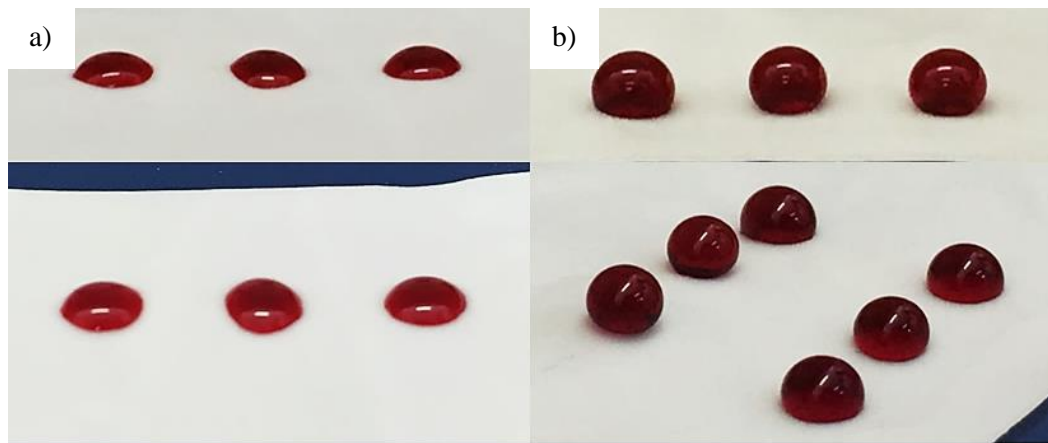


Figura 4.23 – Testes visuais de repelência com sangue de porco em amostras de luva a) sem tratamento e b) com revestimento de TMMS.

Através da análise da Figura 4.23, é possível observar que a deposição das gotas numa amostra de luva sem tratamento levou ao espalhamento parcial das mesmas, pelo que as gotas ficaram achatadas e, com base na forma das mesmas, o ângulo de contacto formado seria baixo. Contudo, quando a amostra está revestida com TMMS verificou-se que as gotas tomaram uma forma mais esférica, cujo comportamento é característico do maior estado de hidrofobicidade alcançado.

5. Conclusões

Ao longo da presente dissertação procedeu-se à modificação da superfície de luvas cirúrgicas de poli-isopreno com o objetivo de aumentar a sua repelência a fluidos biológicos, nomeadamente o sangue. Por ser o principal composto em contacto com as luvas durante os procedimentos médicos, a sua repelência é uma necessidade para o utilizador já que evita a obstrução visual durante os mesmos. Para além da água e sangue, a repelência a óleos e gorduras é igualmente uma necessidade para este tipo de revestimentos, já que os mesmos podem ser aplicados noutras áreas (alimentar e metalúrgica, entre outras).

Entre os elementos comumente utilizados para atingir tal objetivo, os compostos com flúor são aqueles que apresentam a tensão superficial mais baixa. Por esta razão, a sua utilização em revestimentos é preferencial já que se atinge uma maior repelência a qualquer líquido. Contudo, a sua utilização tem sido cada vez mais regulamentada e restringida devido aos potenciais danos para a saúde e ambiente. Surgem assim os silicones ou outros compostos com grupos metilo, característicos por conferir uma maior repelência da água, por apresentarem uma baixa tensão superficial depois dos compostos fluorados. Ou seja, quanto menor for a energia de superfície, maior será o efeito de repelência aos fluidos. Assim, neste trabalho implementaram-se várias estratégias de modificação da superfície das luvas na tentativa de obter repelência a fluidos biológicos e outros, mas sem recorrer a compostos fluorados. A técnica usada para avaliar a eficácia dos revestimentos testados foi a medição do ângulo de contacto com fluidos com diferentes tensões superficiais: água ($\gamma_L = 72,8 \text{ mN.m}^{-1}$), diiodometano ($\gamma_L = 50,8 \text{ mN.m}^{-1}$) e n-hexadecano ($\gamma_L = 27,0 \text{ mN.m}^{-1}$).

Para o primeiro revestimento deste trabalho, recorreu-se ao *Sylgard*® 184, um polidimetilsiloxano comercial com a vantagem de ser biocompatível, fácil de preparar e intrinsecamente hidrofóbico. A sua preparação consiste na mistura da base com o agente de reticulação nas quantidades indicadas. Contudo, após a sua preparação, o catalisador de platina incorporado é facilmente inibido em contacto com as luvas de poli-isopreno, o que impediu que a reticulação do polímero tivesse ocorrido. A causa desta inibição é a presença de compostos organometálicos ou compostos constituídos por enxofre ou aminas. Porém, os compostos com enxofre são indispensáveis durante o fabrico das luvas e, por esta razão, tornou-se impraticável o revestimento das mesmas com o *Sylgard*® 184.

De acordo com este fenómeno, concluiu-se que importa garantir que todas as amostras são devidamente lavadas e secas antes de qualquer modificação, para retirar quaisquer impurezas. Durante este procedimento, verificou-se uma grande variabilidade nas medições dos ângulos

de contacto com a água. De facto, os resultados do FTIR confirmaram a supressão da banda correspondente aos grupos -OH, característicos por conferir um maior estado de hidrofiliidade às superfícies. Por esta razão, estas medições têm influência nos resultados e no modo como as conclusões são retiradas, dependendo do tempo após o qual são realizados os procedimentos de modificação. Porém, atinge-se o estado inicial após 8 a 16 dias.

Sabendo que o aumento da rugosidade superficial é uma característica que leva ao aumento da hidrofobicidade, a segunda modificação passou por um tratamento de plasma com argon como gás fornecido. Após a análise da superfície no SEM e IFM, concluiu-se que o tratamento não se revelou eficaz para um aumento na rugosidade superficial e que a melhor estratégia ainda passa pela modificação química da superfície das luvas.

Em seguida, utilizou-se o HMDZ como componente principal nos revestimentos. Para tal, testaram-se vários procedimentos e observou-se que o tratamento por corona da superfície com o intuito de aumentar a sua reatividade antes da aplicação do HMDZ foi aquele que levou ao maior estado hidrofobicidade. Porém, o HMDZ está associado a baixos rendimentos reacionais devido à grande quantidade de HMDSO formada quando a reação é entre este e sílica. Por isso, aponta-se a sua baixa reatividade com o substrato como uma das causas para não se conseguirem luvas superhidrofóbicas. Contudo, verificou-se um aumento no ângulo de contacto com água de 89° para ~120°.

Finalmente, recorreu-se ao processo sol-gel com o MTMS, DMDMS e TMMS como precursores, já que um maior número de grupos metilo leva a uma maior repelência da água. Foi possível comprovar por FTIR a presença da rede de sílica formada em todos os revestimentos após as fases de hidrólise e condensação, bem como das ligações Si-CH₃. De entre os três precursores, o TMMS foi aquele que levou aos melhores resultados, atingindo-se ângulos de contacto de 150° com água. Apesar da melhoria verificada na repelência do diiodometano, as luvas continuaram oleofílicas, independentemente do precursor utilizado. Tendo em conta ainda as energias de superfície calculadas, não se conseguiu uma redução significativa deste parâmetro em comparação com a tensão superficial do n-hexadecano. Por esta razão, a adesão deste líquido à superfície é elevada, especialmente após o revestimento das luvas com um maior número de grupos metilo.

De acordo com os resultados obtidos, os grupos metilo, devido à sua tensão superficial na gama dos 20 a 24 mN.m⁻¹, são indicados apenas quando se pretende o aumento do estado de hidrofobicidade das superfícies. Deste modo, concluiu-se que o flúor ainda continua a ser requerido para se conseguirem superfícies simultaneamente oleofóbicas e hidrofóbicas.

Tendo em conta a curta duração para a realização desta dissertação, vários procedimentos e modificações ficaram por testar para que se pudesse igualmente cumprir tal objetivo. Neste seguimento, será importante otimizar as condições operatórias do processo sol-gel com o TMMS como precursor, por ter sido aquele com os resultados mais satisfatórios em termos de repelência da água, começando por alterar as razões molares entre o TMMS, o solvente e a base. Por outro lado, a realização de testes de biocompatibilidade determinará a potencialidade da utilização deste tipo de revestimentos nas aplicações pretendidas.

Uma vez que o processo sol-gel garantiu o revestimento das luvas com uma rede de sílica, uma das estratégias a adotar poderia passar pela reação desta rede com o HMDZ para tornar a ligação deste mais efetiva, ou pela utilização de outros silanos, com vista ao aumento de grupos apolares. O octadeciltrimetoxisilano, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, pela sua grande cadeia hidrofóbica, apresenta grande potencial para revestimentos hidrofóbicos.

Finalmente, recorrendo de igual modo ao processo sol-gel, um aspeto importante seria conjugá-lo com o aumento da rugosidade superficial das luvas. Para tal, deveria começar-se por sintetizar nanopartículas de sílica, seguindo-se a sua funcionalização igualmente com grupos hidrofóbicos, tal como o metilo e o vinilo.

6. Referências

- Al-Oweini, R. and El-Rassy, H. (2009). "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $\text{Si}(\text{OR})_4$ and $\text{R}'\text{Si}(\text{OR}')_3$ precursors." Journal of Molecular Structure **919**(1–3): 140-145.
- Almilaji, K. N. (2016). Fabricating Superhydrophobic and Superoleophobic Surfaces with Multiscale Roughness Using Airbrush and Electrospray. Master of Science, Virginia Commonwealth University.
- Archer, R. D. (2004). Inorganic and organometallic polymers, John Wiley & Sons.
- Baer, D. R. and Thevuthasan, S. (2010). Chapter 16 - Characterization of Thin Films and Coatings A2 - Martin, Peter M. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition). Boston, William Andrew Publishing: 749-864.
- Barshilia, H. C. and Gupta, N. (2014). "Superhydrophobic polytetrafluoroethylene surfaces with leaf-like micro-protrusions through Ar + O₂ plasma etching process." Vacuum **99**: 42-48.
- Bernheim, E. (2005). Silicone Hard Coatings. Coatings Technology Handbook, Third Edition, CRC Press: 93-9–93-3.
- Bhushan, B. and Jung, Y. C. (2011). "Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction." Progress in Materials Science **56**(1): 1-108.
- Brinker, C. J. (2013). Dip Coating. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. T. Schneller, R. Waser, M. Kosec and D. Payne. Vienna, Springer Vienna: 233-261.
- Brinker, C. J. and Scherer, G. W. (1990). Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego, Academic press.
- Chen, D., Shao, H., Yao, W. and Huang, B. (2013). "Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Polyisoprene of a Different Microstructure." International Journal of Polymer Science **2013**: 5.
- Colas, A. (2005). "Silicones: Preparation, properties and performance." Dow Corning, Life Sciences.
- Cugley, J., Meyer, R. and Günthard, H. H. (1976). "Infrared spectra, force constants and thermodynamic functions of matrix isolated peroxyacetic acid." Chemical Physics, **18**(3-4): 281-292.
- Cui, L., Wu, J. and Ju, H. (2015). "Electrochemical sensing of heavy metal ions with inorganic, organic and bio-materials." Biosensors and Bioelectronics **63**: 276-286.
- Danzl, R., Helml, F. and Scherer, S. (2009). Focus variation—a new technology for high resolution optical 3D surface metrology. The 10th International Conference of the Slovenian Society for Non-Destructive Testing.
- Danzl, R., Helml, F. and Scherer, S. (2011). "Focus variation—a robust technology for high resolution optical 3D surface metrology." Strojniški vestnik-Journal of mechanical engineering **57**(3): 245-256.
- Dhere, S. L., Lathe, S. S., Kappenstein, C., Pajonk, G. M., Ganesan, V., Rao, A. V., Wagh, P. B. and Gupta, S. C. (2010). "Transparent water repellent silica films by sol-gel process." Applied Surface Science **256**(11): 3624-3629.

- Ebnesaajjad, S. (2014). Chapter 9 - Plasma Treatment of Polymeric Materials. Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding (Second Edition). Oxford, William Andrew Publishing: 227-269.
- Eckberg, R. (2005). Silicone Release Coatings. Coatings Technology Handbook, Third Edition, CRC Press: 92-1–92-10.
- Fang, J., Mathews, R. and Storzer, M. (2004). Hydrophobic surface treatment composition and method of making and using same. *U.S. Patent Application No. 10/625,362*.
- Ganbavle, V. V., Bangi, U. K. H., Latthe, S. S., Mahadik, S. A. and Rao, A. V. (2011). "Self-cleaning silica coatings on glass by single step sol–gel route." Surface and Coatings Technology **205**(23): 5338-5344.
- Gilleo, K. B. (2005). Rheology and Surface Chemistry. Coatings Technology Handbook, Third Edition, CRC Press: 1-1–1-12.
- Goldschmidt, A. and Streitberger, H.-J. (2007). BASF Handbook on Basics of Coating Technology, William Andrew.
- Gun'ko, V. M., Vedamuthu, M. S., Henderson, G. L. and Blitz, J. P. (2000). "Mechanism and Kinetics of Hexamethyldisilazane Reaction with a Fumed Silica Surface." Journal of Colloid and Interface Science **228**(1): 157-170.
- Harrington, W. (2005). Surface Treatment of Plastics. Coatings Technology Handbook, Third Edition, CRC Press: 37-1–37-7.
- Hsieh, C.-T., Chen, J.-M., Kuo, R.-R., Lin, T.-S. and Wu, C.-F. (2005). "Influence of surface roughness on water- and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles." Applied Surface Science **240**(1–4): 318-326.
- Janssen, D., De Palma, R., Verlaak, S., Heremans, P. and Dehaen, W. (2006). "Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide." Thin Solid Films **515**(4): 1433-1438.
- Kadam, S. T. and Kim, S. S. (2010). "Catalyst-free silylation of alcohols and phenols by promoting HMDS in CH₃NO₂ as solvent." Green Chemistry **12**(1): 94-98.
- Kaplan, S. and Rose, P. (2005). Plasma Surface Treatment. Coatings Technology Handbook, Third Edition, CRC Press: 39-1–39-6.
- Kendall, D. (2005). Infrared Spectroscopy of Coatings. Coatings Technology Handbook, Third Edition, CRC Press: 8-1–8-8.
- Koene, B. E., Rogers, M. E. and Gunter, J. C. (2009). Additive particles having superhydrophobic characteristics and coatings and methods of making and using the same. *U.S. Patent No. 20090298369*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Kumar, D., Wu, X., Fu, Q., Ho, J. W. C., Kanhere, P. D., Li, L. and Chen, Z. (2015). "Hydrophobic sol–gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications." Materials & Design **86**: 855-862.
- Kutnar, A., Kamke, F. A., Petrič, M. and Sernek, M. (2008). "The influence of viscoelastic thermal compression on the chemistry and surface energetics of wood." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **329**(1–2): 82-86.
- Latthe, S. S., Imai, H., Ganesan, V. and Rao, A. V. (2009). "Superhydrophobic silica films by sol–gel co-precursor method." Applied Surface Science **256**(1): 217-222.

- Lee, W. S., Yeo, K. S., Andriyana, A., Shee, Y. G. and Mahamd Adikan, F. R. (2016). "Effect of cyclic compression and curing agent concentration on the stabilization of mechanical properties of PDMS elastomer." Materials & Design **96**: 470-475.
- Li, K., Zeng, X., Li, H., Lai, X., Ye, C. and Xie, H. (2013). "Study on the wetting behavior and theoretical models of polydimethylsiloxane/silica coating." Applied Surface Science **279**: 458-463.
- Lucas, D. M., Amarasekera, S., Narasimhan, D. and Kung, A. A. L. (2009). Dip-Formed Synthetic Polyisoprene Latex Articles with Improved Intraparticle and Interparticle Crosslinks. *U.S. Patent No. 20140186628*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Mahadik, S. A., parale, V., Vhatkara, R. S., Mahadik, D. B., Kavale, M. S., Wagh, P. B., Gupta, S. and Gurav, J. (2013). "Superhydrophobic silica coating by dip coating method." Applied Surface Science **277**: 67-72.
- Mahltig, B. (2015). 13 - Hydrophobic and oleophobic finishes for textiles A2 - Paul, Roshan. Functional Finishes for Textiles, Woodhead Publishing: 387-428.
- Martin, S. and Bhushan, B. (2017). "Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces." Journal of Colloid and Interface Science **488**: 118-126.
- Mata, A., Fleischman, A. J. and Roy, S. (2005). "Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems." Biomedical Microdevices **7**(4): 281-293.
- Morent, R. and De Geyter, N. (2011). 1 - Improved textile functionality through surface modifications. Functional Textiles for Improved Performance, Protection and Health, Woodhead Publishing: 3-26.
- Oh, J. K., Rapisand, W., Zhang, M., Yegin, Y., Min, Y., Castillo, A., Cisneros-Zevallos, L. and Akbulut, M. (2016). "Surface modification of food processing and handling gloves for enhanced food safety and hygiene." Journal of Food Engineering **187**: 82-91.
- Ortiz-Acosta, D. (2012). Sylgard® Cure Inhibition Characterization; Los Alamos National Laboratory (LANL): Medium: ED.
- Pham, T. H., Keane, N. W., Khor, A., Lucas, D. M., Jaafar, M. I. and Baki, K. A. M. (2014). Fluid repellent elastomeric barrier. *U.S. Patent No. 20140165263*. Washington, DC: U.S. Patent Trademark Office.
- Pinto, S., Alves, P., Matos, C. M., Santos, A. C., Rodrigues, L. R., Teixeira, J. A. and Gil, M. H. (2010). "Poly(dimethyl siloxane) surface modification by low pressure plasma to improve its characteristics towards biomedical applications." Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **81**(1): 20-26.
- Rao, A. V., Gurav, A. B., Latthe, S. S., Vhatkar, R. S., Imai, H., Kappenstein, C., Wagh, P. B. and Gupta, S. C. (2010). "Water repellent porous silica films by sol-gel dip coating method." Journal of Colloid and Interface Science **352**(1): 30-35.
- Rao, A. V., Latthe, S. S., Nadargi, D. Y., Hirashima, H. and Ganesan, V. (2009). "Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method." Journal of colloid and interface science **332**(2): 484-490.
- Raymond, M. A., Smith, E. R. and Liesegang, J. (1996). "The physical properties of blood – forensic considerations." Science & Justice **36**(3): 153-160.

- Schlögl, S., Kramer, R., Lenko, D., Schröttner, H., Schaller, R., Holzner, A. and Kern, W. (2011). "Fluorination of elastomer materials." European Polymer Journal **47**(12): 2321-2330.
- Schmidt, H. and Mennig, M. (2000). "Wet coating technologies for glass." SolGel.com, <http://www.solgel.com/articles/nov00/mennig.htm> (Acedido a 7 Junho).
- Schuster, J. M., Schvezov, C. E. and Rosenberger, M. R. (2015). "Analysis of the Results of Surface Free Energy Measurement of Ti6Al4V by Different Methods." Procedia Materials Science **8**: 732-741.
- Shi, H., Zhang, Z. and Wang, Y. (2005). "Mechanism on epoxidation of alkenes by peracids: A protonation-promoted pathway and its quantum chemical elucidation." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **238**(1): 13-25.
- Shirtcliffe, N. J., McHale, G., Atherton, S. and Newton, M. I. (2010). "An introduction to superhydrophobicity." Advances in Colloid and Interface Science **161**(1): 124-138.
- Shishoo, R. (2007). Introduction – The potential of plasma technology in the textile industry. Plasma Technologies for Textiles, Woodhead Publishing: xv-xxx.
- Slavov, S. V., Sanger, A. R. and Chuang, K. T. (2000). "Mechanism of Silation of Silica with Hexamethyldisilazane." The Journal of Physical Chemistry B **104**(5): 983-989.
- Song, X., Liu, X., Ye, Z., He, J., Zhang, R. and Hou, H. (2009). "Photodegradation of SF6 on polyisoprene surface: Implication on elimination of toxic byproducts." Journal of Hazardous Materials **168**(1): 493-500.
- Tamaddoni Jahromi, B., Nemati Kharat, A., Zamanian, S., Bakhoda, A., Mashayekh, K. and Khazaeli, S. (2012). "Isoprene hydroamination catalyzed by palladium xantphos complexes." Applied Catalysis A: General **433–434**: 188-196.
- Tasaltin, N., Sanli, D., Jonáš, A., Kiraz, A. and Erkey, C. (2011). "Preparation and characterization of superhydrophobic surfaces based on hexamethyldisilazane-modified nanoporous alumina." Nanoscale Research Letters **6**(1): 487.
- ten Brink, G. J., Arends, I. W. C. E. and Sheldon, R. A. (2004). "The Baeyer–Villiger Reaction: New Developments toward Greener Procedures." Chemical Reviews **104**(9): 4105-4124.
- Wang, S. and Berger, I. (2013). Repellent elastomeric article. *U.S. Patent No. 8530016*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office
- Wei, Q., Huang, F. and Cai, Y. (2009). 2 - Textile surface characterization methods. Surface Modification of Textiles, Woodhead Publishing: 26-57.
- Woodward, I., Schofield, W. C. E., Roucoules, V. and Badyal, J. P. S. (2003). "Superhydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films." Langmuir **19**(8): 3432-3438.
- Yang, H., Pi, P., Cai, Z.-Q., Wen, X., Wang, X., Cheng, J. and Yang, Z.-r. (2010). "Facile preparation of super-hydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol-gel process." Applied Surface Science **256**(13): 4095-4102.
- Zaharescu, M. and Mocioiu, O. C. (2013). Infrared Spectroscopy. Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. T. Schneller, R. Waser, M. Kosec and D. Payne. Vienna, Springer Vienna: 213-230.
- Zareyee, D., Asghari, R. and Khalilzadeh, M. A. (2011). "Silylation of Alcohols and Phenols with Hexamethyldisilazane over Highly Reusable Propyl Sulfonic Acid Functionalized Nanostructured SBA-15." Chinese Journal of Catalysis **32**(11): 1864-1868.

Zhang, Y., Karasu, F., Rocco, C., van der Ven, L. G. J., van Bentem, R. A. T. M., Allonas, X., Croutxé-Barghorn, C., Esteves, A. C. C. and de With, G. (2016). "PDMS-based self-replenishing coatings." Polymer **107**: 249-262.

Anexos

Anexo A. Revestimento com *Sylgard*® 184

A1 – Ficha de Informação

Product Information Electronics

DOW CORNING

Sylgard® 184 Silicone Elastomer

FEATURES & BENEFITS

- Flowable
- Room temperature and heat cure
- Good dielectric properties
- Rapid, versatile cure processing controlled by temperature
- High transparency allows easy inspection of components

COMPOSITION

- Two-part
- 10 to 1 mix ratio
- Polydimethylsiloxane elastomer

Transparent encapsulant with good flame resistance

APPLICATIONS

Sylgard® 184 Silicone Elastomer is suitable for:

- LED Lighting encapsulation
- Power supplies
- Connectors
- Sensors
- Industrial controls
- Transformers
- Amplifiers
- High voltage resistor packs
- Relays
- Adhesive/encapsulant for solar cells
- Adhesive handling beam lead integrated circuits during processing

TYPICAL PROPERTIES

Specification Writers: These values are not intended for use in preparing specifications. Please contact your local Dow Corning sales office or your Global Dow Corning Connection before writing specifications on this product.

Property	Unit	Result
One or Two Part		Two
Color		Colorless
Viscosity (Base)	cP	5100
	Pa-sec	5.1
Viscosity (Mixed)	cP	3500
	Pa-sec	3.5
Thermal Conductivity	btu/hr ft °F	0.15
	W/m °K	0.27
Specific Gravity (Cured)		1.03
Working Time at 25°C (Pot Life - hours)	hours	1.5
Cure Time at 25°C	hours	48
Heat Cure Time at 100°C	minutes	35
Heat Cure Time at 125°C	minutes	20
Heat Cure Time at 150°C	minutes	10
Durometer Shore		43
Dielectric Strength	volts/mil	500
	kV/mm	19

Figura A.1 – Ficha de Informação do *Sylgard*® 184.

TYPICAL PROPERTIES (Continued)

Property	Unit	Result
Volume Resistivity	ohm*cm	2.9E+14
Dissipation Factor at 100 Hz		0.00257
Dissipation Factor at 100kHz		0.00133
Dielectric Constant at 100 Hz		2.72
Dielectric Constant at 100 kHz		2.68
Linear CTE (by DMA)	ppm/°C	340
Tensile Strength	PSI	980
	MPa	6.7
	Kg/cm ²	69
Refractive Index	@ 589 nm	1.4118
Refractive Index	@ 632.8 nm	1.4225
Refractive Index	@ 1321 nm	1.4028
Refractive Index	@ 1554 nm	1.3997
UL RTI Rating	°C	150

DESCRIPTION

Dow Corning[®] brand silicone 10 to 1 encapsulants are supplied as two-part liquid component kits. When liquid components are thoroughly mixed, the mixture cures to a flexible elastomer, which is well suited for the protection of electrical/electronic applications. *Dow Corning* silicone encapsulants cure without exotherm at a constant rate regardless of sectional thickness or degree of confinement.

Dow Corning[®] silicone elastomers require no post cure and can be placed in service immediately following the completion of the cure schedule. Standard silicone encapsulants require a surface treatment with a primer in addition to good cleaning for adhesion while primerless silicone encapsulants require only good cleaning.

APPLICATION METHODS

- Automated metered mixing and dispensing
- Manual mixing

MIXING AND DE-AIRING

The 10 to 1 mix ratio these products are supplied in gives one latitude to

tune the modulus and hardness for specific application needs and production lines. In most cases de-airing is not required.

PREPARING SURFACES

In applications requiring adhesion, priming will be required for many of the silicone encapsulants. For best results, the primer should be applied in a very thin, uniform coating and then wiped off after application. After application, it should be thoroughly cured prior to application of the silicone elastomer. Additional instructions for primer usage can be found in the information sheets specific to the individual primers.

PROCESSING/CURING

Thoroughly mixed *Dow Corning* silicone encapsulant may be poured/dispensed directly into the container in which it is to be cured. Care should be taken to minimize air entrapment. When practical, pouring/dispensing should be done under vacuum, particularly if the component being potted or encapsulated has many small voids. If this technique cannot be used, the unit should be evacuated after the silicone encapsulant has been

poured/dispensed. *Dow Corning* silicone encapsulants may be either room temperature (25°C/77°F) or heat cured. Room temperature cure encapsulants may also be heat accelerated for faster cure. Ideal cure conditions for each product are given in the product selection table.

POT LIFE AND CURE RATE

Cure reaction begins with the mixing process. Initially, cure is evidenced by a gradual increase in viscosity, followed by gelation and conversion to a solid elastomer. Pot life is defined as the time required for viscosity to double after base and curing agent are mixed and is highly temperature and application dependent. Please refer to the data table.

USEFUL TEMPERATURE RANGES

For most uses, silicone elastomers should be operational over a temperature range of -45 to 200°C (-49 to 392°F) for long periods of time. However, at both the low and high temperature ends of the spectrum, behavior of the materials and performance in particular

Figura A.1 – Ficha de Informação do Sylgard[®] 184 (continuação).

applications can become more complex and require additional considerations and should be adequately tested for the particular end-use environment. For low-temperature performance, thermal cycling to conditions such as -55°C (-67°F) may be possible, but performance should be verified for your parts or assemblies. Factors that may influence performance are configuration and stress sensitivity of components, cooling rates and hold times, and prior temperature history. At the high-temperature end, the durability of the cured silicone elastomer is time and temperature dependent. As expected, the higher the temperature, the shorter the time the material will remain useable.

COMPATIBILITY

Certain materials, chemicals, curing agents and plasticizers can inhibit the cure of addition cure gels. Most notable of these include: Organotin and other organometallic compounds, silicone rubber containing organotin catalyst, sulfur, polysulfides, polysulfones or other sulfur containing materials, unsaturated hydrocarbon plasticizers, and some solder flux residues. If a substrate or material is questionable with respect to potentially causing inhibition of cure, it is recommended that a small scale compatibility test be run to ascertain suitability in a given application. The presence of liquid or uncured product at the interface between the questionable substrate and the cured gel indicates incompatibility and inhibition of cure.

REPAIRABILITY

In the manufacture of electrical/electronic devices it is often desirable to salvage or reclaim damaged or defective units. With most non-silicone rigid potting/encapsulating materials, removal or entry is difficult or impossible without causing excessive damage to internal circuitry. *Dow Corning* silicone encapsulants can be selectively removed with relative ease,

depending on the chosen remove method and technique and repairs or changes accomplished, and the repaired area repotted in place with additional product. To remove silicone elastomers, simply cut with a sharp blade or knife and tear and remove unwanted material from the area to be repaired. Sections of the adhered elastomer are best removed from substrates and circuitry by mechanical action such as scraping or rubbing and can be assisted by applying *Dow Corning*® brand OS Fluids to swell the elastomer. Before applying additional encapsulant to a repaired device, roughen the exposed surfaces of the cured encapsulant with an abrasive paper and rinse with a suitable solvent and dry. This will enhance adhesion and permit the repaired material to become an integral matrix with the existing encapsulant. Silicone prime coats are not recommended for adhering products to themselves.

PACKAGING INFORMATION

Multiple packaging sizes are available for this product. Please contact your local distributor or Dow Corning representative for information on packaging size and availability.

USABLE LIFE AND STORAGE

Shelf life is indicated by the "Use Before" date found on the product label. Refer to the product label for storage temperature requirements. Special precautions must be taken to prevent moisture from contacting these materials. Containers should be kept tightly closed and head or air space minimized. Partially filled containers should be purged with dry air or other gases, such as nitrogen.

HANDLING

PRECAUTIONS

PRODUCT SAFETY INFORMATION REQUIRED FOR SAFE USE IS NOT INCLUDED IN THIS DOCUMENT. BEFORE HANDLING, READ PRODUCT

AND MATERIAL SAFETY DATA SHEETS AND CONTAINER LABELS FOR SAFE USE, PHYSICAL AND HEALTH HAZARD INFORMATION. THE MATERIAL SAFETY DATA SHEET IS AVAILABLE ON THE DOW CORNING WEBSITE AT DOW CORNING.COM, OR FROM YOUR DOW CORNING SALES APPLICATION ENGINEER, OR DISTRIBUTOR, OR BY CALLING DOW CORNING CUSTOMER SERVICE.

LIMITATIONS

This product is neither tested nor represented as suitable for medical or pharmaceutical uses.

HEALTH AND ENVIRONMENTAL INFORMATION

To support customers in their product safety needs, Dow Corning has an extensive Product Stewardship organization and a team of Product Safety and Regulatory Compliance (PS&RC) specialists available in each area.

For further information, please see our website, dowcorning.com or consult your local Dow Corning representative.

LIMITED WARRANTY INFORMATION – PLEASE READ CAREFULLY

The information contained herein is offered in good faith and is believed to be accurate. However, because conditions and methods of use of our products are beyond our control, this information should not be used in substitution for customers' tests to ensure that our products are safe, effective, and fully satisfactory for the intended end use. Suggestions of use shall not be taken as inducements to infringe any patent.

Dow Corning's sole warranty is that our products will meet the sales specifications in effect at the time of shipment.

Figura A.1 – Ficha de Informação do *Sylgard*® 184 (continuação).

Your exclusive remedy for breach of such warranty is limited to refund of purchase price or replacement of any product shown to be other than as warranted.

**DOW CORNING SPECIFICALLY
DISCLAIMS ANY OTHER
EXPRESS OR IMPLIED
WARRANTY OF FITNESS FOR A
PARTICULAR PURPOSE OR
MERCHANTABILITY.**

**DOW CORNING DISCLAIMS
LIABILITY FOR ANY
INCIDENTAL OR
CONSEQUENTIAL DAMAGES.**

**HOW CAN WE HELP YOU
TODAY?**

Tell us about your performance, design and manufacturing challenges. Let us put our silicon-based materials expertise, application knowledge and processing experience to work for you.

For more information about our materials and capabilities, visit **dowcorning.com**.

To discuss how we could work together to meet your specific needs, email **electronics@dowcorning.com** or go to **dowcorning.com/contactus** for a contact close to your location. Dow Corning has customer service teams, science and technology centers, application support teams, sales offices and manufacturing sites around the globe.

We help you invent the future.™

dowcorning.com

Figura A.1 – Ficha de Informação do Sylgard® 184 (continuação).

A2 – Medição dos ângulos de contacto

Na Tabela A.1 apresentam-se as medições dos ângulos de contacto realizadas num filme de *Sylgard*® 184, com o respetivo erro associado, média (\bar{x}) e desvio-padrão (σ). Todos os valores obtidos foram utilizados para o cálculo da energia de superfície recorrendo igualmente ao método OWRK.

Tabela A.1 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, num filme de *Sylgard*® 184.

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	104,82	1,30	67,13	0,22	42,79	0,27
2	105,10	1,38	81,17	0,27	42,96	0,24
3	104,31	1,02	70,84	0,24	43,31	0,13
4	111,26	1,30	75,31	0,26	43,61	0,36
5	103,09	1,25	69,88	0,24	41,98	0,18
6	103,93	1,20	68,04	0,35	42,22	0,11
7	105,11	1,54	72,52	0,34	42,03	0,20
8	-	-	65,82	0,43	43,38	0,10
9	-	-	68,34	0,28	43,13	0,08
10	-	-	70,75	0,50	45,06	0,15
11	-	-	79,87	0,36	-	-
12	-	-	77,14	0,35	-	-
13	-	-	83,07	0,36	-	-
\bar{x}	105,37	1,28	73,07	0,32	43,05	0,18
σ	2,69	-	5,70	-	0,91	-

Anexo B. Medições dos ângulos de contacto e determinação das energias de superfície

Nas tabelas que se seguem apresentam-se as 10 melhores medições de ângulo de contacto em cada amostra, sempre que possível, com o respetivo erro associado, média (\bar{x}) e desvio-padrão (σ). Para efeitos de representação gráfica ao longo do corpo de texto, apresentam-se também aqui os valores médios com base no total de amostras preparadas. Após a medição dos ângulos de contacto com os três líquidos, o cálculo da energia de superfície é realizado recorrendo ao método OWRK, através do ajuste linear do modelo (equação 2.2). Para este método, o *software* tem em conta as médias e desvios-padrão para cada líquido.

B1 – Luvas sem tratamento

- Luva (1)

Tabela B.1 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva simples (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	83,09	0,62	67,42	0,16	15,67	1,91
2	83,32	0,80	69,59	0,15	16,78	1,81
3	86,09	0,61	64,24	0,13	16,79	1,80
4	79,57	0,68	62,69	0,44	15,25	0,72
5	90,76	0,83	62,88	0,16	13,72	0,93
6	93,92	0,46	62,81	0,57	15,36	0,65
7	80,62	0,49	65,73	0,31	15,91	2,00
8	89,11	0,62	69,81	0,36	15,42	0,95
9	92,96	0,34	62,69	0,92	-	-
10	84,44	0,85	-	-	-	-
\bar{x}	86,39	0,63	65,32	0,36	15,61	1,35
σ	5,06	-	2,96	-	0,96	-

- **Luva (2)**

Tabela B.2 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva simples (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	87,97	0,38	65,77	0,14	21,62	1,30
2	93,51	0,87	69,35	0,62	24,94	0,99
3	94,36	0,99	61,07	0,31	24,76	1,75
4	94,25	1,18	71,37	0,39	19,46	1,86
5	91,51	0,65	66,91	0,13	27,42	1,45
6	96,93	0,27	71,49	0,11	17,59	1,04
7	90,24	0,44	69,75	0,23	-	-
8	88,70	0,18	67,76	0,28	-	-
9	-	-	70,53	0,53	-	-
10	-	-	60,16	0,08	-	-
\bar{x}	92,18	0,62	67,42	0,28	22,63	1,40
σ	3,10	-	4,04	-	3,72	-

- **Luva (3)**

Tabela B.3 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva simples (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	81,86	0,58	65,71	0,10	17,05	0,92
2	99,60	0,70	66,40	0,19	16,28	0,98
3	85,30	0,51	62,57	0,42	17,72	1,87
4	86,49	0,44	65,00	0,09	15,01	1,85
5	85,88	0,29	65,10	0,25	19,82	1,68
6	82,39	0,62	64,87	0,11	-	-
7	85,36	0,19	67,30	0,10	-	-
8	84,38	0,17	63,99	0,15	-	-
9	91,97	0,28	62,08	0,23	-	-
10	-	-	69,89	0,42	-	-
\bar{x}	87,03	0,42	65,29	0,21	17,18	1,46
σ	5,53	-	2,27	-	1,79	-

- **Luva (4)**

Tabela B.4 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva simples (4).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	89,93	0,45	65,88	0,10	15,67	1,91
2	91,51	0,50	67,91	0,16	16,78	1,81
3	86,12	0,40	63,48	0,31	16,79	1,80
4	83,38	0,75	62,07	0,29	15,25	0,72
5	91,36	0,56	64,34	0,10	13,72	0,93
6	94,63	0,98	65,72	0,12	15,36	0,65
7	85,67	0,54	63,33	0,13	15,91	2,00
8	90,01	0,63	62,56	0,27	15,42	0,95
9	94,09	1,22	63,84	0,20	-	-
10	94,35	1,66	58,46	0,29	-	-
\bar{x}	90,11	0,77	63,76	0,20	15,61	1,35
σ	3,93	-	2,55	-	0,98	-

- **Luva (5)**

Tabela B.5 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva simples (5).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	83,93	1,34	65,26	0,13	21,62	1,30
2	91,56	0,49	69,84	0,23	24,94	0,99
3	87,21	1,22	68,88	0,14	24,76	1,75
4	82,49	0,85	67,09	0,51	19,46	1,86
5	81,05	1,11	61,85	0,33	27,42	1,45
6	83,37	0,66	63,06	0,19	17,59	1,04
7	82,94	0,62	64,44	0,18	-	-
8	80,35	0,39	65,90	0,48	-	-
9	80,03	0,79	69,50	1,56	-	-
10	82,38	0,75	67,79	0,20	-	-
\bar{x}	83,53	0,82	66,36	0,40	22,63	1,40
σ	3,49	-	2,73	-	3,72	-

- **Luva (6)**

Tabela B.6 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva simples (6).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	97,88	0,20	72,63	0,28	17,05	0,92
2	86,27	0,57	46,37	0,26	16,28	0,98
3	91,09	0,46	67,56	0,21	17,72	1,87
4	96,60	0,17	66,64	0,29	15,01	1,85
5	97,05	0,36	61,84	0,15	19,82	1,68
6	88,14	0,27	63,77	0,11	-	-
7	96,72	0,23	65,80	0,20	-	-
8	92,64	0,55	65,61	0,17	-	-
9	90,70	0,17	64,89	1,90	-	-
10	91,73	0,21	66,07	0,11	-	-
\bar{x}	92,88	0,32	64,12	0,37	17,18	1,46
σ	4,03	-	6,83	-	1,79	-

- **Resumo**

Tabela B.7 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas sem tratamento, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	86,39	65,32	15,61
Luva (2)	92,18	67,42	22,63
Luva (3)	87,03	65,29	17,18
Luva (4)	90,11	63,76	15,61
Luva (5)	83,53	66,36	22,63
Luva (6)	92,88	64,12	17,18
\bar{x}	88,69	65,38	18,47
σ	3,65	1,37	3,69

- **Energias de superfície**

Tabela B.8 – Energias de superfície para as amostras de luva sem tratamento, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	26,27 ± 1,25	4,00 ± 1,89	30,27 ± 2,26	0,9481
Luva (2)	25,25 ± 1,18	2,55 ± 0,97	27,80 ± 1,53	0,9472
Luva (3)	26,09 ± 1,23	3,81 ± 1,99	29,89 ± 2,34	0,9616
Luva (4)	26,37 ± 1,07	2,90 ± 1,26	29,28 ± 1,65	0,9750
Luva (5)	25,04 ± 1,56	5,59 ± 1,64	30,63 ± 2,26	0,9589
Luva (6)	26,22 ± 0,95	2,18 ± 1,11	28,40 ± 1,47	0,9805
\bar{x}	25,87	3,51	29,38	-
σ	0,58	1,24	1,10	-

B2 – Limpeza das luvas

Na Tabela B.9 apresentam-se as medições dos ângulos de contacto com água, efetuadas na mesma luva durante vários dias após lavagem, tal como descrito na secção 4.3.

Tabela B.9 – Ângulos de contacto com água obtidos para a mesma luva ao longo de vários dias, com os respetivos erros, valores médios e desvios-padrão.

	Sem tratamento	erro	Após secagem	erro	Dia 2	erro
1	90,84	1,14	108,92	1,65	110,79	1,37
2	90,78	0,95	107,15	0,29	106,67	1,43
3	86,68	0,76	108,79	1,68	111,27	1,69
4	85,54	1,14	112,50	1,95	107,62	1,97
5	94,67	1,58	113,90	0,71	101,88	1,43
6	92,37	1,08	113,91	1,29	100,50	0,61
7	95,01	1,17	-	-	-	-
8	90,37	1,49	-	-	-	-
\bar{x}	90,78	1,16	110,86	1,26	106,46	1,42
σ	3,38	-	2,93	-	4,47	-

Tabela B.9 – Ângulos de contacto com água obtidos para a mesma luva ao longo de vários dias, com os respetivos erros, valores médios e desvios-padrão (*continuação*).

	Dia 8	erro	Dia 16	erro	Dia 20	erro
1	107,09	0,84	104,83	1,60	94,61	1,53
2	107,69	1,20	98,25	1,15	97,82	0,82
3	100,27	0,75	83,78	1,53	99,30	1,16
4	101,19	0,83	95,96	2,00	95,68	0,88
5	103,85	0,73	89,45	1,00	99,74	1,09
6	-	-	90,32	0,23	98,53	1,16
7	-	-	-	-	96,98	1,93
\bar{x}	104,02	0,87	93,77	1,25	97,52	1,22
σ	3,35	-	7,47	-	1,89	-

B3 – Revestimento com MTMS

Nas tabelas seguintes apresentam-se as medições dos ângulos de contacto com os três líquidos já referidos para os revestimentos com o MTMS (*vd.* Secção 4.7.1.), bem como as energias de superfície calculadas, alterando-se o solvente utilizado na preparação das soluções (metanol ou etanol).

Solvente: Metanol

- **Luva (1)**

Tabela B.10 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com MTMS, com metanol como solvente (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	87,53	0,20	52,38	0,08	33,22	0,21
2	91,87	0,31	51,66	0,15	33,58	0,09
3	90,86	0,70	55,71	0,29	34,28	0,29
4	92,01	0,46	55,34	0,08	32,80	1,95
5	92,91	0,37	52,86	0,38	34,16	0,13
6	90,69	0,22	52,03	0,09	34,30	0,11
7	95,30	0,91	59,58	0,07	31,35	0,48
8	95,33	0,74	59,60	0,09	33,68	0,30
9	92,53	0,99	53,39	0,11	32,81	0,12
10	92,65	0,79	57,29	0,31	34,99	0,05
\bar{x}	92,17	0,57	54,98	0,17	33,52	0,37
σ	2,27	-	3,02	-	1,03	-

- **Luva (2)**

Tabela B.11 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com MTMS, com metanol como solvente (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	94,33	0,71	57,49	0,12	32,64	0,13
2	93,85	0,19	56,54	0,34	31,61	0,15
3	94,89	0,44	60,15	0,18	31,34	0,18
4	95,76	0,92	59,20	0,27	24,51	0,30
5	94,61	0,50	52,87	0,15	27,38	1,31
6	95,72	0,20	56,39	0,45	39,34	1,92
7	96,14	0,44	54,50	0,16	29,21	0,07
8	93,64	0,88	58,80	0,34	28,96	0,15
9	97,54	0,40	58,12	0,43	26,21	0,15
10	97,74	0,53	55,47	0,22	-	-
\bar{x}	95,42	0,52	56,95	0,27	30,13	0,48
σ	1,43	-	2,25	-	4,35	-

- **Luva (3)**

Tabela B.12 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com MTMS, com metanol como solvente (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	93,78	0,37	56,08	0,16	34,94	0,60
2	94,92	0,26	58,70	0,16	31,66	0,09
3	94,29	0,27	61,53	0,22	33,81	0,10
4	90,23	0,34	56,61	0,17	33,94	0,10
5	93,58	0,24	60,39	0,18	34,89	0,19
6	94,10	0,16	57,26	0,19	32,19	1,05
7	91,51	0,33	57,24	0,34	34,00	1,34
8	90,02	0,21	62,87	1,20	34,35	0,25
9	93,82	0,18	65,64	1,96	32,36	0,26
10	90,77	0,55	60,06	0,70	-	-
\bar{x}	92,70	0,29	59,64	0,53	33,57	0,44
σ	1,86	-	3,07	-	1,21	-

- **Resumo**

Tabela B.13 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com MTMS, com metanol como solvente, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	92,17	54,98	33,52
Luva (2)	95,42	56,95	30,13
Luva (3)	92,70	59,64	33,57
\bar{x}	93,43	57,19	32,41
σ	1,75	2,34	1,97

- **Energias de superfície**

Tabela B.14 – Energias de superfície para as amostras de luva revestidas com MTMS, com metanol como solvente, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	23,27 ± 1,07	3,13 ± 0,82	26,40 ± 1,35	0,9377
Luva (2)	24,10 ± 1,39	2,92 ± 0,81	27,02 ± 1,61	0,9680
Luva (3)	23,11 ± 1,04	2,96 ± 0,68	26,08 ± 1,25	0,9776
\bar{x}	23,49	3,00	26,50	-
σ	0,53	0,11	0,48	-

Solvente: Etanol

- **Luva (1)**

Tabela B.15 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com MTMS, com etanol como solvente (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	89,21	0,47	53,93	0,23	32,55	0,24
2	88,19	0,24	59,97	0,17	33,81	1,50
3	89,50	0,47	63,03	0,37	38,19	0,15
4	89,83	0,40	53,41	0,31	33,00	0,19
5	95,37	0,21	60,88	0,13	34,04	0,14
6	92,27	0,41	57,43	0,30	35,12	0,95
7	92,27	0,32	59,10	0,85	21,30	1,03
8	90,76	0,19	62,38	0,37	36,67	0,16
9	88,94	0,47	64,28	0,26	23,52	0,53
10	93,42	0,30	54,01	1,69	-	-
\bar{x}	90,98	0,35	58,84	0,47	32,02	0,54
σ	2,29	-	4,00	-	5,76	-

- **Luva (2)**

Tabela B.16 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com MTMS, com etanol como solvente (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	93,02	0,86	61,40	0,23	33,26	0,22
2	93,12	0,18	56,30	0,22	33,67	0,33
3	89,89	0,16	57,05	0,28	33,15	0,27
4	91,31	0,74	66,19	1,45	38,29	0,73
5	91,29	0,15	62,36	0,10	33,07	0,43
6	94,79	0,42	59,00	0,45	36,40	0,67
7	96,55	0,43	59,68	0,08	34,09	0,19
8	89,89	0,21	58,58	0,10	37,16	0,77
9	89,98	0,64	57,23	0,16	34,88	2,04
10	90,09	0,31	58,21	0,04	-	-
\bar{x}	91,99	0,41	59,60	0,31	34,89	0,63
σ	2,32	-	2,99	-	1,94	-

- **Luva (3)**

Tabela B.17 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com MTMS, com etanol como solvente (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	88,65	0,32	58,98	0,22	33,30	0,17
2	88,12	0,52	57,84	0,34	32,51	0,12
3	93,32	0,69	57,17	0,08	30,68	0,67
4	90,91	0,60	58,93	0,87	32,46	0,09
5	90,81	0,67	58,55	0,10	31,95	0,28
6	89,18	0,35	58,42	0,14	33,10	0,06
7	92,18	0,23	58,49	0,80	33,32	0,14
8	89,73	0,24	58,26	0,23	33,23	0,18
9	90,88	0,30	60,51	0,17	32,72	0,17
10	91,84	0,78	60,65	0,16	32,17	0,19
\bar{x}	90,56	0,47	58,78	0,31	32,54	0,21
σ	1,65	-	1,08	-	0,81	-

- **Resumo**

Tabela B.18 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com MTMS, com etanol como solvente, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	90,98	58,84	32,02
Luva (2)	91,99	59,60	34,89
Luva (3)	90,56	58,78	32,54
\bar{x}	91,18	59,07	33,15
σ	0,74	0,46	1,53

- **Energias de superfície**

Tabela B.19 – Energias de superfície para as amostras de luva revestidas com MTMS, com etanol como solvente, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m⁻¹)	Parte polar (mN.m⁻¹)	Energia de superfície (mN.m⁻¹)	R²
Luva (1)	23,69 ± 1,70	3,37 ± 0,92	27,06 ± 1,93	0,9814
Luva (2)	22,89 ± 1,16	3,26 ± 0,85	26,15 ± 1,44	0,9745
Luva (3)	23,45 ± 1,13	3,57 ± 0,70	27,01 ± 1,33	0,9800
\bar{x}	23,34	3,40	26,74	-
σ	0,41	0,16	0,51	-

B4 – Revestimento com DMDMS

Nas tabelas seguintes apresentam-se as medições dos ângulos de contacto com os três líquidos já referidos para os revestimentos com o DMDMS (*vd.* Secção 4.7.1.), bem como as energias de superfície calculadas, alterando-se o solvente utilizado na preparação das soluções (metanol ou etanol).

Solvente: Metanol

- **Luva (1)**

Tabela B.20 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com DMDMS, com metanol como solvente (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	104,05	0,48	63,37	0,24	39,81	0,85
2	99,26	0,28	63,18	0,24	27,72	0,83
3	100,74	0,21	63,11	0,11	33,91	0,54
4	98,04	0,19	72,71	0,43	37,67	0,79
5	98,66	0,25	71,39	0,24	32,19	3,61
6	101,77	0,48	69,10	0,39	34,09	1,41
7	99,34	0,28	66,11	0,08	-	-
8	101,75	0,26	67,39	0,44	-	-
9	97,67	0,36	70,72	0,25	-	-
10	95,74	0,51	63,04	0,16	-	-
\bar{x}	99,70	0,33	67,01	0,26	34,23	1,34
σ	2,41	-	3,80	-	4,23	-

- **Luva (2)**

Tabela B.21 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com DMDMS, com metanol como solvente (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	97,23	0,17	66,16	0,16	39,65	1,53
2	101,35	0,64	67,10	0,09	23,10	0,50
3	97,66	0,26	64,50	0,17	34,60	0,62
4	100,09	0,57	63,93	0,16	29,80	0,34
5	98,98	0,26	62,61	0,29	36,01	0,68
6	102,11	0,56	67,45	0,38	42,91	0,30
7	98,32	0,25	61,39	0,14	41,53	0,49
8	100,59	0,37	65,27	0,14	33,62	0,11
9	98,18	0,65	64,43	0,63	38,46	1,16
10	98,73	0,23	64,26	0,14	-	-
\bar{x}	99,32	0,40	64,71	0,23	35,52	0,64
σ	1,63	-	1,89	-	6,21	-

- **Luva (3)**

Tabela B.22 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com DMDMS, com metanol como solvente (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	89,61	1,28	61,15	0,09	38,47	0,43
2	92,50	0,14	60,41	0,13	38,89	0,50
3	90,20	0,73	59,23	0,16	35,31	1,65
4	88,27	0,36	63,01	0,19	39,48	1,25
5	95,31	0,75	58,64	0,15	34,75	0,72
6	88,40	0,63	60,48	0,13	36,49	0,20
7	92,52	0,60	62,84	0,13	30,97	0,34
8	90,21	0,45	64,94	0,12	23,70	0,68
9	89,70	0,36	62,65	0,16	-	-
10	90,38	0,40	59,36	0,14	-	-
\bar{x}	90,71	0,57	61,27	0,14	34,76	0,70
σ	2,15	-	2,03	-	5,25	-

- **Resumo**

Tabela B.23 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com DMDMS, com metanol como solvente, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	99,70	67,01	34,23
Luva (2)	99,32	64,71	35,52
Luva (3)	90,71	61,27	34,76
\bar{x}	96,58	64,33	34,84
σ	5,09	2,89	0,65

- **Energias de superfície**

Tabela B.24 – Energias de superfície para as amostras de luva revestidas com DMDMS, com metanol como solvente, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	22,94 ± 1,22	1,23 ± 0,53	24,17 ± 1,33	0,9992
Luva (2)	22,79 ± 1,65	1,33 ± 0,46	24,12 ± 1,71	0,9876
Luva (3)	22,54 ± 1,35	3,76 ± 0,88	26,30 ± 1,61	0,9866
\bar{x}	22,76	2,11	24,86	-
σ	0,20	1,43	1,24	-

Solvente: Etanol

- **Luva (1)**

Tabela B.25 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com DMDMS, com etanol como solvente (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	82,24	0,12	59,67	0,45	33,18	0,63
2	86,84	0,13	57,25	0,42	28,24	0,62
3	87,00	0,06	66,18	0,18	28,74	1,35
4	92,29	0,18	56,86	0,24	27,70	0,71
5	84,72	0,19	57,59	0,33	32,30	1,24
6	89,35	0,27	61,60	0,21	29,68	1,25
7	91,82	0,20	61,53	0,21	21,00	0,47
8	84,65	0,24	58,80	0,55	31,28	0,07
9	87,80	0,21	56,50	0,52	30,40	1,14
10	87,58	0,22	57,66	0,10	26,09	0,47
\bar{x}	87,43	0,18	59,36	0,32	28,86	0,80
σ	3,15	-	3,01	-	3,51	-

- **Luva (2)**

Tabela B.26 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com DMDMS, com etanol como solvente (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	87,36	0,14	50,43	0,17	25,78	0,51
2	91,07	0,31	54,77	0,52	22,88	1,23
3	89,97	0,23	63,96	1,93	32,91	0,55
4	81,76	0,18	53,33	0,31	39,10	0,83
5	88,06	0,29	50,17	0,14	26,68	1,03
6	89,29	0,22	52,43	0,10	-	-
7	84,68	0,43	62,01	1,54	-	-
8	86,07	0,44	56,58	0,19	-	-
9	87,78	0,33	51,18	0,48	-	-
10	93,00	0,30	48,09	0,21	-	-
\bar{x}	87,90	0,29	54,30	0,56	29,47	0,81
σ	3,23	-	5,20	-	6,51	-

- **Luva (3)**

Tabela B.27 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com DMDMS, com etanol como solvente (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	97,46	0,52	63,35	0,15	32,50	0,20
2	97,30	0,44	61,92	0,32	37,55	0,60
3	99,28	1,23	59,58	0,22	32,51	0,20
4	95,25	0,22	63,32	0,20	32,73	0,53
5	94,67	0,35	62,19	0,15	37,93	0,67
6	97,67	1,59	60,77	0,25	36,31	0,08
7	99,65	0,96	61,68	0,18	33,24	0,32
8	99,31	0,74	60,70	0,10	-	-
9	104,08	0,97	64,33	0,10	-	-
10	98,41	0,56	59,60	0,22	-	-
\bar{x}	98,31	0,76	61,74	0,19	34,68	0,40
σ	2,62	-	1,61	-	2,48	-

- **Resumo**

Tabela B.28 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com DMDMS, com etanol como solvente, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	87,43	59,36	28,86
Luva (2)	87,90	54,30	29,47
Luva (3)	98,31	61,74	34,68
\bar{x}	91,21	58,47	31,00
σ	6,15	3,80	3,20

- **Energias de superfície**

Tabela B.29 – Energias de superfície para as amostras de luva revestidas com DMDMS, com etanol como solvente, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	24,26 ± 1,45	4,47 ± 1,31	28,73 ± 1,96	0,9953
Luva (2)	24,34 ± 1,74	4,33 ± 1,35	28,66 ± 2,20	0,9688
Luva (3)	22,92 ± 0,98	1,54 ± 0,63	24,46 ± 1,17	0,9783
\bar{x}	23,84	3,45	27,28	-
σ	0,80	1,65	2,45	-

B5 – Revestimento com TMMS

Nas tabelas seguintes apresentam-se as medições dos ângulos de contacto com os três líquidos já referidos para os revestimentos com o TMMS (*vd.* Secção 4.7.1.), bem como as energias de superfície calculadas, alterando-se o solvente utilizado na preparação das soluções (metanol ou etanol).

Solvente: Metanol

- **Luva (1)**

Tabela B.30 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com metanol como solvente (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	126,62	1,93	74,59	0,12	28,72	0,92
2	127,36	1,61	77,68	0,27	30,64	1,29
3	134,52	1,21	77,34	0,40	32,81	1,94
4	134,21	0,83	77,65	0,28	33,90	1,26
5	128,08	1,05	71,86	0,38	20,86	1,11
6	132,86	2,00	84,63	0,62	19,60	1,05
7	131,38	0,44	70,61	0,20	-	-
8	126,44	0,86	69,58	0,25	-	-
9	129,03	1,48	72,22	0,25	-	-
10	129,61	1,05	69,49	1,81	-	-
\bar{x}	130,01	1,25	74,57	0,46	27,76	1,26
σ	3,06	-	4,80	-	6,11	-

- **Luva (2)**

Tabela B.31 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com metanol como solvente (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	136,93	1,89	74,58	0,12	13,70	0,84
2	136,59	1,68	77,06	0,17	30,20	1,69
3	141,99	1,44	74,27	0,09	15,33	1,10
4	141,63	1,76	84,63	0,41	28,89	0,75
5	146,00	1,64	78,74	0,27	27,00	0,76
6	143,37	0,90	90,91	0,46	26,32	0,76
7	135,34	1,06	87,03	0,28	28,57	0,76
8	143,21	0,72	82,57	0,29	-	-
9	135,91	1,30	80,01	0,07	-	-
10	135,70	0,65	73,01	0,38	-	-
\bar{x}	139,67	1,30	80,28	0,25	24,29	0,95
σ	3,96	-	5,93	-	6,81	-

- **Luva (3)**

Tabela B.32 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com metanol como solvente (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	133,03	1,37	76,17	0,35	23,32	0,78
2	136,61	1,49	79,62	0,13	23,30	1,98
3	131,29	1,39	79,53	0,12	24,52	0,73
4	131,63	0,96	84,37	1,46	28,56	0,89
5	136,37	0,84	91,77	0,17	28,52	0,84
6	130,04	1,25	97,25	0,72	31,21	0,84
7	134,06	0,59	82,75	0,19	32,10	1,06
8	137,49	0,94	76,53	0,20	28,34	1,49
9	138,60	0,31	93,20	0,34	26,54	0,37
10	140,40	1,92	77,31	0,18	-	-
\bar{x}	134,95	1,11	83,85	0,39	27,38	1,00
σ	3,45	-	7,62	-	3,21	-

- **Resumo**

Tabela B.33 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com TMMS, com metanol como solvente, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	130,01	74,57	27,76
Luva (2)	139,67	80,28	24,29
Luva (3)	134,95	83,85	27,38
\bar{x}	134,88	79,57	26,47
σ	4,83	4,68	1,90

- **Energias de superfície**

Tabela B.34 – Energias de superfície para as amostras de luva revestidas com TMMS, com metanol como solvente, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	24,63 ± 1,36	2,03 ± 0,66	26,67 ± 1,51	0,9998
Luva (2)	24,84 ± 1,72	4,24 ± 1,06	29,08 ± 2,02	0,9928
Luva (3)	24,29 ± 1,23	3,03 ± 0,82	27,33 ± 1,47	0,9641
\bar{x}	24,59	3,10	27,69	-
σ	0,28	1,11	1,25	-

Solvente: Etanol (*dipping* imediatamente após a preparação da solução)

- **Luva (1)**

Tabela B.35 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* imediatamente após a preparação da solução (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	104,33	0,68	70,74	0,19	35,02	0,52
2	111,50	0,33	70,04	0,22	33,02	0,51
3	111,42	0,88	69,18	0,27	38,38	0,14
4	111,11	0,85	68,55	0,44	39,19	0,27
5	106,60	0,90	63,30	0,53	38,53	0,27
6	103,52	1,13	66,51	0,44	-	-
7	106,45	1,00	70,62	0,87	-	-
8	110,09	0,50	62,55	0,57	-	-
9	116,37	0,95	73,57	1,76	-	-
10	108,43	1,23	67,79	0,68	-	-
\bar{x}	108,98	0,85	68,29	0,60	36,83	0,34
σ	3,89	-	3,41	-	2,68	-

- **Luva (2)**

Tabela B.36 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* imediatamente após a preparação da solução (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	102,27	0,74	66,09	0,13	32,07	1,07
2	108,90	0,82	74,78	0,14	37,76	0,32
3	102,65	0,85	64,80	0,20	32,75	0,26
4	109,36	0,51	73,75	0,37	31,46	0,34
5	108,76	0,48	65,13	0,18	35,58	0,25
6	109,38	0,86	66,87	0,30	40,00	0,55
7	103,96	0,86	69,57	0,52	33,86	0,39
8	103,94	1,01	69,31	0,19	19,09	0,31
9	106,57	0,50	71,07	0,17	-	-
10	104,00	1,04	64,57	0,61	-	-
\bar{x}	105,98	0,77	68,59	0,28	32,82	0,44
σ	2,92	-	3,72	-	6,27	-

- **Luva (3)**

Tabela B.37 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* imediatamente após a preparação da solução (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	101,80	0,37	66,01	0,34	20,57	0,96
2	103,94	1,13	60,75	0,42	19,72	1,12
3	100,02	0,56	61,36	0,18	37,67	0,14
4	103,57	1,01	63,08	0,27	18,55	1,57
5	100,48	0,68	66,10	0,17	27,07	0,74
6	104,99	0,44	60,40	0,31	28,85	0,74
7	104,04	0,74	60,78	0,19	21,40	1,49
8	102,15	0,96	61,79	0,30	31,07	0,45
9	100,15	0,77	62,11	0,19	36,67	0,45
10	100,93	1,16	59,76	0,28	36,38	0,19
\bar{x}	102,21	0,78	62,21	0,27	27,80	0,79
σ	1,82	-	2,23	-	7,50	-

- **Resumo**

Tabela B.38 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* imediatamente após a preparação da solução, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	108,98	68,29	36,83
Luva (2)	105,98	68,59	32,82
Luva (3)	102,21	62,21	27,80
\bar{x}	105,72	66,36	32,48
σ	3,39	3,60	4,53

- **Energias de superfície**

Tabela B.39 – Energias de superfície para as amostras de luva revestidas com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* imediatamente após a preparação da solução, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	22,29 ± 0,68	0,14 ± 0,31	22,43 ± 0,74	0,9865
Luva (2)	23,29 ± 1,50	0,29 ± 0,32	23,58 ± 1,53	0,9994
Luva (3)	24,66 ± 1,49	0,60 ± 0,31	25,27 ± 1,53	0,9841
\bar{x}	23,41	0,34	23,76	-
σ	1,19	0,23	1,43	-

Solvente: Etanol (*dipping* 3 dias após a preparação da solução)• **Luva (1)****Tabela B.40** – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* das amostras 3 dias após a preparação da solução (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	147,40	1,72	85,11	0,19	36,77	0,98
2	135,16	0,24	73,80	0,15	31,28	0,90
3	129,28	1,09	80,79	0,42	33,63	0,83
4	145,74	2,00	71,02	0,13	31,07	0,92
5	131,44	1,44	72,52	0,14	30,96	0,87
6	133,40	0,19	75,21	0,32	30,08	1,17
7	140,36	0,24	74,00	0,16	-	-
8	130,09	2,45	72,92	0,40	-	-
9	130,10	1,07	70,84	0,28	-	-
10	132,89	0,25	75,65	0,29	-	-
\bar{x}	135,59	1,07	75,19	0,25	32,30	0,95
σ	6,62	-	4,50	-	2,49	-

• **Luva (2)****Tabela B.41** – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* das amostras 3 dias após a preparação da solução (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	128,99	1,97	68,16	0,30	24,66	0,99
2	129,59	0,95	68,98	0,15	24,29	1,56
3	127,59	1,52	69,27	0,32	24,20	1,06
4	127,50	1,45	72,18	0,40	28,97	1,68
5	127,40	1,75	72,25	0,41	32,83	0,70
6	128,48	1,35	73,35	0,15	32,31	0,70
7	135,22	1,78	68,58	0,55	32,60	0,78
8	134,13	1,80	69,22	0,47	-	-
9	129,46	1,02	72,02	0,07	-	-
10	128,96	0,93	68,90	0,07	-	-
\bar{x}	129,73	1,45	70,29	0,29	28,55	1,07
σ	2,73	-	1,92	-	4,11	-

- **Luva (3)**

Tabela B.42 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* das amostras 3 dias após a preparação da solução (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	130,34	0,55	73,64	1,72	31,23	1,26
2	132,55	0,84	73,38	0,11	27,30	0,63
3	132,97	1,43	72,76	0,49	28,64	0,61
4	127,60	0,75	77,11	0,46	34,30	1,89
5	128,68	1,35	85,33	0,37	30,09	1,21
6	129,01	1,40	74,93	0,14	30,61	1,27
7	127,58	0,75	74,88	0,99	23,66	1,51
8	127,36	0,56	74,52	0,18	25,94	0,58
9	129,92	2,20	75,79	0,26	33,47	0,64
10	131,29	0,96	75,38	0,15	36,27	1,20
\bar{x}	129,73	1,08	75,77	0,49	30,15	1,08
σ	2,05	-	3,59	-	3,91	-

- **Resumo**

Tabela B.43 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* 3 dias após a preparação da solução, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	135,59	75,19	32,30
Luva (2)	129,73	70,29	28,55
Luva (3)	129,73	75,77	30,15
\bar{x}	131,68	73,75	30,33
σ	3,38	3,01	1,88

- **Energias de superfície**

Tabela B.44 – Energias de superfície para as amostras de luva revestidas com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* 3 dias após a preparação da solução, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	23,44 ± 1,17	2,87 ± 1,44	26,30 ± 1,85	0,9988
Luva (2)	24,38 ± 1,21	1,91 ± 0,58	26,28 ± 1,34	0,9936
Luva (3)	23,85 ± 1,18	1,84 ± 0,45	25,69 ± 1,26	0,9997
\bar{x}	23,89	2,21	26,09	-
σ	0,47	0,58	0,35	-

Solvente: Etanol (*dipping* 6 dias após a preparação da solução)• **Luva (1)****Tabela B.45** – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	139,47	1,35	78,55	0,26	24,18	1,16
2	155,17	1,61	74,61	0,42	25,39	1,44
3	145,16	1,07	71,87	0,34	27,30	1,37
4	140,50	0,94	71,61	0,38	23,92	0,61
5	132,50	0,85	72,97	0,34	24,40	0,60
6	150,08	1,06	74,45	0,24	28,55	0,92
7	134,26	0,76	70,79	0,16	24,18	1,06
8	134,61	0,72	75,05	0,24	24,05	0,69
9	149,98	1,95	80,41	0,35	-	-
10	145,91	1,32	70,75	0,18	-	-
\bar{x}	142,76	1,16	74,11	0,29	25,25	0,98
σ	7,71	-	3,26	-	1,65	-

• **Luva (2)****Tabela B.46** – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	132,82	0,55	74,80	0,39	24,39	1,32
2	133,47	2,00	72,96	0,17	25,24	1,68
3	140,45	0,74	72,84	0,21	23,55	0,82
4	140,31	0,71	72,41	0,15	34,43	1,51
5	145,32	0,72	73,56	0,45	27,71	0,80
6	133,09	0,58	73,83	0,46	24,56	0,90
7	135,93	1,33	77,93	0,20	24,30	0,38
8	133,88	1,51	77,35	0,24	27,83	0,70
9	143,25	1,04	77,18	0,20	28,87	0,63
10	132,33	0,41	76,94	0,17	-	-
\bar{x}	137,08	0,96	74,98	0,26	26,76	0,97
σ	4,82	-	2,15	-	3,44	-

- **Luva (3)**

Tabela B.47 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	134,56	1,71	73,75	0,21	24,40	1,25
2	136,04	1,81	73,98	0,56	23,83	1,45
3	129,06	1,28	71,41	0,48	20,18	2,00
4	127,16	1,61	79,51	0,54	32,67	1,23
5	130,06	1,53	75,68	0,31	30,36	0,80
6	132,64	1,57	75,00	0,09	29,98	0,92
7	135,39	2,12	72,88	0,37	26,67	0,42
8	130,12	2,07	71,27	0,17	-	-
9	128,82	1,98	71,86	0,34	-	-
10	126,60	1,45	80,70	0,27	-	-
\bar{x}	131,05	1,71	74,60	0,33	26,87	1,15
σ	3,40	-	3,26	-	5,08	-

- **Resumo**

Tabela B.48 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	142,76	74,11	25,25
Luva (2)	137,08	74,98	26,76
Luva (3)	131,05	74,60	26,87
\bar{x}	136,96	74,56	26,29
σ	5,86	0,44	0,91

- **Energias de superfície**

Tabela B.49 – Energias de superfície para as várias amostras de luva revestidas com TMMS, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	24,97 ± 1,37	4,87 ± 1,89	29,84 ± 2,34	0,9988
Luva (2)	24,64 ± 1,31	3,52 ± 1,16	28,16 ± 1,75	0,9998
Luva (3)	24,57 ± 1,26	2,23 ± 0,74	26,80 ± 1,46	0,9999
\bar{x}	24,73	3,54	28,27	-
σ	0,21	1,32	1,52	-

B6 – Revestimento com TMMS (Efeito da lavagem)

Nas tabelas seguintes apresentam-se as medições dos ângulos de contacto com os três líquidos já referidos para os revestimentos com o TMMS após a lavagem e secagem das luvas (vd. Secção 4.7.1.), alterando-se o solvente utilizado (metanol ou etanol).

Solvente: Metanol

- **Luva (1)**

Tabela B.50 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS após lavagem e secagem, com metanol como solvente (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	154,16	0,41	72,05	0,19	34,48	1,31
2	142,94	1,93	72,59	0,21	25,00	0,99
3	138,44	1,35	80,94	0,24	25,88	1,01
4	145,73	0,17	72,49	0,36	23,63	1,02
5	135,77	1,18	75,50	0,18	30,97	1,93
6	148,70	0,38	85,64	0,20	-	-
7	152,30	0,21	86,03	0,18	-	-
8	144,54	0,58	75,77	0,10	-	-
9	137,98	1,14	72,94	0,10	-	-
10	135,50	1,29	71,82	0,28	-	-
\bar{x}	143,61	0,86	76,58	0,20	27,99	1,25
σ	6,70	-	5,59	-	5,58	-

- **Luva (2)**

Tabela B.51 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS após lavagem e secagem, com metanol como solvente (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	148,60	1,83	88,24	0,17	21,31	1,58
2	148,32	0,24	87,73	0,21	22,75	1,46
3	152,61	1,18	82,00	0,49	17,63	1,02
4	150,74	0,69	86,17	0,41	29,48	1,56
5	149,54	0,47	82,71	0,52	19,73	1,98
6	155,55	0,85	85,90	0,30	-	-
7	152,74	1,56	81,08	0,26	-	-
8	149,17	1,05	81,33	0,17	-	-
9	157,28	0,75	84,11	0,07	-	-
10	155,96	0,66	82,76	0,24	-	-
\bar{x}	152,05	0,93	84,20	0,28	22,18	1,52
σ	3,30	-	2,64	-	4,50	-

- **Luva (3)**

Tabela B.52 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS após lavagem e secagem, com metanol como solvente (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	158,20	0,95	82,37	0,26	25,09	0,86
2	152,04	1,05	92,84	0,14	32,38	1,49
3	157,21	1,13	84,43	0,15	21,61	1,25
4	155,83	1,46	84,35	0,16	22,69	0,78
5	163,25	1,16	81,48	0,22	20,25	1,40
6	152,70	0,64	87,67	0,42	24,72	0,87
7	153,03	1,08	97,06	0,56	26,15	1,85
8	153,42	0,70	87,99	0,42	-	-
9	160,36	1,31	97,04	0,57	-	-
10	154,94	0,90	81,40	0,24	-	-
\bar{x}	156,10	1,04	87,66	0,29	24,70	1,21
σ	3,67	-	6,06	-	3,97	-

- **Resumo**

Tabela B.53 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com TMMS após lavagem e secagem, com metanol como solvente, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	143,61	76,58	27,99
Luva (2)	152,05	84,20	22,18
Luva (3)	156,10	87,66	24,70
\bar{x}	150,59	82,81	24,96
σ	6,37	5,67	2,91

- **Energias de superfície**

Tabela B.54 – Energias de superfície para as várias amostras de luva revestidas com TMMS após lavagem e secagem, com metanol como solvente, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	24,38 ± 1,56	4,97 ± 1,66	29,35 ± 2,28	0,9999
Luva (2)	24,87 ± 1,62	7,17 ± 0,95	32,04 ± 1,88	0,9894
Luva (3)	24,45 ± 1,73	7,87 ± 1,01	32,32 ± 2,01	0,9802
\bar{x}	24,57	6,67	31,24	-
σ	0,27	1,51	1,64	-

Solvente: Etanol (*dipping* 6 dias após a preparação da solução)• **Luva (1)****Tabela B.55** – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS após lavagem e secagem, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução (1).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	149,56	1,41	83,90	1,07	22,42	1,55
2	143,56	1,17	85,39	0,24	22,74	1,43
3	154,58	1,08	84,07	0,58	21,14	1,28
4	148,63	1,79	85,22	0,29	-	-
5	161,90	1,16	84,53	0,25	-	-
6	148,28	1,64	88,55	0,82	-	-
7	144,34	1,33	84,73	0,85	-	-
8	146,22	1,24	87,26	0,57	-	-
9	150,94	1,55	83,75	0,64	-	-
10	155,78	0,93	89,26	1,02	-	-
\bar{x}	150,38	1,33	85,67	0,63	22,10	1,42
σ	5,66	-	1,99	-	0,85	-

• **Luva (2)****Tabela B.56** – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS após lavagem e secagem, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução (2).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	149,52	2,00	89,97	0,52	21,32	1,68
2	153,35	1,13	81,38	0,68	21,08	1,90
3	154,74	1,26	95,40	0,44	20,43	1,37
4	145,82	1,84	80,31	0,68	17,69	1,41
5	146,77	1,79	87,48	0,25	22,94	1,95
6	144,23	1,06	85,00	0,20	-	-
7	144,65	0,69	81,69	0,40	-	-
8	143,47	1,93	82,50	0,43	-	-
9	152,45	1,85	86,18	0,63	-	-
10	145,14	1,12	87,73	0,62	-	-
\bar{x}	148,01	1,47	85,76	0,49	20,69	1,66
σ	4,17	-	4,65	-	1,92	-

- **Luva (3)**

Tabela B.57 – Ângulos de contacto com água, diiodometano e n-hexadecano, numa amostra de luva revestida com TMMS após lavagem e secagem, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução (3).

	Água	erro	Diiodometano	erro	n-Hexadecano	erro
1	153,15	1,16	81,14	0,35	18,88	1,22
2	157,17	1,52	88,59	0,31	18,41	1,83
3	151,48	0,61	83,12	0,36	19,64	1,56
4	153,50	1,67	84,88	1,28	19,40	1,39
5	155,76	1,43	89,19	0,39	19,71	1,22
6	153,84	1,25	86,62	0,49	19,92	1,31
7	168,82	1,10	85,35	0,85	-	
8	144,39	1,26	89,63	0,58	-	
9	150,12	2,00	82,56	0,55	-	
10	141,69	1,94	87,28	0,47	-	
\bar{x}	152,99	1,39	85,84	0,56	19,33	1,42
σ	7,37	-	2,93	-	0,57	-

- **Resumo**

Tabela B.58 – Ângulos de contacto médios obtidos após as medições com água, diiodometano e n-hexadecano para as luvas revestidas com TMMS após lavagem e secagem, com etanol como solvente e *dipping* 6 dias após a preparação da solução, e respetivos desvios-padrão.

	Água	Diiodometano	n-Hexadecano
Luva (1)	150,38	85,67	22,10
Luva (2)	148,01	85,76	20,69
Luva (3)	152,99	85,84	19,33
\bar{x}	150,46	85,76	20,71
σ	2,49	0,09	1,39

- **Energias de superfície**

Tabela B.59 – Energias de superfície para as várias amostras de luva revestidas com TMMS após lavagem e secagem, com etanol como solvente, com as respetivas partes dispersiva e polar, bem como o valor do coeficiente de regressão linear após o ajuste ao modelo OWRK.

	Parte dispersiva (mN.m ⁻¹)	Parte polar (mN.m ⁻¹)	Energia de superfície (mN.m ⁻¹)	R ²
Luva (1)	24,79 ± 1,47	6,95 ± 1,40	31,75 ± 2,03	0,9822
Luva (2)	25,21 ± 1,47	6,42 ± 1,11	31,63 ± 1,85	0,9753
Luva (3)	25,23 ± 1,56	7,81 ± 1,74	33,04 ± 2,34	0,9820
\bar{x}	25,08	7,06	32,14	-
σ	0,25	0,70	0,78	-

Anexo C. Modificação da superfície com plasma

C1 – Relatórios de medição e perfis de textura

Após terem sido submetidas ao tratamento de plasma, tal como descrito na secção 3.1.3., as amostras foram analisadas recorrendo ao IFM, com o intuito de determinar numericamente a rugosidade média linear, ao longo do perfil das mesmas. Nas figuras seguintes apresentam-se os perfis obtidos ao longo das três amostras: luva sem tratamento e luva sujeitas ao plasma com 70 e 100 W de potência fornecida. Depois de obtidos os perfis, o valor de R_a é determinado através da média de todos os picos e vales que constituem a superfície das luvas ao longo do seu comprimento. Para a rugosidade média superficial, S_a , tem-se em conta tanto o comprimento como a largura das amostras.

- **Luva sem tratamento**

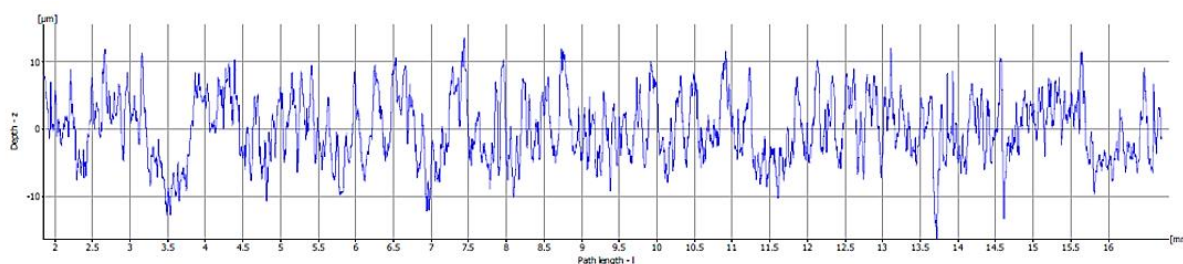


Figura C.1 – Perfil de rugosidade obtido ao longo do comprimento de uma amostra de luva sem tratamento.

- **Luva submetida a plasma com 70 W**

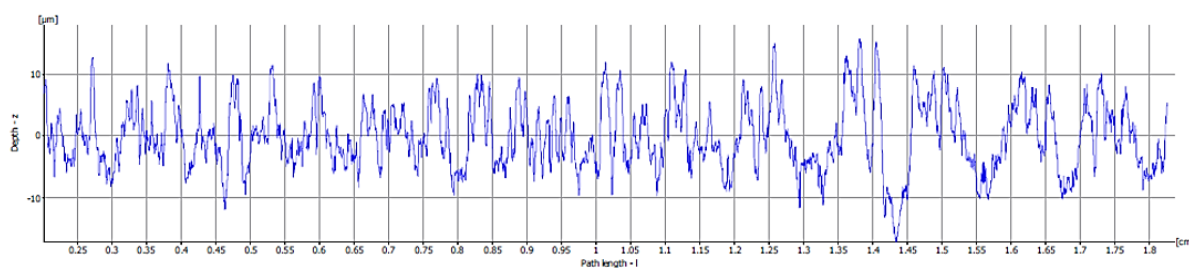


Figura C.2 – Perfil de rugosidade obtido ao longo do comprimento de uma amostra de luva submetida ao tratamento de plasma com 70 W de potência fornecida.

- **Luva submetida a plasma com 100 W**

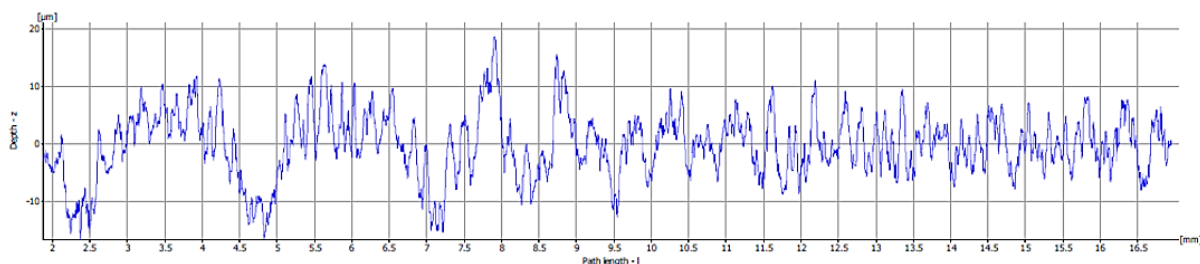


Figura C.3 – Perfil de rugosidade obtido ao longo do comprimento de uma amostra de luva submetida ao tratamento de plasma com 100 W de potência fornecida.

- **Rugosidade média superficial, Sa**

Tabela C.1 – Rugosidades médias superficiais obtidas por IFM para luvas antes e após os tratamentos de plasma.

Amostra	Sem tratamento	Submetida a 70 W	Submetida a 100 W
Sa (μm)	2,7	2,7	2,4

C2 – Ângulos de contacto

Com o intuito de avaliar o efeito do tratamento de plasma nos ângulos de contacto, procedeu-se à sua medição com água, na amostra de luva submetida ao tratamento com 100 W de potência fornecida.

Tabela C.2 – Ângulos de contacto com água numa amostra de luva submetida ao tratamento de plasma com 100 W de potência fornecida.

	Água	erro
1	95,30	0,55
2	91,40	0,47
3	94,40	0,66
4	93,30	0,62
5	84,80	0,49
6	95,70	0,59
7	93,90	0,56
8	92,80	0,57
9	89,50	0,48
10	92,10	0,96
\bar{x}	92,32	0,60
σ	3,23	-

Anexo D. Funcionalização com ácido peracético

D1 – Espectro FTIR-ATR do ácido peracético utilizado

Durante a funcionalização com o ácido peracético, procedeu-se à sua análise FTIR. Tendo em conta a estrutura molecular do ácido peracético (CH_3COOOH), a indexação dos picos passa pela sua atribuição às ligações $-\text{CH}_3$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ e $-\text{OH}$.

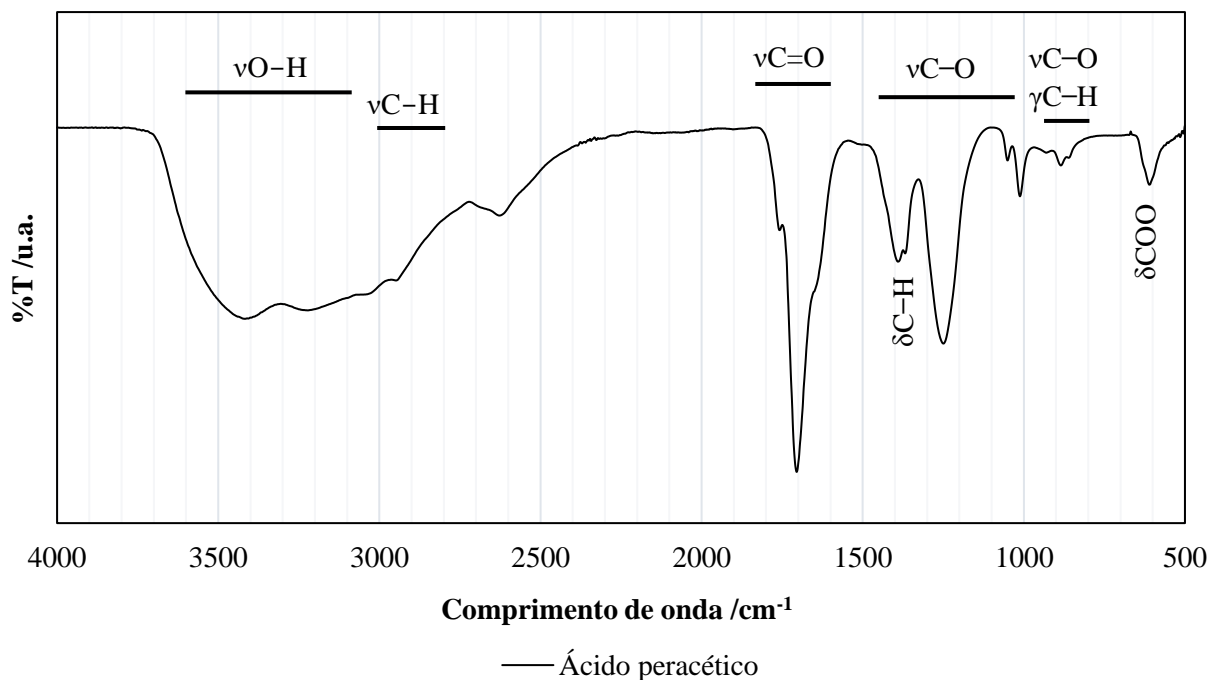


Figura D.1 – Espectro FTIR-ATR obtido para o ácido peracético utilizado durante os procedimentos experimentais (ν – estiramento, δ – deformação, γ – deformação fora do plano). Indexação conforme Cugley *et al.* (1976).

Anexo E. Revestimentos com HMDZ

E1 – Medição dos ângulos de contacto

Para o revestimento das superfícies das luvas recorrendo ao HMDZ, reúne-se um conjunto de procedimentos com diferentes condições, para avaliar qual deles leva aos resultados mais satisfatórios de repelência. Nas tabelas seguintes apresentam-se as medições de ângulo de contacto efetuadas com água em cada um deles.

- **Procedimento 1**

Tabela E.1 – Ângulos de contacto com água realizados durante o Procedimento 1 com HMDZ (secagem à temperatura ambiente).

		Amostra 1	erro	Amostra 2	erro
Procedimento 1 (T_{amb})	1	111,77	0,27	110,48	0,22
	2	115,57	0,43	117,60	0,38
	3	128,65	0,56	129,31	0,20
	4	124,64	0,53	110,82	1,18
	5	110,29	0,36	123,67	1,17
	6	-	-	120,35	1,54
	7	-	-	130,82	1,67
\bar{x}		119,31			
σ		1,59			

Tabela E.2 – Ângulos de contacto com água realizados durante o Procedimento 1 com HMDZ (secagem a 100°C).

		Amostra 1	erro	Amostra 2	erro
Procedimento 1 ($T = 100^{\circ}\text{C}$)	1	103,81	0,16	114,24	0,88
	2	100,16	0,13	111,45	0,62
	3	102,94	0,45	109,50	0,34
	4	105,79	0,45	92,44	0,51
	5	96,66	0,75	97,30	0,36
	6	114,43	0,36	96,20	0,49
	7	111,61	0,12	-	-
	8	115,74	0,22	-	-
\bar{x}		104,96			
σ		2,03			

- **Procedimento 2**

Tabela E.3 – Ângulos de contacto com água realizados durante o Procedimento 2 com HMDZ.

	Amostra 1	erro	Amostra 2	erro	
Procedimento 2	1	152,33	0,86	114,91	0,37
	2	114,22	0,66	131,24	0,80
	3	117,84	0,66	136,00	1,53
	4	130,02	0,68	120,31	1,57
	5	128,62	0,10	107,52	1,21
	6	114,45	0,22	112,62	1,21
	7	117,42	0,26	-	-
	8	108,71	0,32	-	-
	9	116,43	0,32	-	-
	10	135,18	1,08	-	-
\bar{x}		121,98			
σ		2,18			

- **Procedimento 3**

Tabela E.4 – Ângulos de contacto com água realizados durante o Procedimento 3 com HMDZ (secagem à temperatura ambiente).

	Amostra 1	erro	Amostra 2	erro	
Procedimento 3 (T_{amb})	1	85,12	0,56	73,60	0,09
	2	74,78	0,56	88,29	0,25
	3	79,15	0,55	81,38	0,23
	4	77,81	0,41	74,53	0,32
	5	92,10	0,17	85,97	0,31
	6	82,85	0,26	85,39	0,23
\bar{x}		81,75			
σ		0,31			

Tabela E.5 – Ângulos de contacto com água realizados durante o Procedimento 3 com HMDZ (secagem a 75°C).

		Amostra 1	erro	Amostra 2	erro
Procedimento 3 (T = 75°C)	1	120,08	0,73	109,86	0,70
	2	104,49	1,60	97,30	0,49
	3	85,63	0,68	101,90	0,56
	4	95,91	0,80	106,71	0,18
	5	103,12	1,19	113,27	1,04
	6	104,26	0,52	104,98	0,38
	7	117,55	0,82	-	-
	8	93,08	0,29	-	-
	9	100,49	1,94	-	-
\bar{x}		104,20			
σ		2,08			

- **Procedimento 4:**

Tabela E.6 – Ângulos de contacto com água realizados durante o Procedimento 4 com HMDZ.

		Amostra 1	erro	Amostra 2	erro	Amostra 3	erro
Procedimento 4 (T = 60-80°C)	1	109,23	0,74	104,31	1,24	106,03	1,62
	2	108,91	1,11	100,42	1,47	103,74	1,59
	3	111,06	0,98	106,31	1,90	106,72	1,09
	4	106,33	1,91	105,35	1,35	107,83	1,46
	5	113,97	1,68	107,19	1,52	106,96	1,80
	6	113,84	1,36	113,84	0,93	107,16	1,45
	7	119,43	1,00	116,27	1,51	108,33	1,79
	8	116,76	1,56	117,70	2,00	-	-
	9	113,61	0,21	109,59	1,59	-	-
\bar{x}		109,42					
σ		2,97					

- **Procedimento 5:**

Tabela E.7 – Ângulos de contacto com água realizados durante o Procedimento 5 com HMDZ.

		Amostra 1	erro	Amostra 2	erro	Amostra 3	erro
Procedimento 5 ($T = 60^{\circ}\text{C}$)	1	107,33	1,49	98,77	1,46	129,09	1,13
	2	123,04	1,33	99,07	0,67	118,99	1,46
	3	101,27	1,52	122,48	1,64	136,69	1,27
	4	110,24	1,37	121,49	1,96	125,81	1,15
	5	105,84	1,64	113,70	1,61	123,84	1,52
	6	116,69	1,55	131,77	1,42	118,69	0,70
	7	103,10	0,93	105,83	0,4	-	-
	8	98,62	0,76	-	-	-	-
\bar{x}		115,70					
σ		8,87					

E2 – Ficha de Dados de Segurança do Hexametildisilazano (Sigma-Aldrich)

Durante os procedimentos com o HMDZ, alguns dizem respeito ao tratamento por corona previamente aos revestimentos/modificações. No Procedimento 2 volta-se a aplicar uma nova descarga por corona após o composto estar à superfície. Contudo, este procedimento revelou-se inseguro, já que o HMDZ é um composto inflamável, tal como verificado na Ficha de Dados de Segurança (Sigma-Aldrich), Tabela E.8.

Tabela E.8 – Identificação de Perigos (Elementos do Rótulo do HMDZ).

Elementos do Rótulo – Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008	
Pictograma	
Palavra-Sinal	Perigo

E3 – Espectros FTIR-ATR de luvas com ácido peracético e HMDZ (Procedimento 3)

Entre os vários procedimentos apresentados, o Procedimento 3 é aquele no qual se recorre ao ácido peracético como pré-tratamento da superfície, seguindo-se o seu revestimento com HMDZ. Durante as medições do ângulo de contacto com água após realizado este procedimento (com secagem à temperatura ambiente), verificou-se a diminuição dos mesmos, pelo que as luvas se tornaram mais hidrofílicas. Na Figura E.1 apresenta-se o espectro FTIR-ATR obtido, com picos correspondentes às ligações –OH, C=O e C–O (características por conferir um maior

estado de hidrofiliçidade), em comparação com o obtido para uma luva após o pré-tratamento referido.

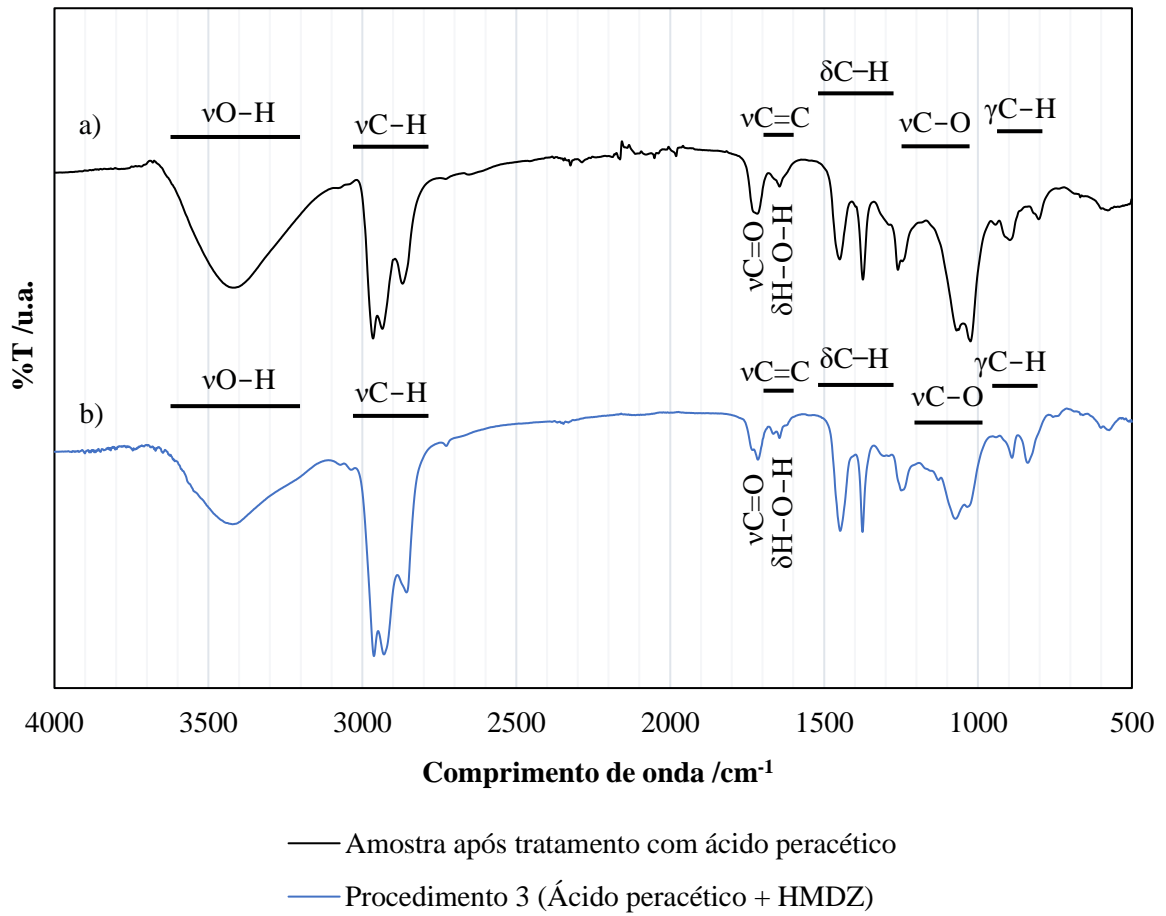


Figura E.1 – Espectros de FTIR-ATR para a) luva após tratamento com ácido peracético e b) luva após o revestimento com HMDZ segundo o Procedimento 3 (secagem à temperatura ambiente).