



Maria João Matos Vieira

# Incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos para melhoria da *performance* ao corte

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Fotografia de capa: Micrografias das amostras de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 e *NYAD*<sup>®</sup> MG obtidas a partir de microscopia eletrônica de varrimento.



Maria João Matos Vieira

# Incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos para melhoria da *performance* ao corte

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

## **Orientadores:**

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães

Professora Doutora Maria Helena Mendes Gil

## **Supervisor na empresa:**

Engenheiro Geraldo Alexandre Pimentel de Oliveira

Coimbra

2018



UNIVERSIDADE DE COIMBRA





Um agradecimento especial à Ansell Portugal pela oportunidade de estágio curricular que me permitiu concretizar a presente dissertação de mestrado. Agradeço todo o apoio prestado e todos os meios concedidos para a sua realização.





*“O que dá o verdadeiro sentido ao encontro é a busca, e é preciso andar muito para se alcançar o que está perto.”*

José Saramago



## **AGRADECIMENTOS**

A presente dissertação representa a última etapa de um longo percurso académico e é o culminar de aprendizagens que adquiri ao longo destes últimos anos. Agradeço a quem fez parte deste desafio e me ajudou a concretizá-lo.

Em primeiro lugar, queria agradecer ao meu Pai por estar sempre do meu lado em todos os momentos de desespero e de alegria, por todo o esforço que fez para eu poder terminar esta caminhada, por todas as palavras de amigo, por ser Pai e Mãe ao mesmo tempo e por ser o grande Homem que é.

Um agradecimento especial ao Engenheiro Geraldo Oliveira, meu supervisor na Ansell, pelas oportunidades de estágio, por todos os ensinamentos e apoio prestados, mas principalmente pelo voto de confiança que depositou em mim. Agradeço à Maria Inês Campos pelo acompanhamento, apoio e amizade; à Clara Allegro por todos os testes de CPPT realizados, pelo carinho e amizade, por todas as palavras de incentivo e alegria que me transmitiu ao longo destes meses; ao Vasco Marques por todas as boleias até Vila Nova de Poiares; ao Francisco Santos, Nelson Fernandes, Paulo Francisco, Marco Costa e Ricardo Laranjeira por todos os ensinamentos e ajuda prestada no laboratório do I&D da Ansell Portugal, foram incansáveis; a todos os funcionários da Ansell, pela boa disposição e entreatajuda demonstrada.

Um agradecimento especial à minha orientadora, professora Doutora Luísa Durães, por todo o acompanhamento nesta etapa final, por toda a disponibilidade, paciência e simpatia, pelos conhecimentos transmitidos e apoio prestado. Agradeço também à professora Doutora Maria Helena Gil, minha coorientadora, toda a ajuda e ensinamentos concedidos.

Agradeço à doutoranda Alyne Lamy por toda a ajuda no laboratório do DEQ, e aos restantes colegas da equipa de investigação do CeM. À Doutora Graça Rasteiro, Doutor Hermínio Sousa e Doutora Mara Braga pela disponibilização do equipamento de ultrassons.

Agradeço ao André todo o apoio, amor e carinho, mas principalmente toda a paciência nos momentos mais complicados. Aos meus grandes amigos Isabel e Armando, pela amizade, boa disposição, palavras de incentivo e de força que me transmitem todos os dias. Aos meus companheiros e amigos que levo para sempre, Marcelo, Virginie, Vanessa, Mariana, Laura, Joana, Rafaela, Rafael, Danilo e Vítor, agradeço todos os bons momentos partilhados em Coimbra, por estarem do meu lado e me fazerem sorrir sempre.

A todos um muito obrigada!



## RESUMO

A presente dissertação insere-se num projeto de desenvolvimento e melhoria contínua do departamento de investigação e desenvolvimento (I&D) da Ansell Portugal. Esta empresa é líder em soluções de proteção para as mãos e braços, e o objetivo da equipa de I&D é responder às necessidades dos clientes, através do desenvolvimento de novos produtos que incluam elevada *performance*, conforto, e que ofereçam proteção e segurança aos utilizadores.

O objetivo deste projeto é avaliar o impacto da incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos de luvas têxteis para melhoria da sua *performance* ao corte. Para que o produto final adquira o desempenho desejado, e tire partido das ótimas propriedades mecânicas das fibras inorgânicas, estas devem estar bem dispersas na suspensão polimérica.

As fibras inorgânicas utilizadas neste projeto pertencem à classe de fibras minerais da família dos aluminossilicatos. O revestimento polimérico onde estas foram incorporadas é constituído, essencialmente, por borracha de acrilonitrilo-butadieno (NBR) carboxilada, que antes da vulcanização é aplicada na luva têxtil sob forma de uma emulsão polimérica estável. Tendo em conta a natureza das fibras, estas possuem elevado grau de hidrofiliçidade, e a NBR carboxilada, apesar de possuir grupos hidrofílicos, é sobretudo hidrofóbica. Assim, a estratégia passou não só por tentar criar forças repulsivas entre as fibras, com o objetivo de impedir a sua agregação, mas também por promover uma boa interação das fibras com a NBR.

Testaram-se vários métodos de dispersão, nomeadamente a utilização de um *homogeneizer*, a tecnologia de banho de ultrassons e ponteira de ultrassons, a adição de tensoativos não iónicos à suspensão polimérica, com diferentes concentrações, e, por último, realizou-se a funcionalização das fibras inorgânicas, recorrendo à química sol-gel e ao precursor metiltrimetoxisilano (MTMS). De seguida, avaliou-se a redispersibilidade das fibras inorgânicas na suspensão polimérica ao longo do tempo. Os métodos mais eficazes de dispersão foram a utilização da ponteira de ultrassons e a adição do polímero polietilenoglicol (PEG-3000, 1% em massa) à suspensão de fibras. Com estes dois métodos, mesmo após 31 dias de repouso, as fibras apresentaram redispersibilidade na matriz polimérica. Para analisar a estabilidade das dispersões, realizaram-se testes de potencial zeta. Verificou-se uma melhoria significativa nas dispersões após aplicação destes métodos relativamente às amostras dispersas apenas com agitação mecânica (-32,4 mV). O melhor resultado foi obtido para as amostras com fibras dispersas com ponteira de ultrassons (-63,1 mV), passando de uma estabilidade média para uma estabilidade muito boa.

Realizaram-se testes de resistência ao corte às amostras vulcanizadas e concluiu-se que esta é incrementada após a incorporação de fibras inorgânicas nos revestimentos poliméricos, passando de um nível de corte 1 para um nível 3 (segundo a norma ASTM F1790-97). Assim, esta tecnologia acrescenta valor ao produto final, a um custo muito reduzido, face aos custos de produção de luvas têxteis resistentes ao corte que utilizam fibras técnicas. Os testes de corte permitiram ainda verificar que a variabilidade dos resultados diminui significativamente para as amostras com fibras dispersas com ponteira de ultrassons e com a adição do tensioativo não iónico PEG-3000 (1% em massa). Conclui-se, portanto, que as amostras utilizadas em cada teste são semelhantes entre si, pelo que as fibras se encontram homogeneamente dispersas na matriz polimérica.

O trabalho realizado nesta dissertação permitiu desenvolver dois métodos de dispersão de fibras eficazes para o processo produtivo de luvas da Ansell com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas. A adição do PEG-3000 (1% em massa) é de fácil implementação e não requer custos adicionais significativos no processo de produção, mas para ser aplicado em todos os produtos da Ansell, teria de ser avaliado o impacto deste nas propriedades finais dos produtos. A tecnologia de ultrassons também é de fácil implementação a nível industrial, requer custos de investimento relevantes, mas tem a vantagem de poder ser utilizado em qualquer um dos artigos produzidos pela Ansell.

**Palavras – Chave:** Luvas têxteis; revestimentos poliméricos; fibras inorgânicas; dispersão; resistência ao corte.

## **ABSTRACT**

This MSc Thesis is framed on the development and continuous improvement vision of the research and development department (R&D) of Ansell Portugal. This company is the leader of solutions for hands and arms protection, and the goal of the R&D department is to answer the needs of clients, through the development of new products that have high performance, comfort, and offer protection and safety to users.

The goal of this project is to evaluate the impact of the incorporation of inorganic fibers in the polymer coatings of textile gloves on their resistance to cut. In order to obtain the final product with the desired mechanical resistance and take advantage of the fibers great properties, the latter need to be well dispersed in the polymeric suspension.

The inorganic fibers used in this project belong to the group of mineral fibers from the aluminosilicate series. The polymer coating where they were incorporated is essentially constituted by carboxylated acrylonitrile-butadiene (NBR) rubber that is applied on the textile glove in the form of a stable polymeric emulsion, followed by vulcanization. Considering the nature of the fibers, they have a high hydrophilicity. On the other hand, the carboxylated NBR, although it has hydrophilic groups, is mostly hydrophobic. Therefore, the strategy was not only to create repulsive forces between the fibers, with the objective of preventing their agglomeration, but also to promote a good interaction between fibers and NBR.

Several methods of dispersion were tested, such as using an homogenizer, an ultrasound bath, an ultrasound tip, addition of a non-ionic tensioactive to the polymeric suspension with different concentrations and the functionalization of the inorganic fibers with the use of sol-gel chemistry using the methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor. Then, the redispersibility of the inorganic fibers in the polymeric suspension was evaluated over time. The most effective dispersion methods were the use of the ultrasonic tip and the addition of polyethylene glycol (PEG-3000, 1% wt) to the fibers suspension. With these two methods, even after 31 days of resting, the fibers show redispersibility in the polymeric matrix. In order to analyze the stability of the dispersions, potential zeta tests were carried out. A significant improvement was verified in the optimized dispersions comparatively to the dispersed samples with only mechanical mixing (-32,4 mV). The best result was obtained for the dispersed fiber samples with the ultrasonic tip (-63,1 mV), going from a medium to a very good stability.

Cut resistance tests to the vulcanized samples were carried out, and the gloves performance increased after incorporating the inorganic fibers in the polymer coating, ranging from a cut level 1 to 3 (according to ASTM F1790-97). Thus, this technology adds value to the final product, at a very low cost, when compared to the production cost of the textile gloves using technical fibers with cut resistance. The cut test allowed to verify that the variability was significantly decreased for the fiber samples dispersed with the ultrasonic tip and with the addition of the non-ionic tensioactive PEG-3000 (1% wt). Thereby the used samples in the tests are similar to each other, and the fibers are homogeneously dispersed in the polymeric matrix.

The study performed in this MSc Thesis allowed to develop two efficient fiber dispersion methods for the Ansell glove production process with the incorporation of inorganic fibers in polymer coating. The non-ionic tensioactive PEG-3000 (1% wt) is easily added and does not require significant additional costs in the production process, but to be used in every Ansell's product its impact in the final properties must be assessed. Also, the ultrasound technology is easily implemented at industrial level, although it requires an additional investment, and can be used in other products manufactured by Ansell.

**Keywords:** Textile gloves; polymer coatings; inorganic fibers; dispersion; cutting resistance.



## ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ACRÓNIMOS.....	xv
NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS.....	xvii
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivos do projeto .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Motivação do projeto .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Estrutura da dissertação.....</b>	<b>3</b>
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Luvas de proteção individual.....</b>	<b>5</b>
2.1.1. Aplicações e diferentes categorias de proteção de luvas .....	5
2.1.2. Breve história de desenvolvimento de luvas resistentes ao corte .....	7
<b>2.2. Revestimentos poliméricos .....</b>	<b>8</b>
2.2.1. Tipos de elastômeros/polímeros utilizados nas emulsões poliméricas ..	9
2.2.2. Processo de vulcanização de borrachas.....	12
<b>2.3. Fibras .....</b>	<b>15</b>
2.3.1. Tipos de fibras .....	15
2.3.2. Propriedades das fibras inorgânicas.....	16
2.3.3. Incorporação de fibras inorgânicas na emulsão polimérica e seu impacto na resistência ao corte de luvas técnicas .....	17
<b>2.4. Reologia das suspensões poliméricas incorporadas nas luvas têxteis.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5. Interação entre a componente polimérica e as fibras da suspensão .....</b>	<b>23</b>
2.5.1. Dispersão das suspensões de fibras .....	23
2.5.2. Avaliação da estabilidade de dispersões: potencial zeta .....	28

<b>2.6. Estado da arte: Reforço das propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos com fibras/partículas inorgânicas incorporadas .....</b>	<b>29</b>
<b>2.7. Desenvolvimento do produto.....</b>	<b>37</b>
2.7.1. Processo de produção de luvas na Ansell Portugal.....	37
2.7.2. <i>Stage-gate</i> da Ansell .....	39
2.7.3. Plano de desenvolvimento do novo produto.....	41
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
<b>3.1. Constituintes usados na preparação das luvas com revestimentos poliméricos resistentes ao corte .....</b>	<b>43</b>
3.1.1. Luva têxtil ( <i>liner</i> ).....	43
3.1.2. Suspensão polimérica.....	43
3.1.3. Fibras inorgânicas .....	44
<b>3.2. Técnicas utilizadas para a caracterização microscópica das fibras inorgânicas.....</b>	<b>45</b>
3.2.1. Microscopia ótica com análise de imagem.....	45
3.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	46
<b>3.3. Procedimento de preparação da emulsão polimérica com fibras inorgânicas dispersas.....</b>	<b>47</b>
3.3.1. Preparação da emulsão polimérica .....	47
3.3.2. Preparação da suspensão de fibras inorgânicas .....	48
3.3.3. Controlo da viscosidade e do pH da suspensão polimérica .....	49
<b>3.4. Otimização do processo de dispersão de fibras na matriz polimérica .....</b>	<b>51</b>
3.4.1. Utilização de <i>homogeneizer</i> .....	51
3.4.2. Utilização de banho de ultrassons .....	51
3.4.3. Utilização de ponteira de ultrassons.....	52
3.4.4. Adição de surfactante na formulação da suspensão de fibras inorgânicas	53

3.4.5. Modificação da superfície das fibras inorgânicas utilizando a química sol-gel	53
<b>3.5. Processo de <i>dipping/dip-coating</i></b>	<b>56</b>
<b>3.6. Análise da estabilidade de dispersões: Potencial Zeta</b>	<b>58</b>
<b>3.7. Análise da <i>performance</i> da resistência ao corte das luvas técnicas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas</b>	<b>58</b>
3.7.1. Teste de resistência ao corte <i>TDM-100</i> (segundo a norma EN ISO 13997:1999)	59
3.7.2. Teste de resistência ao corte - CPPT (segundo a norma ASTM F1790-97)	60
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>61</b>
<b>4.1. Estudo preliminar</b>	<b>61</b>
4.1.1. Caracterização das fibras inorgânicas por microscopia	61
4.1.2. Incorporação das fibras inorgânicas na emulsão polimérica - testes iniciais	64
4.1.3. Análise da <i>performance</i> de resistência ao corte das luvas resultantes do estudo preliminar	65
4.1.4. Impacto da morfologia das fibras inorgânicas na <i>performance</i> ao corte das luvas	66
<b>4.2. Otimização do processo de dispersão de fibras na matriz polimérica</b>	<b>68</b>
4.2.1. Avaliação da redispersibilidade das fibras inorgânicas na suspensão polimérica para os diferentes métodos de dispersão estudados	68
<b>4.3. Reologia da suspensão polimérica: sem fibras e com fibras</b>	<b>76</b>
<b>4.4. Avaliação da estabilidade das dispersões de fibras otimizadas: potencial zeta</b>	<b>78</b>
<b>4.5. <i>Performance</i> de resistência ao corte das luvas técnicas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas preparadas com diferentes métodos de dispersão</b>	<b>80</b>
	<b>81</b>

4.6. Proposta de implementação da tecnologia de dispersão de fibras mais promissora no processo de fabrico de luvas técnicas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas.....	82
5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS .....	87
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
<b>Anexo I</b> - Breve história da Ansell Portugal .....	99
<b>Anexo II</b> - Luvas de proteção: tipos de proteção, características e normas aplicáveis .....	100
<b>ANEXO III</b> - Normas Europeias aplicáveis às luvas de proteção contra riscos mecânicos.....	102
<b>Anexo IV</b> - Norma Americana aplicável às luvas de proteção .....	103
<b>Anexo V</b> - Propriedades físicas e mecânicas das fibras inorgânicas selecionadas para o estudo.....	104
<b>Anexo VI</b> - Propriedades químicas dos surfactantes utilizados na dispersão das fibras .....	105
<b>Anexo VII</b> - Caracterização das fibras inorgânicas <i>Rockforce® MS603</i> e <i>NYAD® MG</i> por microscopia ótica com análise de imagem .....	106
<b>Anexo VIII</b> - Resultados obtidos no <i>Minitab</i> para avaliação do impacto das características das fibras na <i>performance</i> de resistência ao corte.....	109
<b>Anexo IX</b> - Dispersibilidade das fibras inorgânicas na suspensão polimérica ao longo do tempo.....	111
<b>Anexo X</b> - Avaliação da estabilidade das suspensões polimérica: potencial zeta .....	114

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – a) Luva de proteção <i>seams</i> ; b) Luva de proteção <i>seamless</i> ; c) e d) Luva de proteção contra produtos químicos e líquidos suportadas e não suportadas, respetivamente; e) Luva de proteção com propriedades especiais.....	6
<b>Figura 2.2</b> - Estrutura química do <i>Kevlar</i> <sup>®</sup> .....	7
<b>Figura 2.3</b> – Tipos de polímeros mais utilizados nas emulsões poliméricas incorporadas nos <i>liners</i> da Ansell.....	10
<b>Figura 2.4</b> – Isómeros <i>cis</i> e <i>trans</i> da borracha natural, respetivamente. ....	10
<b>Figura 2.5</b> - Estrutura química da NBR.....	11
<b>Figura 2.6</b> – Estrutura química do poli(cloropreno).....	11
<b>Figura 2.7</b> – Reticulação de uma borracha (Adaptado de Coran, 1994). ....	12
<b>Figura 2.8</b> – Reação química entre o poli(isopreno) e o enxofre durante o processo de vulcanização.....	13
<b>Figura 2.9</b> - Evolução das propriedades das borrachas em função da extensão da vulcanização (Adaptado de Coran, 1994). ....	14
<b>Figura 2.10</b> - Diferentes categorias de fluidos não-Newtonianos. ....	21
<b>Figura 2.11</b> - Reogramas dos comportamentos dos diferentes tipos de fluidos e ilustração dos ciclos de histerese de fluidos tixotrópicos e reopéticos (Adaptado de Wilkinson, 1960).....	22
<b>Figura 2.12</b> – Variação da tensão superficial ( $\gamma$ ) com o logaritmo da concentração de tensoativo em solução (Adaptado de Daltin, 2011). ....	25
<b>Figura 2.13</b> - Formação de micelas (Adaptado de Maniasso, 2001). ....	26
<b>Figura 2.14</b> - Organização de um surfactante, em dupla camada, em redor de um sólido.....	26
<b>Figura 2.15</b> – Dupla camada elétrica na superfície de uma partícula. ....	28
<b>Figura 2.16</b> – Potencial zeta em função do pH do meio da suspensão.....	29
<b>Figura 2.17</b> - Processo produtivo da Ansell Portugal. ....	37
<b>Figura 2.18</b> - Zonas de produção da Ansell Portugal.....	37
<b>Figura 2.19</b> - Luvas de proteção produzidas na zona <i>Nitrotough</i> , na zona <i>seamless</i> e na zona do PVC, respetivamente. ....	38
<b>Figura 2.20</b> – Exemplo de um processo de <i>dipping</i> da Ansell. ....	39
<b>Figura 2.21</b> - Processo <i>stage-gate</i> da Ansell. ....	40

<b>Figura 2.22</b> - Etapas envolvidas no desenvolvimento de luvas com fibras inorgânicas incorporadas no revestimento polimérico. ....	41
<b>Figura 3.1</b> - Fabrico de <i>liners jersey</i> cortados e costurados no Sri Lanka.....	43
<b>Figura 3.2</b> – <i>Hycron</i> <sup>®</sup> 27-905.....	43
<b>Figura 3.3</b> – Representação dos diâmetros <i>Feret</i> máximo e <i>Feret</i> mínimo das fibras (Adaptado de Ferreira <i>et al.</i> , 2011).....	46
<b>Figura 3.4</b> – a) Misturador mecânico ( <i>Hei-Torque 100</i> ); b) Haste do agitador utilizada na mistura da emulsão polimérica; c) Emulsão polimérica em agitação.....	48
<b>Figura 3.5</b> – Suspensão de fibras: a) Fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> ; b) Haste utilizada na mistura da suspensão de fibras; c) Suspensão de fibras em agitação. ....	49
<b>Figura 3.6</b> – a) Viscosímetro de <i>Brookfield</i> ; b) <i>Spindle S3</i> ; c) Medidor de pH. ....	50
<b>Figura 3.7</b> – <i>Homogeneizer</i> . ....	51
<b>Figura 3.8</b> – Banho de ultrassons.....	51
<b>Figura 3.9</b> – Ponteira de ultrassons. ....	53
<b>Figura 3.10</b> – Reação de hidrólise.....	54
<b>Figura 3.11</b> – Reação de condensação.....	54
<b>Figura 3.12</b> – a) Reação de condensação (MTMS: metanol: água básica); b) Solução (MTMS: metanol: água básica) com fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> ; c) Filtração das fibras por gravidade após 6 lavagens; d) Fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> secas.....	55
<b>Figura 3.13</b> – a) Fibras diretamente adicionadas à <i>Curing Paste</i> ; b) Suspensão de fibras em agitação; .....	56
<b>Figura 3.14</b> - Esquema ilustrativo do processo de <i>dipping</i> realizado no laboratório da Ansell Portugal.....	57
<b>Figura 3.15</b> – a) Equipamento para realização do teste <i>TDM-100</i> ; b) Detalhe do suporte da amostra.....	59
<b>Figura 3.16</b> – Equipamento para realização do teste CPPT.....	60
<b>Figura 4.1</b> – a) Maior fibra identificada na amostra de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> pelo software <i>Axio Particle Analysis</i> ; b) Maior fibra identificada na amostra de fibras <i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>MG</i> pelo software <i>Axio Particle Analysis</i> . ....	62
<b>Figura 4.2</b> - Micrografias (SEM) da amostra de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> : a) ampliação = 500 ×; b) ampliação = 400 k ×. Micrografias (SEM) da amostra de fibras <i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>MG</i> : c) ampliação = 500 ×; d) ampliação = 250 k ×. ....	63

<b>Figura 4.3</b> – a) Luva obtida após adição de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> MS603 na emulsão polimérica sem a sua dispersão prévia; b) Luva obtida com dispersão prévia das fibras com agitação mecânica antes da sua adição à emulsão polimérica (amostra AA <sub>SD</sub> ); c) Aglomerados de fibras formados na suspensão polimérica 24 h após a sua preparação.....	65
<b>Figura 4.4</b> - Resultado obtido após utilização do banho de ultrassons na dispersão das fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> MS603.....	69
<b>Figura 4.5</b> – Amostras de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> MS603 sem dispersão com ponteira de ultrassons. Escala: 200 µm, com duas ampliações.....	70
<b>Figura 4.6</b> – Amostras de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> MS603 com dispersão com ponteira de ultrassons (amplitude 50% durante 10 minutos); a) Escala: 500 µm; b) Escala: 200 µm.....	70
<b>Figura 4.7</b> – a) Amostra A <sub>US</sub> , 31 dias após a sua preparação; b) <i>Dipping</i> do <i>liner</i> na amostra A <sub>US</sub> ; c) Dedos de luva com amostra A <sub>US</sub> após <i>dipping</i> e vulcanização (amostra AA <sub>US</sub> ).....	71
<b>Figura 4.8</b> – a) Amostra A <sub>PI</sub> , 31 dias após a sua preparação; b) Amostra A <sub>CP1</sub> , 4 dias após a sua preparação.....	72
<b>Figura 4.9</b> – Mecanismo de adsorção do surfactante em redor das fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> MS603 e estabilização estérea.....	73
<b>Figura 4.10</b> – a) Amostra A <sub>MTMS</sub> com as fibras em repouso 31 dias após a sua preparação; b) Amostra A <sub>MTMS</sub> , 31 dias após a sua preparação, com as fibras dispersas na fase polimérica após agitação; c) Amostra A <sub>MTMS</sub> após <i>dipping</i> ; d) Amostra AA <sub>MTMS</sub> após vulcanização.....	74
<b>Figura 4.11</b> - Espectros FTIR para amostra de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> MS603 com modificação da superfície e para a amostra de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> MS603 sem tratamento.....	74
<b>Figura 4.12</b> - Reograma do comportamento da suspensão polimérica.....	76
<b>Figura 4.13</b> - Viscosidade aparente ( $\mu_a$ ) da suspensão polimérica em função da velocidade de corte.....	76
<b>Figura 4.14</b> - Curvas obtidas no teste CPPT realizado a 3 amostras de luvas AA <sub>SD</sub> .....	81
<b>Figura 4.15</b> - Curvas obtidas no teste CPPT realizado a 3 amostras de luvas AA <sub>PI</sub> .....	81
<b>Figura 4.16</b> - Curvas obtidas no teste CPPT realizado a 3 amostras de luvas AA <sub>MTMS</sub> .....	81
<b>Figura 4.17</b> - Curvas obtidas no teste CPPT realizado a 3 amostras de luvas AA <sub>US</sub> .....	81
<b>Figura 4.18</b> - Esquema ilustrativo da proposta de implementação de um tanque com ultrassons no processo produtivo das luvas com revestimentos incorporando fibras inorgânicas.....	85





## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Pontos fortes e fracos dos polímeros em diferentes propriedades mecânicas. ...	12
<b>Tabela 2.2</b> – Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras inorgânicas mais comuns.	17
<b>Tabela 2.3</b> – Comparação de resultados de testes de resistência ao corte de luvas de proteção mecânica da Ansell, segundo a norma ASTM F1790-97 e Europeia EN ISO 13997:1999.....	19
<b>Tabela 2.4</b> – Artigos científicos e patentes que utilizam fibras/partículas inorgânicas para reforçar as propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos. ....	31
<b>Tabela 3.1</b> – Composição química das fibras inorgânicas selecionadas.....	45
<b>Tabela 3.2</b> – Ordem de adição dos compostos na preparação da suspensão de fibras.....	48
<b>Tabela 4.1</b> – Resultados estatísticos obtidos na microscopia ótica com análise de imagem para as fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> e <i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>MG</i> . ....	62
<b>Tabela 4.2</b> - Resumo dos resultados obtidos na caracterização das fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> e <i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>MG</i> a partir da microscopia ótica com análise de imagem e microscopia eletrônica de varrimento (SEM), bem como dos dados fornecidos por cada um dos fornecedores das fibras. ....	64
<b>Tabela 4.3</b> – Resumo dos resultados obtidos, em vários laboratórios, para os testes de resistência ao corte realizados às luvas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas, quando as fibras foram apenas dispersas por agitação mecânica.....	66
<b>Tabela 4.4</b> – Grupos funcionais atribuídos a cada um dos picos obtidos na análise FTIR para a amostra de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> sem tratamento químico e com tratamento químico de superfície. ....	75
<b>Tabela 4.5</b> – Resumo dos resultados obtidos de potencial zeta para cada uma das suspensões poliméricas analisadas.....	78
<b>Tabela 4.6</b> – Resumo dos resultados obtidos para os testes de resistência ao corte (CPPT) efetuados às amostras de luvas com revestimentos incorporando fibras inorgânicas.....	81



## ACRÓNIMOS

**ANSI ISEA** - *American National Standard for Hand Protection*

**ASTM** - *Standard Test Method for Measuring Cut Resistance of Materials Used in Protective Clothing*

**ATMS** – *Allyltrimethoxysilane*

**CMC** – Concentração micelar crítica

**CPPT** – *Cut Protection Performance Test*

**DEQ** - Departamento de Engenharia Química

**EN ISO** – *European Standard - International Organization for Standardization*

**EPI** - Equipamento de proteção individual

**FTIR** - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

**HLB** – Balanço Lipofílico-Hidrofílico

**I&D** - Departamento de investigação e desenvolvimento

**IPN** – Instituto Pedro Nunes

**MTMS** – Metiltrimetoxisilano

**NBR** – Borracha de acrilonitrilo-butadieno

**NR** – Borracha natural

**PAN** – Poli(acrilonitrilo)

**PEG** – Polietilenoglicol

**PU** – Poliuretano

**PVA** – Álcool polivinílico

**PVC** – Poli(cloreto de vinilo)

**QC PT** – Laboratório de controlo e qualidade da Ansell Portugal

**R&D** – *Research and development*

**SEM** – Microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy*)

**TRI** – *Testing, Research, Consulting and Field Services*

**UHMWPE** – Polietileno de peso molecular ultraelevado



## **NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS**

**AA<sub>MTMS</sub>** - Amostra de luva com revestimento polimérico incorporando fibras inorgânicas *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* com superfície modificada através da química sol-gel, e utilizando o precursor MTMS

**AA<sub>P1</sub>** - Amostra de luva com revestimento polimérico incorporando fibras inorgânicas *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* com dispersão promovida através da adição do surfactante PEG-3000 (1% em massa)

**AA<sub>SD</sub>** - Amostra de luva com revestimento polimérico incorporando fibras inorgânicas *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* sem dispersão otimizada (apenas com agitação mecânica)

**AA<sub>US</sub>** - Amostra de luva com revestimento polimérico incorporando fibras inorgânicas *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* com dispersão promovida com ponteira de ultrassons

**AB<sub>US</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* dispersas utilizando banho de ultrassons

**ACP<sub>1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* obtida com a adição de 1% em massa de surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**ACP<sub>3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* obtida com a adição de 3% em massa de surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**A<sub>H</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* dispersas com *homogeneizer*

**AM<sub>MTMS</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* com modificação da superfície através da química sol-gel, e utilizando o precursor MTMS

**AP<sub>1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* obtida com a adição de 1% em massa de surfactante PEG-3000 à formulação

**AP<sub>3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* obtida com a adição de 3% em massa de surfactante PEG-3000 à formulação

**A<sub>US</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* dispersas utilizando ponteira de ultrassons

**B<sub>BUS</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* dispersas com utilizando banho de ultrassons

**BCP<sub>1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* obtida com a adição de 1% em massa de do surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**BCP<sub>3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* obtida com a adição de 3% em massa de do surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**B<sub>H</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* dispersas com *homogeneizer*

**B<sub>P1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* obtida com a adição de 1% em massa de do surfactante PEG-3000 à formulação

**B<sub>P3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* obtida com a adição de 3% em massa de do surfactante PEG-3000 à formulação

**B<sub>US</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* dispersas com utilizando ponteira de ultrassons

**C<sub>BUS</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *G* dispersas com utilizando banho de ultrassons

**C<sub>CP1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *G* obtida com a adição de 1% em massa de do surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**C<sub>CP3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *G* obtida com a adição de 3% em massa de do surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**C<sub>H</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *G* dispersas com *homogeneizer*

**C<sub>P1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *G* obtida com a adição de 1% em massa de do surfactante PEG-3000 à formulação

**C<sub>P3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *G* obtida com a adição de 3% em massa de do surfactante PEG-3000 à formulação

**C<sub>US</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *G* dispersas com utilizando ponteira de ultrassons

**D<sub>BUS</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M400* dispersas com utilizando banho de ultrassons

**D<sub>CP1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M400* obtida com a adição de 1% em massa de do surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**D<sub>CP3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M400* obtida com a adição de 3% em massa de do surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**D<sub>H</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M400* dispersas com *homogeneizer*

**D<sub>P1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M400* obtida com a adição de 1% em massa de do surfactante PEG-3000 à formulação

**D<sub>P3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M400* obtida com a adição de 3% em massa de do surfactante PEG-3000 à formulação

**D<sub>US</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M400* dispersas com utilizando ponteira de ultrassons

**E<sub>Bus</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M200* dispersas com utilizando banho de ultrassons

**E<sub>CP1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M200* obtida com a adição de 1% em massa de do surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**E<sub>CP3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M200* obtida com a adição de 3% em massa de do surfactante PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*) à formulação

**E<sub>H</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M200* dispersas com *homogeneizer*

**E<sub>P1</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M200* obtida com a adição de 1% em massa de do surfactante PEG-3000 à formulação

**E<sub>P3</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M200* obtida com a adição de 3% em massa de do surfactante PEG-3000 à formulação

**E<sub>Us</sub>** - Suspensão polimérica com fibras *NYAD*<sup>®</sup> *M200* dispersas com utilizando ponteira de ultrassons





## 1. INTRODUÇÃO

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito de um estágio curricular, realizado no departamento de investigação e desenvolvimento (I&D) da empresa multinacional Ansell Portugal e no departamento de engenharia química (DEQ) da Universidade de Coimbra. A Ansell é líder mundial em soluções de proteção individual e esta empresa fabrica e comercializa equipamentos de proteção individual (EPI) com elevado desempenho, específicos para a proteção das mãos e braços, para uma ampla gama de aplicações industriais.

A procura por produtos seguros, confortáveis e com elevada *performance* está na ordem do dia. Como tal, o principal desafio da área de I&D é o desenvolvimento de novos produtos que satisfaçam as necessidades impostas pelos clientes, tentando resolver lacunas tirando partido da evolução da tecnologia.

A Figura I.1, presente no Anexo I, resume a evolução histórica da fábrica de Vila Nova de Poiares que deu origem à Ansell Portugal.

### 1.1. Objetivos do projeto

O presente projeto tem como objetivo a incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos de luvas têxteis para melhoria da *performance* ao corte. Para cumprir este objetivo, as fibras inorgânicas devem estar bem dispersas na matriz polimérica, uma vez que a interação destas com o látex (borracha de acrilonitrilo-butadieno (NBR)) afeta as propriedades mecânicas do produto final. Neste âmbito, encontrar um método eficaz de dispersão constitui o principal desafio deste projeto. A avaliação do impacto da morfologia das fibras, nomeadamente o seu *aspect ratio*<sup>1</sup> (L/D), na *performance* do revestimento polimérico, também se encontra dentro do âmbito deste estudo.

O revestimento polimérico desenvolvido deve ser capaz de aumentar a resistência ao corte das luvas têxteis, proporcionando aos utilizadores um aumento de segurança, conforto e de *performance* deste EPI. Este revestimento contendo fibras inorgânicas tem a vantagem de ter custos de processo e de matérias-primas reduzidos, em comparação com luvas têxteis tricotadas a partir de fibras técnicas. Desta forma, os revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas constituem uma excelente opção para a produção de luvas resistentes ao

---

<sup>1</sup> *Aspect ratio* – Razão entre o comprimento (L) e o diâmetro (D) das fibras inorgânicas.

corte, aliada ao facto de ser possível produzir uma luva muito mais económica com ótimo desempenho.

## 1.2. Motivação do projeto

Num mercado atual altamente competitivo, a inovação de produtos é a chave para garantir o sucesso, lucro e competitividade das empresas. A evolução da tecnologia e dos processos de produção tem vindo a crescer exponencialmente nas últimas décadas, respondendo às necessidades e lacunas do mercado com produtos inovadores. É este o principal desafio da equipa de I&D da Ansell, não deixando de parte a garantia de segurança e conforto de todos os utilizadores.

A incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos é uma tecnologia inovadora desenvolvida e estudada no departamento de investigação e desenvolvimento da Ansell Portugal, a qual se designa por tecnologia *ROCKCOAT*. Este projeto pretende aumentar o valor acrescentado de vários produtos fabricados pela empresa, uma vez que as fibras adicionam *performance* ao produto final com custos reduzidos.

Num dos estudos realizados pela equipa do I&D da Ansell Portugal, concluiu-se que a incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos aumentava significativamente a sua *performance* mecânica, nomeadamente a resistência à abrasão e corte. Assim sendo, esta tecnologia é promissora no que diz respeito ao desenvolvimento de luvas de proteção mecânica. Para os clientes da Ansell, estes produtos adequam-se a diversas indústrias onde os trabalhadores manuseiam equipamentos, peças ou superfícies metálicas afiadas, em que existe suscetibilidade de ocorrência de cortes ou perfurações nas luvas dos utilizadores.

Encontrar um bom método de dispersão de fibras inorgânicas em polímeros elastoméricos é uma mais valia para o processo produtivo de luvas com revestimentos incorporando fibras, uma vez que uma suspensão de fibras estável garante a homogeneidade da luva final, tanto no aspeto físico como em termos de propriedades mecânicas. Por outro lado, se as fibras forem bem dispersas, fica resolvido o problema existente no processo de fabrico que utiliza esta tecnologia. O problema tem a ver com o facto de as fibras aglomerarem e sedimentarem no fundo dos misturadores, destabilizando a suspensão polimérica. Como tal, não pode ser parada a agitação do composto e, por isso, este não pode ser utilizado após alguns dias da sua preparação, o que constitui um problema para a viabilidade do processo.

### **1.3. Estrutura da dissertação**

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos. No capítulo 2 é feita uma introdução teórica sobre os conceitos fundamentais para compreensão da incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos. São também descritos os vários métodos de dispersão de partículas/fibras existentes. Neste capítulo é ainda apresentado um estado da arte em reforço de propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos com fibras/partículas inorgânicas incorporadas, com o objetivo de perceber que tipos de borrachas, fibras, métodos de dispersão e que propriedades é que já foram melhoradas nos estudos realizados até à data. Por fim, é feita uma breve descrição do processo produtivo de luvas da Ansell Portugal e do seu processo *stage-gate*, terminando com um plano de desenvolvimento do revestimento em estudo na presente dissertação.

No capítulo 3 são apresentadas as características dos materiais utilizados no projeto, nomeadamente a luva têxtil, fibras inorgânicas selecionadas e os compostos químicos utilizados para o desenvolvimento dos revestimentos poliméricos. São também descritas as técnicas utilizadas na caracterização dos materiais e *performance* mecânica dos revestimentos, bem como os procedimentos experimentais implementados para a melhoria da dispersão da suspensão de fibras inorgânicas na matriz polimérica. É realizada também uma breve descrição do processo de *dipping* aplicado em laboratório.

No capítulo 4 são apresentados os resultados do trabalho e sua discussão. Começa-se por analisar resultados relativos à caracterização morfológica das fibras inorgânicas e, depois, avalia-se o impacto da morfologia das fibras nos resultados de *performance* das luvas, realizados no estudo preliminar. De seguida, faz-se uma comparação entre os diversos métodos de dispersão testados. A estabilidade das dispersões efetuadas e os resultados dos testes de corte realizados ao produto desenvolvido são discutidos e comparados entre si. Por fim, é feita uma proposta de implementação da tecnologia de dispersão mais promissora no processo de fabrico de luvas técnicas com revestimento polimérico incorporando fibras inorgânicas.

No capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões obtidas neste projeto, bem como algumas perspetivas futuras e trabalhos que poderão ser realizados neste âmbito.



## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Luvas de proteção individual

Garantir a segurança de todos os trabalhadores, em todos os sectores profissionais, é o principal objetivo da Ansell. As lesões nas mãos e nos braços constituem um dos acidentes mais frequentes em diversas profissões, pois são as partes do corpo mais vulneráveis, uma vez que as utilizamos para manusear equipamentos ou para transportar objetos. Muitos trabalhos exigem destreza manual e sensibilidade tátil e, por isso, proteger as mãos é imprescindível.

Segundo Mao (2014), os principais requisitos num equipamento de proteção, nomeadamente, numa luva, incluem a proteção, o conforto, a mobilidade e a durabilidade. As grandes questões que se levantam, aquando do seu desenvolvimento, centram-se em fornecer proteção e conforto em simultâneo, sendo este um dos principais desafios.

Em relação à proteção, a luva pode possuir propriedades de impermeabilidade, proteção contra o calor e o frio, cortes e perfurações, choques elétricos, entre outras. Em casos especiais, as luvas podem ter ainda propriedades que permitam proteger o produto, ou seja, a luva tem de ser resistente e não se degradar quando entra em contacto com estes, protegendo-os de possíveis contaminações. Assim, a *performance* da luva depende das matérias-primas que constituem o têxtil, nomeadamente o tipo de fio e a sua estrutura física e química, dos compostos presentes no revestimento, do processo de fabrico que é utilizado e do seu *design* (Mao, 2014). Deste modo, estes são fatores cruciais para que seja desenvolvido um produto com todas as propriedades e características desejadas.

O uso e a escolha adequada da luva de proteção individual podem evitar muitos acidentes. Como tal, existem guias e técnicos de segurança no trabalho que orientam e auxiliam na seleção da melhor luva de proteção, de acordo com o risco a que os trabalhadores estão expostos. Na Tabela II.1 do Anexo II, encontram-se, em detalhe, os diferentes tipos de proteção conferidos pelas luvas de proteção, as suas características e as normas aplicáveis.

#### 2.1.1. Aplicações e diferentes categorias de proteção de luvas

Nos dias que correm, produz-se uma variedade gigantesca de luvas industriais, uma vez que muitos dos artigos são desenvolvidos especificamente para um determinado trabalho de modo a satisfazerem as necessidades dos clientes. Por isso, a Ansell produz luvas para as indústrias automóvel, de transportes, metalúrgica, vidraceira, de máquinas e equipamentos,

química, edificação e construção, alimentar, farmacêutica, eletrônica, reciclagem e de limpezas gerais (Ansell, 2017). Assim, as luvas de proteção individual inserem-se em três categorias (Ansell, 2017):

- **Proteção mecânica (com costura (*seams*) ou sem costura (*seamless*)) (Figura 2.1 a e b):** protegem as mãos contra agentes físicos como o corte e perfurações, abrasão, frio e calor, radiações, entre outros;
- **Proteção contra produtos químicos e líquidos (suportadas ou não suportadas) (Figura 2.1 c e d):** permitem proteger as mãos dos possíveis ferimentos que os produtos químicos podem induzir quando entram em contacto com a pele, protegendo-as de queimaduras, irritações e alergias. As luvas suportadas possuem um forro (*liner*) que suporta o revestimento polimérico e aumenta a proteção e o conforto. As não suportadas não possuem um revestimento interno e os moldes são diretamente mergulhados na emulsão polimérica;
- **Proteção de produtos (Figura 2.1 e):** têm propriedades especiais para que não sofram alterações quando entram em contacto com outros produtos ou condições que possam interferir com as propriedades da luva de proteção, ou seja, as luvas não podem contaminar os produtos (p.ex., na indústria farmacêutica, para evitar a contaminação do produto final).



**Figura 2.1** – a) Luva de proteção *seams*; b) Luva de proteção *seamless*; c) e d) Luva de proteção contra produtos químicos e líquidos suportadas e não suportadas, respetivamente; e) Luva de proteção com propriedades especiais.

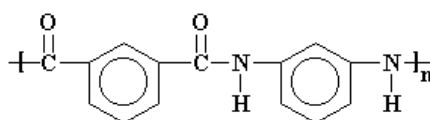
Dentro das categorias de proteção existem vários tipos de luvas dependendo da aplicação a que se destinam, sendo a *performance* de cada uma delas dependente dos materiais utilizados no processo de fabrico e da tecnologia adotada. A presente dissertação foi

desenvolvida com o objetivo de melhorar e reforçar as luvas de proteção mecânica, nomeadamente a proteção contra o corte, por isso será dada mais ênfase a este tipo de luvas.

### 2.1.2. Breve história de desenvolvimento de luvas resistentes ao corte

Atribuir propriedades de resistência ao corte às luvas é um desafio que tem permanecido ao longo dos anos. Uma das primeiras luvas deste tipo utilizava uma variedade de elementos metálicos, nomeadamente aço inoxidável (Lowe, 1929). Desta forma, os fios de metal eram de tal maneira juntos que proporcionavam proteção contra os cortes. Segundo Byrnes (1975), as luvas constituídas por metais apresentavam problemas, uma vez que as ligações metálicas poderiam ser fragilizadas e quebradas devido ao desgaste. Sendo assim, os fios metálicos poderiam cair sobre o produto em processamento e este poderia ser contaminado. Para evitar estes problemas, Byrnes (1975), desenvolveu luvas de proteção para o processamento de carnes a partir de fibras de aramida, produzida pela *DuPont Company* e vendida sob a marca *Kevlar*<sup>®</sup>.

As fibras de *Kevlar*<sup>®</sup> pertencem à classe de fibras sintéticas orgânicas da família das poliamidas aromáticas (Figura 2.2) e a sua composição química confere propriedades de elevada *performance* mecânica, por possuírem elevada resistência à tração (112 MPa<sup>2</sup>), elevada força de rutura (264 N<sup>2</sup>), elevado alongamento até à rutura (2,4%<sup>2</sup>), elevada tenacidade de rutura (3 MPa<sup>2</sup>) e resistência térmica (DuPont, 2017).



**Figura 2.2** - Estrutura química do *Kevlar*<sup>®</sup>.

Atualmente, estes fios reforçam mecanicamente muitas luvas de proteção e aumentam a sua durabilidade, protegendo as mãos de cortes com lâminas ou facas (Ansell, 2017). Uma desvantagem destas luvas é a possível fadiga do fio, devido à presença dos grupos amida, que resulta na diminuição do nível de proteção da luva, podendo levar a lesões do utilizador.

Outro tipo de fibras sintéticas que desperta um enorme interesse na produção de luvas resistentes ao corte, por parte da Ansell, são as fibras sintéticas de Dyneema<sup>®</sup>, produzidas a

<sup>2</sup> Propriedades mecânicas dos fios de *Kevlar*<sup>®</sup> 49 - (DuPont, 2017).

partir de polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE). O facto de o UHMWPE possuir um elevado peso molecular e uma elevada orientação das cadeias que o constituem, proporciona ao material boas propriedades mecânicas, assim como elevada tenacidade, uma elevada resistência à tração (3090 MPa), elevado módulo de Young (172000 MPa) e resistência à abrasão (Dyneema®, 2017). Por outro lado, estas fibras possuem uma baixa densidade (0,97 g/cm<sup>3</sup>), o que possibilita a produção de um material com um peso reduzido, mas com elevada resistência mecânica. Em comparação com as fibras de aramida, as fibras de *Dyneema*® são cerca de 40% mais leves e garantem uma resistência ao corte duas vezes superior (Dyneema®, 2017).

Recentemente, Oakley *et al.* (2000) desenvolveram luvas cirúrgicas poliméricas com propriedades de resistência ao corte melhoradas, tendo estas sido revestidas por um polímero elastomérico de poli(cloreto de vinilo) (PVC) contendo um enchimento rígido de alumina. O desempenho de resistência ao corte do produto foi melhorado significativamente com esta estratégia.

## 2.2. Revestimentos poliméricos

A procura por materiais mais resistentes, com maior durabilidade e com preços mais baixos tem vindo a crescer e, deste modo, os polímeros estão em constante competição com os materiais tradicionais em quase todos os setores industriais, uma vez que estes oferecem melhores propriedades mecânicas, físicas e químicas aos produtos. Além disso, o elevado número de combinações que estes permitem conduz a uma enorme variedade de estruturas de substratos têxteis e novas aplicações inovadoras.

Os revestimentos poliméricos são aplicados em tintas, revestimentos com nanopartículas (p.ex. em superfícies *self-cleaning* e auto esterilizantes), revestimentos de lentes de contacto, sistemas aeroespaciais, aplicações eletrónicas, células de combustível e em luvas de proteção individual (Akovali, 2012).

Na Ansell Portugal, as luvas não suportadas e as emulsões poliméricas que são incorporadas na luva têxtil, doravante designada de *liner*, são obtidas a partir de materiais poliméricos, nomeadamente borrachas e/ou plásticos. É necessário um processo de vulcanização para que seja obtido o revestimento polimérico, aplicado no substrato (*liner*). No subcapítulo 2.2.1 será explicado, com maior detalhe, este processo.



As emulsões poliméricas são, normalmente, constituídas por um polímero/elastômero (agente formador do filme), aditivos (surfactantes, espessantes, agentes de cura e estabilizantes), solventes e pigmentos (Goldschmidt e Streitberger, 2007), para que sejam alcançadas as formulações ótimas que vão de encontro às especificações de cada um dos produtos.

Na maioria das formulações, o agente formador do filme é um polímero sintético ou natural, uma vez que estes têm uma enorme capacidade de aderirem ao substrato (*liner*) e têm a particularidade de serem constituídos por macromoléculas que formam filmes flexíveis. A sua estrutura química permite também obter resistência mecânica moderada através das ligações cruzadas que se formam entre as cadeias moleculares (*cross-linking*) (Goldschmidt e Streitberger, 2007).

Os pigmentos conferem cor, brilho e opacidade aos revestimentos, mas não devem interferir nas propriedades dos restantes componentes.

Os aditivos, nomeadamente os surfactantes e os espessantes facilitam a dispersão dos pigmentos, melhoram a fluidez da emulsão e permitem que sejam melhoradas algumas propriedades do revestimento, assim como a sua rugosidade e suavidade, e a espessura. Os agentes de cura ajudam no processo de vulcanização e reduzem a degradação prematura do material. Os estabilizantes protegem o polímero, preservando as suas propriedades durante o processo (Goldschmidt e Streitberger, 2007).

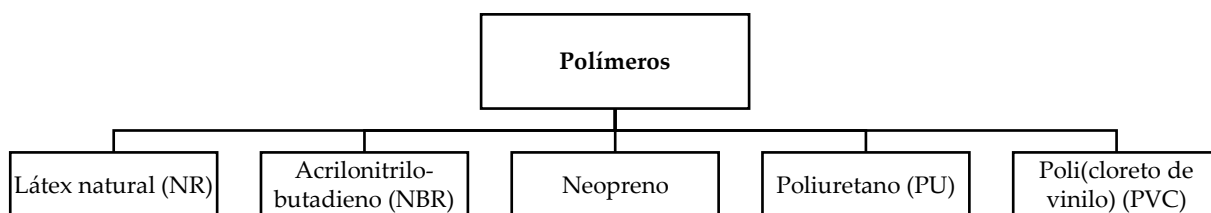
### 2.2.1. Tipos de elastómeros/polímeros utilizados nas emulsões poliméricas

As formulações das emulsões poliméricas, utilizadas no processo de fabrico dos revestimentos poliméricos das luvas, são constituídas maioritariamente por um elastômero, que é geralmente uma borracha natural ou sintética proveniente do látex. A borracha natural é um suco leitoso segregado por plantas (p.ex. seringueira e mangabeira) que, após processamento químico, origina uma emulsão estável de micropartículas poliméricas num meio aquoso.

As borrachas são materiais poliméricos caracterizados pela sua capacidade de deformação reversível (deformação elástica) quando sujeitos a forças de deformação externas, e a extensão da deformação depende da estrutura e do peso molecular da borracha deformada. Esta característica provém da capacidade que as macromoléculas da borracha têm para formar um estado mais organizado, sob forças de deformação, sem quebrarem as ligações químicas

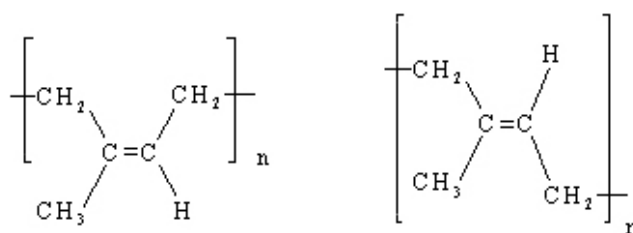
da cadeia polimérica (Mark *et al.*, 2013). No entanto, as borrachas só adquirem propriedades otimizadas após serem vulcanizadas, numa determinada gama de temperatura que varia com o tipo de borracha.

A Figura 2.3 sumaria os diferentes tipos de polímeros utilizados nas emulsões poliméricas da Ansell Portugal. Estas podem ser incorporadas em luvas *seams* e *seamless*, e também são utilizadas para a produção de luvas de proteção química suportadas e não suportadas.



**Figura 2.3** – Tipos de polímeros mais utilizados nas emulsões poliméricas incorporadas nos *liners* da Ansell.

A borracha de látex natural (NR), resultante da polimerização do látex natural, é constituída por unidades de isopreno ( $C_5H_8$ ) que formam dois isómeros (*cis* e *trans*), representados na Figura 2.4. Por cada unidade monomérica existe uma ligação dupla  $C=C$  à qual podem ser adicionados outros átomos durante a vulcanização (ver secção 2.2.2). Este elastómero tem a particularidade de ser um ótimo isolante com uma elasticidade elevada, ao mesmo tempo que proporciona conforto e um bom ajuste às mãos do utilizador.



**Figura 2.4** – Isómeros *cis* e *trans* da borracha natural, respetivamente.

Cerca de 90% das emulsões poliméricas incorporadas nas luvas da Ansell Portugal são constituídos por borracha de acrilonitrilo-butadieno (NBR). Esta é um tipo de látex sintético constituído por um copolímero de butadieno e acrilonitrilo (Figura 2.5) e produzido por polimerização em emulsão.

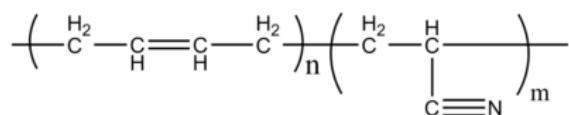


Figura 2.5 - Estrutura química da NBR.

A NBR, para além de ser barata, possui excelentes propriedades de impermeabilidade a muitos solventes orgânicos, incluindo óleos, gorduras e hidrocarbonetos alifáticos, e esta propriedade aumenta com o aumento do teor de acrilonitrilo (Simpson, 2002). Esta borracha possui também boas propriedades mecânicas, nomeadamente resistência à abrasão e ao furo, e de resistência química, assim como confere uma boa sensibilidade e destreza durante a utilização.

A borracha de acrilonitrilo-butadieno pode ser aplicada na forma líquida ou em espuma. A vantagem de ser aplicada uma espuma de NBR é o facto de a luva resultante ser respirável, uma vez que possui maior porosidade e também se torna mais flexível e macia.

Dependendo dos aditivos utilizados na formulação e das condições de operação do processo de vulcanização, é possível produzir revestimentos elastoméricos com as propriedades físicas e mecânicas desejadas. Por exemplo, utilizando fibras de reforço como aditivos, são significativamente melhoradas algumas das propriedades da NBR, nomeadamente a resistência à abrasão e resistência térmica (Crawford, 1985).

O elastómero sintético de neopreno, também designado por poli(cloropreno) (Figura 2.6), é um polímero do cloropreno e é produzido a partir do butadieno. Os vulcanizados obtidos a partir desta borracha possuem boas propriedades de resistência ao ozono, resistência química a ácidos/bases e a óleos parafínicos, no entanto são pouco resistentes a hidrocarbonetos aromáticos e clorados (Nagdi, 1987). Possuem ainda boas propriedades de elasticidade, mas o neopreno é mais denso do que a NBR e o seu preço é mais elevado.

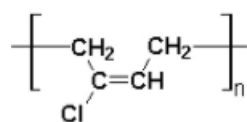


Figura 2.6 – Estrutura química do poli(cloropreno).

O poliuretano (PU) e o poli(cloroeto de vinilo) (PVC), são usados em revestimentos poliméricos de luvas para melhorar propriedades de resistência mecânica, incluindo resistência à abrasão, corte e furo, assim como melhorar o *grip* (atrito da superfície da luva).

A Tabela 2.1 sumaria os pontos fortes e fracos dos polímeros referidos relativamente a diferentes propriedades mecânicas.

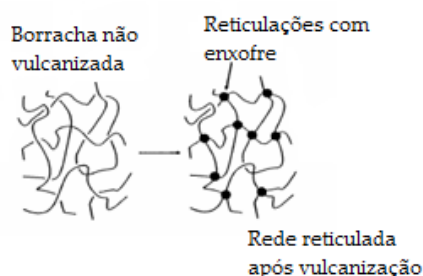
**Tabela 2.1** – Pontos fortes e fracos dos polímeros em diferentes propriedades mecânicas.

	Abrasão	Corte	Furo	Rasgo
<b>NBR</b>	+	+	+	-
<b>NRL</b>	+	NA	-	-
<b>Neopreno</b>	+	NA	NA	NA
<b>PU</b>	+	NA	NA	NA
<b>PVC</b>	+	-	-	-

NA – não avaliado.

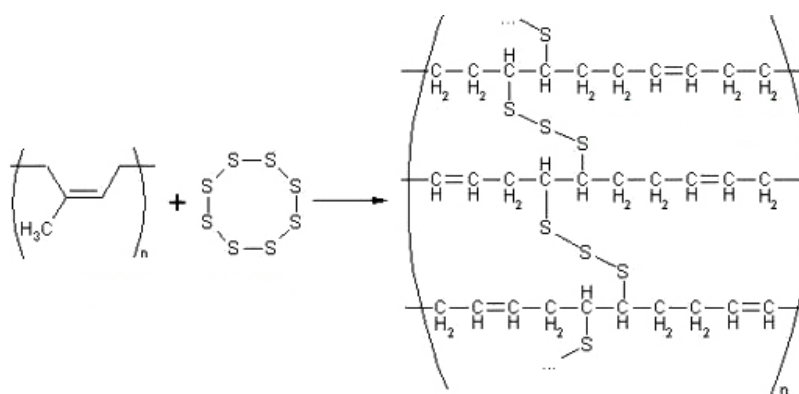
### 2.2.2. Processo de vulcanização de borrachas

O processo de reticulação da borracha é designado por vulcanização e este termo é aplicado na generalidade a elastómeros. Neste processo ocorre a criação de ligações químicas cruzadas entre as macromoléculas da borracha (Figura 2.7), promovidas por um agente de vulcanização (p.ex. enxofre, peróxidos, óxidos metálicos, resinas, entre outros) (Mark *et al.*, 2005).



**Figura 2.7** – Reticulação de uma borracha (Adaptado de Coran, 1994).

Quando a mistura da borracha natural com agente de reticulação por exemplo, enxofre é aquecida, o enxofre promove uma adição à ligação dupla C=C e são estabelecidas pontes de átomos de enxofre entre as cadeias moleculares, formando-se uma rede tridimensional com ligações cruzadas (Figura 2.8).



**Figura 2.8** – Reação química entre o poli(isopreno) e o enxofre durante o processo de vulcanização.

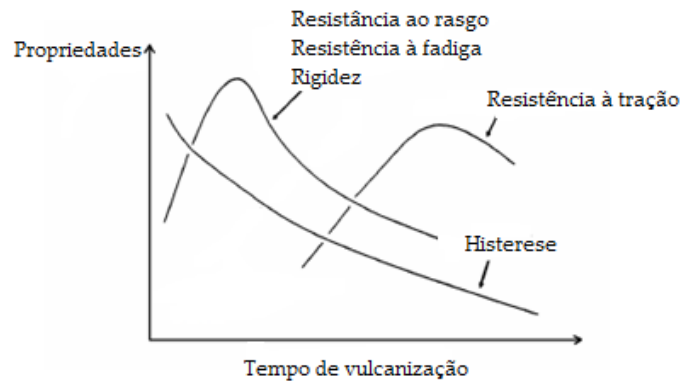
Antes da adição do enxofre, as moléculas da borracha deslocam-se livremente. Quando é aplicada uma força, a borracha será deformada e permanecerá dessa forma (comportamento plástico). Assim, as borrachas não vulcanizadas são pouco resistentes e pouco elásticas. Após a borracha ter sido vulcanizada, as cadeias moleculares não possuem a mesma liberdade para se movimentarem, uma vez que as ligações estabelecidas pelos átomos de enxofre restringem esses movimentos. Deste modo, se as cadeias moleculares sofrem deformação e é depois removida a carga, as cadeias voltam à sua posição original (comportamento elástico). Logo, a vulcanização aumenta a elasticidade e, por isso, diminui a plasticidade destes materiais. No entanto, se existirem muitas ligações cruzadas, a borracha torna-se rígida e o comportamento plástico torna-se dominante (Morrison e Porter, 1984).

A gama de temperaturas e o tempo necessário no processo de vulcanização dependem do tipo de elastômero utilizado na formulação e estas variáveis têm um enorme impacto nas propriedades finais do material, uma vez que o número de reticulações aumenta com a extensão do tempo de vulcanização (Coran, 1994).

A velocidade com que ocorre o processo de vulcanização é diretamente proporcional à quantidade de energia aplicada, assim a temperatura de vulcanização permite acelerar este processo. No entanto, se forem utilizadas temperaturas muito elevadas (acima de 210 °C), a superfície do material pode degradar antes de ocorrer a reticulação das moléculas. Por outro lado, se a temperatura for demasiado baixa pode não ocorrer a vulcanização completa que se pretende e isso compromete as propriedades finais do material (Morrison e Porter, 1984).

Os aceleradores de cura ou agentes de reticulação usados nas formulações ajudam também a controlar a velocidade de vulcanização e, conseqüentemente, as propriedades do produto final (Walker, 2017).

A Figura 2.9 representa a evolução de algumas propriedades das borrachas em função do tempo de vulcanização.



**Figura 2.9** - Evolução das propriedades das borrachas em função da extensão da vulcanização (Adaptado de Coran, 1994).

As resistências ao rasgo, à fadiga e a rigidez da borracha aumentam com a formação de pequenas reticulações, no entanto, se a vulcanização se prolongar, estas propriedades tendem a diminuir (Coran, 1994). É importante referir, que estas propriedades mecânicas podem ser alteradas se existirem defeitos no material, nomeadamente, se houve uma má dispersão na preparação da formulação ou uma sobre-vulcanização localizada. Desta forma, nesses pontos gera-se uma concentração de tensão elevada o que pode desencadear falhas no material. A resistência à tração do material também aumenta, após um determinado tempo de vulcanização, no entanto, com o excesso de reticulação, o seu comportamento torna-se plástico (Coran, 1994).

A histerese constitui a capacidade que um sistema tem de preservar uma deformação desencadeada por um determinado estímulo. No caso das borrachas, a histerese diminui com o aumento do tempo de vulcanização, uma vez que com o aumento do número de reticulações as borrachas perdem a capacidade de preservar as deformações ocorridas durante o processo, ou seja, a borracha adquire um comportamento elástico e perde a plasticidade e, por isso, os valores da histerese são baixos. Isto acontece, uma vez que as pontes de enxofre formadas entre as cadeias são flexíveis e, por isso, o material de borracha fica mais resistente (Mark *et al.*, 2005).

É importante notar que as propriedades apresentadas na Figura 2.9 podem variar, dependendo do tipo de reticulação desenvolvida na borracha (Coran, 1994).

Embora algumas propriedades de resistência mecânica das borrachas vulcanizadas possam diminuir com o decorrer do tempo, existem algumas que permanecem inalteradas, como por exemplo a impermeabilidade a óleos e gorduras, a elevada resistência à abrasão (aumenta com o aumento do número de reticulações, uma vez que a estrutura tridimensional formada fica mais forte) e, conseqüentemente, o tempo de vida útil do produto aumenta.

### **2.3. Fibras**

A incorporação de fibras em materiais têm sido uma tecnologia amplamente utilizada. Estes filamentos têm a particularidade de poderem conferir um elevado desempenho mecânico ao material final. As fibras são geralmente uma matéria-prima barata e, por conseguinte, são produzidos produtos mais económicos, com propriedades estruturais muito superiores (Mallick, 2007).

#### **2.3.1. Tipos de fibras**

As fibras utilizadas no reforço de materiais podem ser de origem natural ou sintética. As fibras naturais, tais como algodão, lã, seda, sisal, linho, entre outras, são extraídas da natureza e podem ser de origem animal, vegetal ou mineral. Já as fibras sintéticas são sintetizadas pelo homem e provêm, geralmente, de derivados do petróleo, com os quais se sintetiza o polímero que forma a fibra (Diefendorf *et al.*, 1992). As mais comuns na indústria são o poliéster, as fibras acrílicas, o polipropileno, o poliuretano e as poliamidas (p. ex. *Kevlar*®).

Por outro lado, as fibras naturais e sintéticas podem ser agrupadas em fibras inorgânicas e orgânicas, consoante a natureza dos compostos químicos presentes na constituição química da fibra. Assim, os principais elementos da maioria das fibras orgânicas são, por exemplo, carbono, hidrogénio, enxofre, nitrogénio e halogénios. Por outro lado, as fibras inorgânicas são constituídas, geralmente, por compostos químicos inorgânicos contendo elementos como o silício, alumínio, o carbono e o boro, que após tratamento térmico originam as fibras (Fibrenamics, 2017).

No caso das fibras que contêm apenas o elemento carbono é discutível se estas são inorgânicas ou orgânicas, uma vez que o carbono é o principal constituinte dos compostos orgânicos. No entanto, as fibras de carbono são diferentes das fibras de polímeros orgânicos e

possuem características mais próximas das fibras inorgânicas, por isso é pertinente incluir este tipo de fibras na classe das fibras inorgânicas (Claub e Fitzer, 2011).

Tendo em conta que existem inúmeros tipos de fibras e visto que a presente dissertação tem como objetivo a incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos de luvas, serão detalhadas a seguir apenas as propriedades deste tipo de fibras.

### 2.3.2. Propriedades das fibras inorgânicas

As fibras inorgânicas muitas vezes são denominadas por fibras de alta *performance* ou super-fibras, uma vez que apresentam propriedades que as distinguem das fibras orgânicas. Assim, são comumente utilizadas para fins de engenharia devido às suas excelentes propriedades de resistência térmica, mecânica e inércia química. São também facilmente combinadas com outros materiais, formando compósitos e melhorando drasticamente as propriedades do material da matriz (Claub e Fitzer, 2011). Exemplos de fibras inorgânicas são as fibras de vidro (produzidas a partir de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), através da adição de óxido de cálcio, boro, sódio e alumínio), fibras de carbono (obtidas a partir da poli(acrilonitrilo) (PAN)), fibras metálicas (p.ex. aço inoxidável), fibras de cerâmicos técnicos (p.ex.  $\text{SiO}_2$ , alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), compostos de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , carboneto de silício ( $\text{SiC}$ )) e fibras minerais (p.ex. silicatos vários incluindo o silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) e aluminossilicatos).

Para caracterizar o tipo de fibras inorgânicas é necessário recolher informação sobre a sua composição química e a sua microestrutura, isto é, se apresentam uma estrutura monocristalina, policristalina ou amorfa. Quando as fibras apresentam redes com uma elevada organização atômica possuem zonas cristalinas. Nestas zonas, os compostos constituintes da fibra exibem um empacotamento/alinhamento perfeito com padrão de repetição em longo alcance. Desta forma, fibras com partes cristalinas conferem resistência à tração, baixo alongamento, resistência térmica e elevada resistência a compostos químicos. Por outro lado, as fibras de natureza amorfa, com um grau significativo de desordem estrutural, apresentam características de maior flexibilidade e suavidade, aumentando o conforto do utilizador do produto onde se inserem (Claub e Fitzer, 2011). Na Tabela 2.2 encontram-se algumas das propriedades físicas e mecânicas das fibras inorgânicas mais comuns.



Tabela 2.2 – Propriedades físicas e mecânicas de algumas fibras inorgânicas mais comuns.

Tipo de fibra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade/Young (GPa)	Referências bibliográficas
Vidro	2,50-2,62	3500-4700	74-85	Claub e Fitzer (2011)
Carbono	1,76-2,10	2000-7000	240-700	Claub e Fitzer (2011)
Cerâmicas (SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,55-3,10	2600-3300	220-420	Claub e Fitzer (2011)
Metálicas (aço)	7.87	1619	196	Mallick (2007)
Minerais (CaSiO <sub>3</sub> )	2,10	2700-4100	303-530	Nycominerals (2017)

A composição química, dureza e o *aspect ratio* da fibra são propriedades importantes, que estão diretamente relacionadas com o seu desempenho mecânico.

### 2.3.3. Incorporação de fibras inorgânicas na emulsão polimérica e seu impacto na resistência ao corte de luvas técnicas

A temática de reforço mecânico de materiais tem sido continuamente investigada e tem como objetivo colmatar fragilidades inerentes aos materiais existentes. Procura-se assim disponibilizar para o mercado materiais/produtos mais resistentes, com as características apropriadas à aplicação, aumentando o desempenho dos mesmos (Masuelli, 2013).

As fibras inorgânicas têm sido incorporadas numa variedade de substratos poliméricos (borrachas e plásticos), cerâmicos e metálicos, e os materiais resultantes designam-se por compósitos. Estes são constituídos por uma fase contínua (matriz) e por uma fase dispersa (material de reforço) e possuem propriedades mecânicas melhoradas, tirando partido das melhores propriedades dos seus constituintes (Callister, 2002). Do mesmo modo, as fibras inorgânicas dispersas na emulsão polimérica do revestimento das luvas permitirão obter um desempenho mecânico melhorado deste revestimento. Assim, as fibras constituem uma excelente opção para reforço de materiais.

A tecnologia de incorporação de fibras em polímeros tem despertado interesse em várias áreas da engenharia (p.ex. na indústria automóvel, construção civil, indústria aeroespacial/aeronáutica, entre outras). Estes compósitos representados pela sigla FRP (*Fiber Reinforced Polymer*) exibem excelentes propriedades de resistência mecânica, nomeadamente

de resistência à tração e à fadiga, baixo peso específico, inércia química e permitem um bom isolamento térmico e acústico (Bakis *et al.*, 2002).

Nestes compósitos, a interação química entre a matriz contínua e a fase dispersa afetam as propriedades de elasticidade e resistência mecânica (por exemplo, ao corte, abrasão, furo e rasgo), entre outras (Wallenberger *et al.*, 2000).

Atualmente, os *liners* das luvas de proteção mecânica da Ansell, nomeadamente as luvas de proteção contra o corte, são fabricados a partir de fios de fibras de Kevlar®, Dyneema® e vidro. Este tipo de luvas pode conter um revestimento polimérico ou ser apenas uma luva constituída pelo *liner*. Por outro lado, já existe também a tecnologia de incorporação de fibras inorgânicas nos revestimentos, a qual a Ansell designa por tecnologia ROCKCOAT. No mercado já existe um artigo (Hycron® 27-905) desenvolvido e fabricado pela Ansell que incorpora esta tecnologia, sendo que este é constituído por um *liner jersey* (50% algodão e 50% poliéster) revestido com a suspensão polimérica que contém as fibras. Neste âmbito, há, no entanto, ainda uma larga margem de otimização, nomeadamente no que se refere ao grau de dispersão das fibras na emulsão.

De forma a avaliar o efeito da incorporação de fibras nas propriedades mecânicas da luva, é necessário proceder a testes mecânicos às mesmas. Neste âmbito, para garantir que todos os produtos da Ansell cumprem os requisitos e, para que possam ser comercializados, necessitam obrigatoriamente de ser certificados segundo Normas Europeias e Americanas, visto que a empresa é uma multinacional. Desta forma, as luvas de proteção industrial seguem a Norma Europeia EN388:2016 – “Luvas de Proteção contra Riscos Mecânicos” (Anexo III) e a Norma Americana ANSI ISEA 105-2016 – *American National Standard for Hand Protection* (Anexo IV), sendo que ambas avaliam a *performance* do produto quando o material está sujeito a abrasão, corte, rasgo e furo.

No caso particular deste projeto, o desempenho estudado é a resistência ao corte, uma vez que se pretende avaliar a *performance* do revestimento polimérico obtido após a adição das fibras inorgânicas. Como tal, os testes de resistência ao corte seguem as normas EN ISO 13997:1999 e ASTM F1790-97 - *Standard Test Method for Measuring Cut Resistance of Materials Used in Protective Clothing*, que se encontram referenciadas na Norma Europeia e na Americana referidas acima, respetivamente. Na Tabela 2.3 apresentam-se alguns resultados preliminares, segundo essas normas, de luvas de proteção mecânica produzidas pela Ansell.

**Tabela 2.3** – Comparação de resultados de testes de resistência ao corte de luvas de proteção mecânica da Ansell, segundo a norma ASTM F1790-97 e Europeia EN ISO 13997:1999.

<i>Liners</i> e luvas de proteção	% em massa de fibras no revestimento	Testes de resistência ao corte	
		Nível de corte (ASTM F1790-97)	Nível de corte (EN ISO 13997:1999)
<i>Liner Jersey</i> <sup>1</sup>	0	1	A
FB070 <sup>2</sup>	0	1	A
<i>Hycron</i> ® 27-905 <sup>3</sup>	6	3	C
Luva com combinação de fibras de <i>Kevlar</i> ®, <i>Dyneema</i> ® e vidro <sup>4</sup>	0	5	E

<sup>1</sup> *Liner* 50% algodão e 50% poliéster cortado e costurado.

<sup>2</sup> Artigo *seams* com *liner jersey* com revestimento polimérico sem fibras.

<sup>3</sup> Artigo com *liner jersey* com revestimento polimérico incorporando fibras.

<sup>4</sup> Artigo *seamless* com *liner* produzido a partir de combinação de fibras.

Tendo em conta os resultados da Tabela 2.3 pode constatar-se que as luvas com revestimentos poliméricos sem fibras (FB070) não oferecem resistência significativa ao corte, sendo que a introdução de fibras no processo, melhora apreciavelmente este desempenho mecânico, passando de um nível de corte 1 para 3, segundo a norma ANSI F1790-97 (Anexo IV), e de um nível A para C, segundo a norma EN ISO 13997:1999 (Anexo III).

As luvas produzidas a partir de fibras de *Kevlar*®, *Dyneema*® e vidro permitem obter melhores resultados, uma vez que são feitas combinações destas fibras para que seja atingida a *performance* desejada num determinado artigo. Desta forma, dependendo da quantidade de cada tipo de fibras utilizada, é possível atingir a resistência ao corte pretendida. No entanto os custos de processo são muito superiores, pois incluem tricotagem e os fios são caros, quando comparados com os custos de produção dos revestimentos poliméricos, que incluem apenas o processo de *dipping* e vulcanização, e matérias-primas de baixo custo (látex e fibras). Assim, um artigo que contenha um revestimento incorporando fibras custa cerca de 1 €/par<sup>3</sup>, enquanto que o preço de um *liner* produzido a partir de combinações de diferentes fibras ronda os 4 €/par<sup>3</sup>.

A tecnologia *ROCKCOAT* é, portanto, uma mais valia para o processo de produção de luvas de proteção mecânica, podendo ser desenvolvida uma luva muito mais económica com óptima *performance*.

<sup>3</sup> Informação cedida pela Ansell.

## 2.4. Reologia das suspensões poliméricas incorporadas nas luvas têxteis

Para uma melhor compreensão do comportamento das suspensões poliméricas é importante ter em consideração o seu comportamento reológico, avaliando propriedades como a viscosidade, rigidez, elasticidade e plasticidade (Gilleo, 2007). Neste caso, a viscosidade é considerada a propriedade chave para a compreensão do comportamento do fluido polimérico utilizado na produção do revestimento das luvas de proteção, e é um dos parâmetros controlados durante a preparação da emulsão polimérica.

Um fluido é uma substância que pode entrar em movimento e, quando se movimenta, exibe uma mudança contínua das posições relativas dos elementos de fluido que o constituem. Por mais viscoso que seja o fluido, este entra em escoamento sempre que seja submetido a uma força de corte (Massey, 2002). Uma das relações fundamentais no estudo da reologia de fluidos é a relação existente entre o gradiente de velocidades nas sucessivas camadas de fluido (velocidade de corte,  $\frac{du}{dy}$ ) e a tensão tangencial (tensão de corte,  $\tau$ ), quando um elemento de fluido é submetido a uma deformação provocada pelo movimento de uma placa adjacente à qual foi aplicada uma força tangencial  $F$ .

Quando os fluidos exibem proporcionalidade direta entre a tensão de corte e o gradiente de velocidade, denominam-se por fluidos Newtonianos, sendo a relação entre estes linear com declive  $\mu$  e ordenada na origem nula (Equação 2.1) – Lei de Newton da Viscosidade.

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (2.1)$$

A contante de proporcionalidade,  $\mu$ , representa a viscosidade dinâmica de um fluido, que depende, essencialmente, da temperatura e da pressão (Oliveira e Lopes, 2010).

Os fluidos não-Newtonianos podem ser independentes ou dependentes do tempo e, por isso, têm comportamentos diferentes para cada uma destas categorias. Na Figura 2.10 apresenta-se um esquema com os diferentes comportamentos dos fluidos não-Newtonianos. Estes fluidos são aqueles cujo seu reograma (Figura 2.11) é não linear, ou seja, a sua viscosidade não é constante a uma determinada pressão e temperatura, mas depende das condições do fluxo.

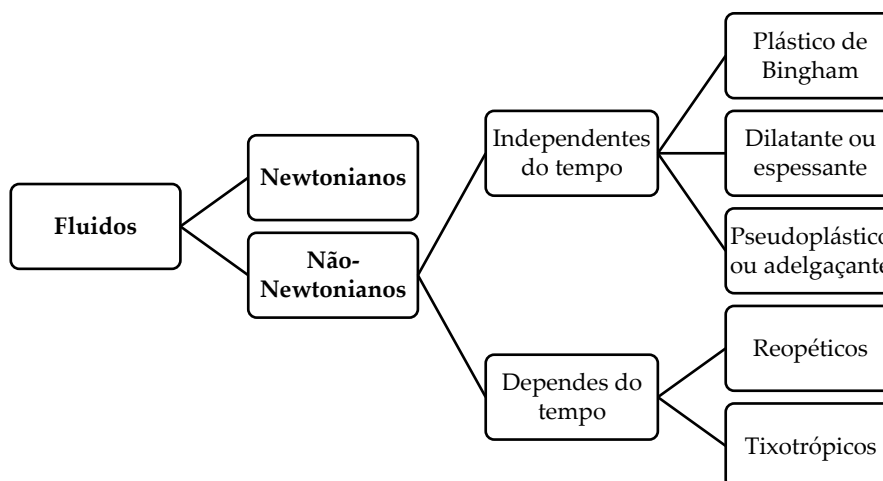


Figura 2.10 - Diferentes categorias de fluidos não-Newtonianos.

Os fluidos não-Newtonianos independentes do tempo são aqueles que, a uma determinada pressão e temperatura, apresentam uma relação bem definida entre a tensão de corte e o gradiente de velocidade, e podem ser classificados nas três categorias que se descrevem a partir das Equações 2.2 e 2.3 (Wilkinson, 1960).

- Plástico de *Bingham* (plástico ideal):

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \frac{du}{dy} \quad (2.2)$$

em que  $\tau_0$  corresponde ao esforço inicial que deve ser feito para que o fluido comece a fluir (tensão de cedência) e  $\mu_p$  é a viscosidade plástica ou coeficiente de rigidez.

- Dilatante/espessante e pseudoplástico/adelgaçante:

$$\tau = K \left( \frac{du}{dy} \right)^n \quad (2.3)$$

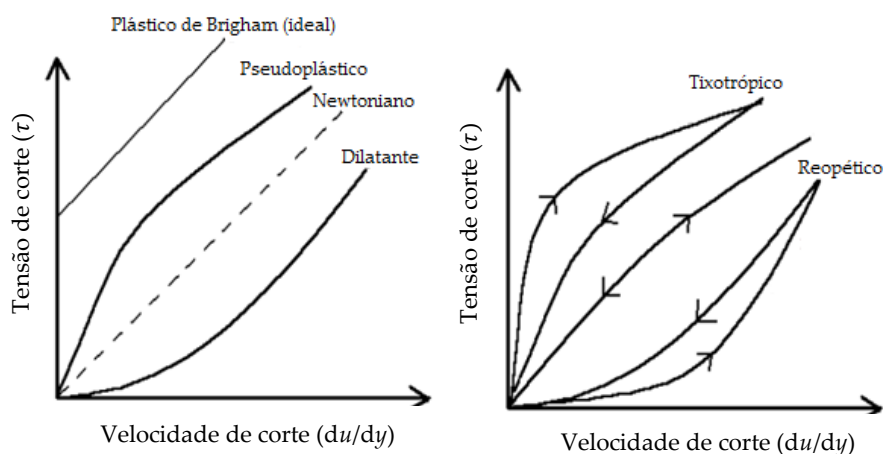
O parâmetro  $K$  indica a consistência do fluido e, quanto maior for  $K$ , maior é a viscosidade deste.  $n$  é uma medida de afastamento do fluido em relação ao comportamento Newtoniano, uma vez que para  $n=1$  a lei de potência se reduz à lei de Newton da viscosidade. Se  $n > 1$  trata-se de um fluido dilatante ou espessante. Por outro lado, se  $n < 1$  o fluido tem um comportamento pseudoplástico ou adelgaçante. Neste tipo de fluidos é comum definir uma viscosidade aparente,  $\mu_a$ , (não constante) que corresponde à razão entre a tensão de corte e a velocidade de corte, por analogia com os fluidos Newtonianos. Assim, a Equação 2.3 pode ser substituída pela Equação 2.4, em que  $\mu_a$  é dado pela Equação 2.5.

$$\tau = \left[ K \left( \frac{du}{dy} \right)^{n-1} \right] \frac{du}{dy} \quad (2.4)$$

$$\mu_a = K \left( \frac{du}{dy} \right)^{n-1} \quad (2.5)$$

A viscosidade aparente, para além de depender da pressão e temperatura, depende também da velocidade de corte, aumentando ou diminuindo com esta quando os fluidos são dilatantes ou pseudoplásticos, respetivamente.

Outra categoria de fluidos não-Newtonianos são os dependentes do tempo e, nesse caso, a relação entre o gradiente de velocidades e a tensão de corte não é bem definida, dependendo do tempo de duração da deformação. Deste modo, se a tensão de corte diminui ao longo do tempo, para uma determinada velocidade de corte, dá-se o nome de fluido tixotrópico. Por outro lado, se a tensão de corte aumenta no tempo, designa-se por fluido reopético. Se estes dois tipos de fluidos forem sujeitos a velocidades de corte crescentes e, posteriormente, decrescentes, apresentam ciclos de histerese no reograma, ao contrário dos fluidos em que a viscosidade não depende do tempo (Chhabra, 1999). Na Figura 2.11 estão representados os reogramas com os comportamentos dos diferentes tipos de fluidos, assim como os ciclos de histerese de fluidos tixotrópicos e reopéticos.



**Figura 2.11** - Reogramas dos comportamentos dos diferentes tipos de fluidos e ilustração dos ciclos de histerese de fluidos tixotrópicos e reopéticos (Adaptado de Wilkinson, 1960).

As fibras dispersas na fase contínua afetam o comportamento reológico da suspensão. O movimento de uma fibra é promovido pela presença de outras fibras existentes na suspensão e, à medida que a fração de sólidos aumenta no sistema, as interações entre elas são cada vez maiores. Deste modo, é de esperar que a viscosidade da suspensão polimérica contendo fibras adquira um comportamento de um fluido não-Newtoniano, uma vez que não apresenta uma relação linear com o aumento da fração de sólidos. Este aumento implica maiores interações e/ou agregação das fibras na suspensão e, conseqüentemente, ocorre a

formação de uma rede que induz um comportamento pseudoplástico da suspensão (Stickel e Powell, 2005).

## **2.5. Interação entre a componente polimérica e as fibras da suspensão**

A química e física de superfícies permite estudar a interação na interface de dois materiais e, por isso, é muito importante para compreender o comportamento de todos os constituintes da suspensão polimérica, nomeadamente a interação entre o polímero e as fibras incorporadas.

Os líquidos são compostos por moléculas, próximas umas das outras, que interatuam através de forças atrativas, designadas por forças intermoleculares. As moléculas de um líquido são puxadas em todas as direções por essas forças, no entanto, as moléculas situadas na superfície são atraídas para dentro do líquido e para os lados por outras moléculas vizinhas, mas não para fora. Estas atrações intermoleculares levam a superfície a comportar-se como um filme elástico, designando-se este fenómeno por tensão superficial ( $\gamma$ ). Este parâmetro corresponde à quantidade de energia necessária para aumentar a área dessa superfície em uma unidade. Assim, os líquidos com forças intermoleculares mais fortes são aqueles que possuem tensões superficiais elevadas (Chang, 2005).

### **2.5.1. Dispersão das suspensões de fibras**

As fibras inorgânicas, quando adicionadas a um meio líquido, têm uma enorme tendência em se aglomerarem devido às forças de atração interparticulares (forças de Van der Waals) e forças de atração electrostáticas. Cada fibra contém uma carga elétrica de natureza positiva ou negativa e são estas cargas que produzem as forças de repulsão electrostática entre fibras vizinhas. Se a carga for suficientemente elevada, estas mantêm-se dispersos na suspensão, reduzindo o choque livre entre as partículas e conseqüente aglomeração. A agregação de fibras depende do equilíbrio entre as forças repulsivas e as forças atrativas que ocorrem quando duas fibras se aproximam. Desta forma, a estabilização de suspensões implica retardar a tendência natural das superfícies em se aproximarem ou juntarem, espontaneamente, uma vez que os sistemas tendem a evoluir no sentido da minimização da área interfacial. Assim, o principal objetivo na estabilização das suspensões deste trabalho passa por maximizar as forças de repulsão entre as fibras na suspensão.

As forças de repulsão podem ser desenvolvidas através de tratamentos químicos, como é o caso da adição de surfactantes à formulação que impedem a aproximação das fibras e, por isso, promovem a estabilização da suspensão. Podem ser também realizados tratamentos de superfície às fibras com agentes de acoplamento, os quais permitem modificar quimicamente as superfícies destas, de modo a proporcionar uma melhor interação entre a fase dispersa (fibras) e a fase polimérica (látex NBR). Por outro lado, as fibras podem ser sujeitas a um tratamento mecânico onde a desagregação dos sólidos é promovida através de tensões de corte (p.ex. agitação mecânica, homogeneização e tecnologia de ultrassons).

**Tratamento químico da suspensão: Surfactantes/tensioativos.** Os surfactantes são materiais caracterizados pela sua capacidade de alterar as propriedades da superfície de um líquido. Permitem, assim, diminuir a energia necessária para alteração da interface, o que leva a uma diminuição da tensão superficial (Karsa, 1999). Estes compostos podem, deste modo, ajudar a promover a dispersão de fibras, uma vez que impedem a agregação das mesmas.

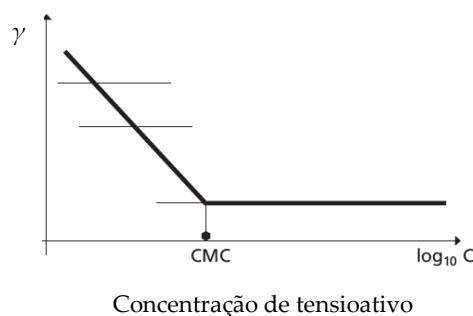
As moléculas de tensioativo possuem uma estrutura característica, pois são constituídas por moléculas anfifílicas compostas por uma secção polar (liofílica) e outra apolar (liofóbica). Os tensioativos podem ser classificados em iónicos (aniónicos e catiónicos), não iónicos ou anfotéricos consoante a sua carga ou distribuição de cargas (Goldschmidt e Sttreitberger, 2007).

Para a escolha correta do tensioativo a utilizar numa formulação, é importante ter em consideração o valor do Balanço Lipofílico-Hidrofílico (HLB). Este valor representa a proporção entre os grupos polares do tensioativo em relação à sua massa molecular multiplicada por 20 (Equação 2.6), sendo que este valor se situa entre 0 e 20, dependendo do rácio entre os grupos polares e apolares. Assim, tensioativos com valores de HLB muito baixos são compatíveis com óleos e, quanto maior for este valor mais solúveis serão em água (Goldschmidt e Sttreitberger, 2007).

$$\text{HLB} = \frac{\text{Massa de grupos polares do tensioativo}}{\text{Massa molecular do tensioativo}} \times 20 \quad (2.6)$$

Na medição da tensão superficial de uma solução aquosa com a variação da concentração de um determinado surfactante pode ser obtido o gráfico apresentado na Figura 2.12.





**Figura 2.12** – Variação da tensão superficial ( $\gamma$ ) com o logaritmo da concentração de tensoativo em solução (Adaptado de Daltin, 2011).

O ponto de estabilização da linha do gráfico da Figura 2.12 representa a tensão superficial mínima da solução do tensoativo no líquido, para uma determinada temperatura. Assim, a partir dessa concentração mínima, existe uma quantidade de surfactante livre na solução, o que leva a que as partes apolares interajam. Uma vez que essas partes não apresentam afinidade com o solvente, mas possuem afinidade entre si, existe a tendência natural de essas moléculas se agruparem de uma forma mais organizada, dando início à formação de micelas (Figura 2.13). A concentração mínima de surfactante (concentração a que a tensão superficial atinge o mínimo) depende das suas características intrínsecas e é designada de concentração micelar crítica (CMC) (Daltin, 2011).

No caso particular deste projeto, observa-se que a tensão superficial diminui com o aumento da concentração de tensoativo na solução, uma vez que este vai ocupar as interfaces entre a fase dispersa e a fase contínua. Quando a superfície estiver totalmente ocupada, o aumento da concentração de tensoativo já não interfere na redução da tensão superficial, ou seja, a partir desse momento, mesmo que seja aumentada a concentração de surfactante, a tensão superficial não diminui mais.

A correta dosagem de tensoativo requer uma especial atenção, visto que pequenas quantidades podem conduzir a efeitos físicos na interface. No caso de ser utilizada uma percentagem muito reduzida de surfactante, este poderá estar abaixo da sua CMC e, por isso, não irá ocorrer a formação de micelas. Por outro lado, se a quantidade de surfactante for elevada, poderão formar-se duplas camadas de tensoativo em redor do sólido (Figura 2.14), conduzindo a um aumento descontrolado do número de micelas na emulsão/suspensão, podendo destabilizá-la (Goldschmidt e Streitberger, 2007). Deste modo, a escolha adequada da quantidade de surfactante a utilizar é um fator importante a ter em conta na preparação das suspensões.

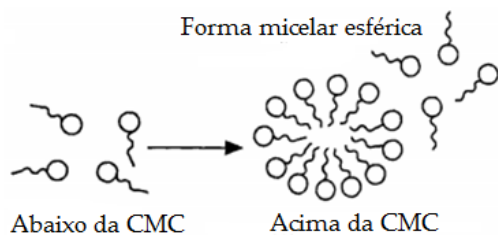


Figura 2.13 - Formação de micelas (Adaptado de Maniasso, 2001).

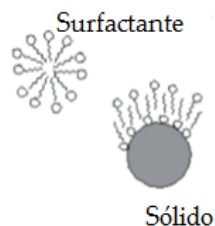


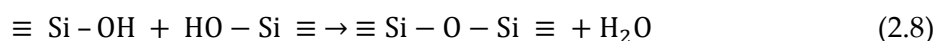
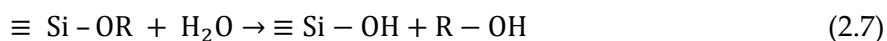
Figura 2.14 - Organização de um surfactante, em dupla camada, em redor de um sólido.

**Tratamento da superfície das fibras inorgânicas utilizando a química sol-gel.** A tecnologia sol-gel é uma via de síntese muito utilizada na produção de diversos materiais inorgânicos ou híbridos (orgânicos-inorgânicos).

Contudo, neste projeto, a química sol-gel foi utilizada apenas com o objetivo de modificar a superfície das fibras inorgânicas, para lhes conferir propriedades de hidrofobicidade moderada. Deste modo, este tratamento químico pretende criar forças repulsivas entre as fibras, melhorando desta forma a dispersão destas na suspensão polimérica e evitando a sua agregação.

Neste contexto, a utilização de organossilanos com funcionalidade hidrofóbica é uma via promissora, considerando a natureza das fibras usadas neste trabalho.

A química sol-gel da sílica baseia-se nas reações de hidrólise e condensação de precursores – sais de silicato ou alcóxidos de silício (Brinker e Scherer, 1990). A hidrólise é favorecida na presença de um meio ácido, desencadeando-se quando é adicionada água ao precursor, previamente diluído num solvente (normalmente metanol ou etanol) (Equação 2.7). Por outro lado, a reação de condensação é promovida por um meio alcalino ou por um meio neutro. Esta reação ocorre nas espécies hidrolisadas, o que permite a formação do sol (suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido) (Equação 2.8). Esta reação pode ser alterada consoante a temperatura, concentração e tipo de precursor, solvente e catalisador utilizado (Dorched e Abbasi, 2008)



Quando é pretendida a formação de um gel, segue-se a etapa de policondensação ou gelificação da suspensão coloidal, onde ocorre a formação de uma rede de SiO<sub>2</sub>, a partir do sol.

Pode ainda proceder-se ao envelhecimento do gel, que tem como finalidade aumentar a resistência da rede sólida formada, para evitar a quebra do gel durante a sua secagem.

Muitas vezes implementam-se estágios de lavagem do gel ou das partículas do sol com o objetivo de remover reagentes não convertidos e subprodutos.

A secagem pode ocorrer por evaporação do solvente à pressão ambiente ou utilizando fluidos supercríticos (Dorched e Abbasi, 2008).

No presente estudo, a tecnologia sol-gel envolve apenas a etapa de hidrólise, a condensação na superfície das fibras, seguidas da lavagem, filtração e secagem das fibras.

Os precursores de sílica mais comuns atualmente são alcóxidos de silício do tipo Si(OR)<sub>4</sub>, onde R é um grupo alquila e OR é um alcóxido. Os alcoxisilanos, R'Si(OR)<sub>3</sub> são também muito usados pela elevada versatilidade do grupo pendente orgânico R'. Neste projeto, o precursor utilizado é o metiltrimetoxisilano (MTMS) (CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), uma vez que este tem um grupo -CH<sub>3</sub> pendente, não hidrolisável, e por isso os grupos funcionais -CH<sub>3</sub> permanecem na superfície do material, o que confere propriedades altamente hidrofóbicas às fibras inorgânicas funcionalizadas com MTMS.

**Tratamento mecânico da suspensão de fibras inorgânicas.** A dispersão de suspensões muitas vezes é realizada com a ajuda de aparelhos que promovem a dispersão e desaglomeração das partículas presentes numa solução. As partículas individuais são mantidas unidas por forças de Van der Waals e por efeito da tensão superficial do líquido e, desta forma, estas forças de atração são quebradas devido à tensão mecânica gerada e, para além disso, o líquido é pressionado a passar entre as partículas.

Diversas tecnologias são usadas para promover dispersões de sólidos em líquido, sendo exemplo disso os homogeneizadores e agitadores mecânicos que promovem a mistura e tornam as suspensões homogêneas. A tecnologia de ultrassons<sup>4</sup> de alta intensidade é uma das alternativas que tem despertado um enorme interesse na área de dispersões, uma vez que a cavitação ultrassônica permite a criação de ciclos alternados de alta e baixa pressão devido à propagação das ondas sonoras no meio líquido. Deste modo, são provocados jatos de líquido

---

<sup>4</sup> Ondas de som que possuem uma frequência superior a 20 MHz.

da solução a uma elevada velocidade e estes limitam as forças de atração entre as partículas, promovendo uma dispersão eficaz (Hielscher, 2017).

A tecnologia de ultrassons apresenta diversas vantagens, uma vez que esta poderá ser usada em qualquer umas das formulações dos produtos da Ansell, não interferindo com a química da suspensão polimérica. Este processo é simples e não altera as propriedades das fibras nem da suspensão final. Portanto, apesar dos custos de investimento associados a este equipamento, esta tecnologia é promissora, uma vez que assegura uma boa dispersão de fibras na matriz polimérica.

### 2.5.2. Avaliação da estabilidade de dispersões: potencial zeta

O modelo da dupla camada elétrica é fundamental para a compreensão da estabilidade de suspensões de partículas/fibras. A dupla camada elétrica são as camadas que envolvem uma partícula da fase dispersa, sendo que esta é composta (Figura 2.15): pelos iões carregados à volta da superfície da partícula, por uma camada interna designada por camada Stern (iões são atraídos pela superfície da partícula) e por uma camada externa, a camada difusa (meio de dispersão adjacente à partícula). O valor máximo do potencial elétrico corresponde ao potencial de superfície da partícula e este valor diminui com o aumento da distância da superfície, aproximando-se da camada difusa. Uma partícula com carga negativa dispersa numa fase contínua com carga

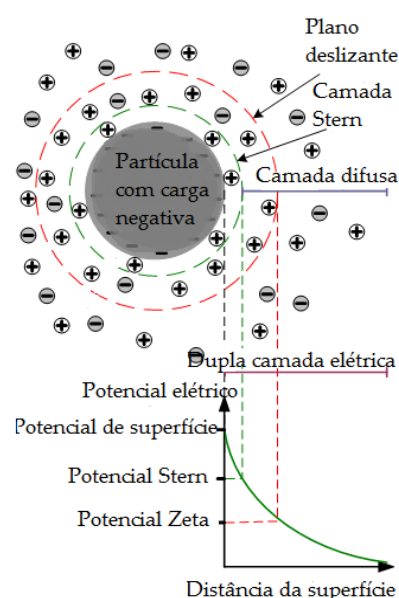


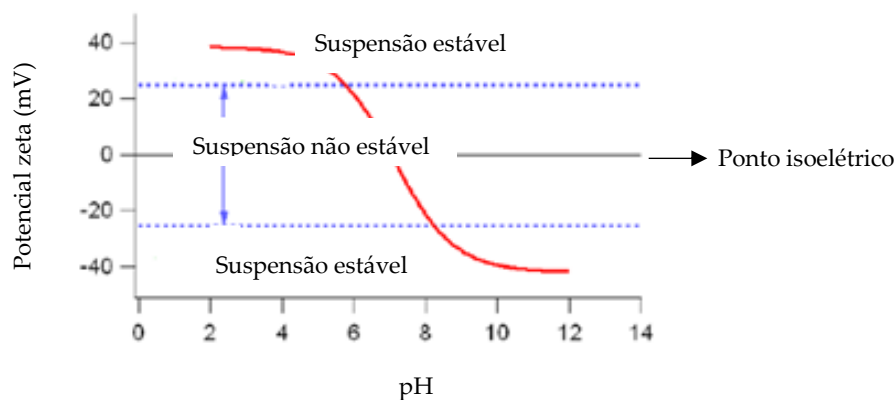
Figura 2.15 – Dupla camada elétrica na superfície de uma partícula.

positiva, permite a produção de um potencial elétrico. Este potencial, vulgarmente designado de potencial zeta, é gerado no limite entre a camada de Stern e a camada difusa, sendo que esse limite é chamado de plano deslizante. Desta forma, o potencial zeta é medido (em mV) na distância do plano deslizante da superfície da partícula.

O valor do potencial zeta é obtido utilizando a técnica de dispersão de luz por eletroforese, onde é injetada uma pequena amostra da suspensão numa célula que possui dois elétrodos, sendo que estes criam um campo elétrico que permite a movimentação das partículas na direção do ânodo ou do cátodo, consoante a sua carga positiva ou negativa, respetivamente (Babik, 2016).

Portanto, o potencial zeta corresponde à medida da magnitude de repulsão electrostática ou atração entre partículas quando estas se encontram num meio líquido. Este parâmetro é fundamental, na medida em que permite medir a estabilidade de dispersões e pode ser usado para melhorar formulações de emulsões e suspensões. A repulsão electrostática entre as fibras depende do valor do potencial zeta e, desta forma, quanto maior for o valor deste parâmetro em módulo, maior serão as forças repulsivas e, por isso, maior será a estabilidade do sistema (Horiba, 2017).

O valor do potencial zeta pode ser afetado pelo pH do meio da suspensão e, por isso, este parâmetro tem especial interesse quando se pretende obter uma dispersão estável. No presente projeto, as fibras possuem cargas negativas (*vd.* Secção 4.3) e, por isso, quanto mais alcalina for a suspensão, mais as fibras irão adquirir cargas negativas e, por conseguinte, mais estável será a suspensão. No entanto, se for adicionado um ácido à suspensão, a carga das fibras será neutralizada e o valor do potencial zeta aproximar-se-á de zero mV. Este ponto da curva é chamado de ponto isoelétrico e, normalmente, é onde a suspensão é menos estável (Figura 2.16) (Khoshnevisan e Barkhi, 2015).



**Figura 2.16** – Potencial zeta em função do pH do meio da suspensão.

## **2.6. Estado da arte: Reforço das propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos com fibras/partículas inorgânicas incorporadas**

Foram pesquisados na literatura artigos científicos e patentes relacionados com a melhoria das propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos, nomeadamente borrachas, com fibras/partículas inorgânicas incorporadas. A Tabela 2.4 sumaria a informação consultada em relação a esta temática.

Durante a pesquisa, foi possível averiguar que existem vários estudos neste âmbito e os substratos mais utilizados são a borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) e a borracha natural (NR). Em relação às fibras inorgânicas incorporadas no elastômero, as mais usadas são fibras minerais à base de silicatos.

O método mais usado para promover a mistura da borracha com as fibras/partículas é a agitação mecânica, sendo que em alguns casos foi feita uma modificação de superfície das fibras com um precursor, nomeadamente com *allyltrimethoxysilane* (ATMS) e *methacryloxypropyltrimethoxysilane* (KH570). Nestes estudos foi promovida a dispersão de fibras, no entanto a estabilidade das suspensões não é referida por nenhum dos autores. A tecnologia de ultrassons tem um enorme potencial para a dispersão eficaz de fibras inorgânicas, no entanto também não foi utilizada em nenhum dos artigos científicos consultados.

As propriedades mecânicas que são melhoradas dizem respeito à resistência à tração e alongamento, na maioria dos casos. A melhoria da resistência ao corte apenas é referida por Campos *et al.* (2016) e Joseph *et al.* (2015), onde são desenvolvidas luvas com esta propriedade através da incorporação de fibras inorgânicas no revestimento polimérico.

Um dos objetivos da presente dissertação centra-se em melhorar as propriedades de resistência ao corte de luvas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas. Deste modo, é necessário promover uma boa dispersão de fibras na matriz polimérica, visto que a interação fibras/borracha interfere com as propriedades mecânicas do produto final. Assim, este projeto torna-se inovador na medida em que ainda não foi encontrado um método eficaz de dispersão de fibras na matriz polimérica, sendo este o principal desafio deste projeto. Desta forma, uma dispersão estável poderá levar a melhores resultados de resistência ao corte, com menor variabilidade, pois a estabilidade das suspensões é essencial para melhorar esta propriedade (para obter um produto *standard*), evitando possíveis fragilidades na luva, devido à existência de zonas na luva sem fibras e zonas com aglomerados de fibras, que alteram a sua *performance*.

**Tabela 2.4** – Artigos científicos e patentes que utilizam fibras/partículas inorgânicas para reforçar as propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos.

Autores	Substrato e fibras/partículas inorgânicas utilizadas	Objetivos e condições de operação	Resultados e conclusões relevantes
<b>Campos et al. (2016)</b>	<p>-<b>Substrato:</b> Borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR).</p> <p>-<b>Fibras:</b> Aluminossilicatos e silicato de cálcio (Rockbrake RB215, Rockforce MS603, Coatforce CF10, NYCO NYAD MG).</p> <p>-<b>Características das fibras:</b>  <math>8 \leq L/D \leq 16</math>;                      Dureza <math>\geq 4</math> Mohs;  <math>5 \leq D \leq 23 \mu\text{m}</math>.</p>	<p>-<b>Objetivo:</b> Luva com propriedades de resistência ao corte.</p> <p>-<b>Experiência 1:</b>                      Têxtil – fio à base de 85% de poliamida;                      Formulação de elastômero (substrato)– 60% de NBR, 5% de poliuretano (luvas de controle com 0% de fibras);                      Formulação com fibras – fibras minerais dispersas no substrato (em diferentes percentagens);                      Procedimento - luvas mergulhadas num coagulante e, de seguida, na formulação de elastômero/fibras; vulcanização: 40 min a 120°C;</p> <p>-<b>Experiência 2:</b>                      Têxtil – Luva de algodão cortada e costurada;                      Formulação de elastômero e de fibras – Semelhante à da experiência 1, assim como o procedimento.</p>	<p>-Luvas de controle com 0% de fibras: Nível de corte 1.</p> <p>-<b>Experiência 1:</b> Teste de corte (ISO 13997: 1999) – resistência ao corte nível 4 para amostras com 12 e 18% de fibras Rockforce MS603 e 18% de fibras CoatForce CF-10.</p> <p>-<b>Experiência 2:</b> Amostras com 6% de fibras Rockforce MS603:                      - Teste de corte (EN388): resistência ao corte nível 3;                      - Teste de corte (ANSI / ISEA): resistência ao corte nível 3 (&lt; 1000 gramas);                      - Melhoria significativa da resistência ao corte com a incorporação de fibras minerais no revestimento polimérico das luvas têxteis.</p>
<b>Iqbal et al. (2013)</b>	<p>-<b>Substrato:</b> Borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR).</p> <p>-<b>Fibras:</b> cerâmicas (CerFs): <math>\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2</math>.</p> <p>-<b>Características das fibras:</b>  <math>2 \leq D \leq 6 \mu\text{m}</math>.</p>	<p>-<b>Objetivo:</b> Estudo do efeito da concentração de fibras na estabilidade/transporte térmico e propriedades mecânicas dos compósitos NBR/fibras cerâmicas.</p> <p>-<b>Preparação:</b> Formulação de elastômero (que contém NBR) misturada com fibras cerâmicas com concentrações de 0 (NC1), 4 (NC2), 6 (NC3) e 8 (NC4) phr;</p> <p>-<b>Dispersão de fibras:</b> amassadores de dispersão interna e dois misturadores de rolo.</p>	<p>-<b>Força de tração (MPa):</b> NC1 = 8,19; NC2 = 2,17; NC3 = 1,50; NC4 = 1,09.</p> <p>-<b>Alongamento (%):</b> NC1 = 264,70; NC2 = 236,43; NC3 = 220,23; NC4 = 191,96.</p> <p>-<b>Isolamento térmico:</b> aumentou para 86% com a incorporação da maior concentração de fibras no composto base.</p> <p>-Maior concentração de CerFs: menor resistência mecânica devido à sua natureza frágil e fraca ligação entre a fibra e a matriz; maior dureza do NBR.</p> <p>-Compósito com CerFs: menor resistência à tração, alongamento na rutura e módulo de flexão em comparação com fibras Kevlar; resistência ao calor e bom isolamento.</p>

**Tabela 2.4** – Artigos científicos e patentes que utilizam fibras/partículas inorgânicas para reforçar as propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos (continuação).

Autores	Substrato e fibras/partículas inorgânicas utilizadas	Objetivos e condições de operação	Resultados e conclusões relevantes
Jahromi <i>et al.</i> (2015)	<p>-<b>Substrato:</b> Borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR).</p> <p>-<b>Partículas:</b> nanoargilas (NC), carbonato de cálcio com tamanho micrométrico (MCC) e resíduos do revestimento em pó reciclado de resina de epóxido com tamanho micrométrico (MPCW).</p>	<p>-<b>Objetivo:</b> Reforço do NBR utilizando diferentes tipos de partículas (NC, MCC e MPCW) e avaliação das suas propriedades finais.</p> <p>-<b>Preparação da mistura:</b> NBR (33%) + agentes de cura + diferentes concentrações de partículas; mistura a 60 rpm durante 10 min.</p>	<p>-<b>SEM:</b> Para uma maior % de partículas, a NBR adquire mais espessura e existe uma melhor afinidade entre o substrato e as partículas; Aparecimento de aglomerados de partículas de MCC e espaços vazios nas amostras; Partículas mais pequenas apresentam uma melhor dispersão na matriz de NBR;</p> <p>-<b>Incorporação de partículas:</b> Melhora resistência à tração, rigidez dos compósitos, módulo de Young e resistência à fadiga (MCC30 - resistência à tração passa de 1,67 para 2,36 MPa); MPCW30 – levou aos melhores resultados.</p> <p>-Uma melhor dispersão conduz a melhores resultados.</p> <p>-Módulo de elasticidade: influenciado pelo grau de interação entre o NBR e as partículas.</p> <p>-Partículas maiores: mais aglomerados; pior dispersão;</p> <p>-Partículas nanométricas: melhor dispersão.</p>
Joseph <i>et al.</i> (2015)	<p>-<b>Substrato:</b> Borracha natural, borracha sintética, borracha de acrilonitrilo-butadieno.</p> <p>-<b>Fibras:</b> Aluminossilicatos (RB215-Roxul™1000, Rockbrake Roxul® RB220ELS – Lapinus).</p> <p>-<b>Características das fibras:</b> L/D ≥ 10; 5 ≤ D ≤ 50 µm; Dureza ≥ 2 Mohs.</p>	<p>-<b>Objetivo:</b> Criação de uma luva com propriedades de resistência ao corte.</p> <p>-<b>Experiência 1:</b> Têxtil - 100% algodão revestido com poliuretano alifático aquoso à base de poliéster (35% em peso de revestimento); Processamento - cura: 100°C, 10 min.</p> <p>-<b>Experiência 2:</b> Têxtil – Semelhante ao da experiência 1; Processamento: adicionou-se, diretamente, ao revestimento 12,5% em peso de fibras minerais em relação ao conteúdo sólido total.</p>	<p>-<b>Experiência 1:</b> Teste de corte (CPPT – 1000 gf): 28,96 mm / 1000 gf (média para 10 cortes).</p> <p>-<b>Experiência 2:</b> Teste de corte (CPPT – 1000 gf): resistência ao corte 87,81 mm / 1000 gf (média de 10 cortes).</p> <p>-Resistência ao corte da luva é melhorada significativamente após a incorporação de fibras minerais.</p> <p>-Bons resultados de resistência ao corte para fibras com: L/D ≥ 10; 5 ≤ D ≤ 50 µm; Dureza ≥ 2 Mohs.</p> <p>-Maior diâmetro da fibra mineral conduz a melhores resultados de resistência ao corte.</p> <p>-Fibras distribuídas homoganeamente na matriz polimérica.</p>



**Tabela 2.4** – Artigos científicos e patentes que utilizam fibras/partículas inorgânicas para reforçar as propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos (continuação).

Autores	Substrato e fibras/partículas inorgânicas utilizadas	Objetivos e condições de operação	Resultados e conclusões relevantes
Park (2007)	<p>-<b>Substrato:</b> Borracha de silicone (SR).</p> <p>-<b>Fibras:</b> Fibras de vidro (GF), Wollastonite (WO, metassilicato de cálcio).</p> <p>-<b>Características das fibras de reforço:</b>                      GF01: Comprimento – 3 mm, diâmetro – 11 µm;                      WO01: Comprimento – 75 µm, diâmetro – 20 µm.</p>	<p>-<b>Objetivo:</b> Avaliação das propriedades mecânicas de borrachas de silicone reforçadas com fibras de vidro e Wollastonite.</p> <p>-<b>Preparação das fibras:</b> submetidas a um forno de convecção (60°C, 12h).</p> <p>-<b>Tratamento da superfície com silano (<i>allyltrimethoxysilane</i> (ATMS)):</b> GF01 é aquecida num forno de convecção (400°C, 24h); amostra imersa na solução de silano (1h), seguido de filtração e secagem num forno (60°C, 6h).</p> <p>-<b>Preparação da mistura:</b> Misturador de dois rolos (temperatura ambiente, 10 min); 95g de SR e 5g de GF; Moldagem por compressão dos compostos: 3g de agente de cura, <i>dicumyl peroxide</i> (DCP) e <i>dichlorobenzoyl peroxide</i> (DCBP).</p>	<p>-<b>Propriedades mecânicas:</b>  <b>SR:</b> Carga máxima (N) – 84,1; Força de tração (MPa) – 4,6; Alongamento (%) – 220; Força de rasgo (kN m<sup>-1</sup>) – 11,5; Dureza (Shore A) – 65,8;  <b>SR / GF01 – 10 ATMS</b> (10 wt% de GF01 e tratada com ATMS: Carga máxima (N) – 128,4; Força de tração (MPa) – 6,2; Alongamento (%) – 43; Força de rasgo (kN m<sup>-1</sup>) – 20,3; Dureza (Shore A) – 76,0;  <b>SR / GF01 – 10</b> (10 wt% de GF01): Carga máxima (N) – 102,4; Força de tração (MPa) – 5,5; Alongamento (%) – 47; Força de rasgo (kN m<sup>-1</sup>) – 18,3; Dureza (Shore A) – 75,5.  <b>SR / WO01 – 10 ATMS</b> (10 wt% de WO01 e tratada com ATMS: Carga máxima (N) – 143,4; Força de tração (MPa) – 6,4; Alongamento (%) – 128; Força de rasgo (kN m<sup>-1</sup>) – 19,8; Dureza (Shore A) – 72,5;  <b>SR / WO01 – 10</b> (10 wt% de WO01): Carga máxima (N) – 140,1; Força de tração (MPa) – 4,8; Alongamento (%) – 137; Força de rasgo (kN m<sup>-1</sup>) – 15,6; Dureza (Shore A) – 72,5.                      -<b>Teste de abrasão:</b> SR / GF &lt; SR / WO.                      -A adição de 10% de GF faz aumentar a resistência à tração em 26% quando comparada com amostra sem fibras.                      -GF e WO tratadas com silano conferiram melhor resistência à abrasão, aumentando em 10% a resistência à tração e ao rasgo.                      -Molhagem da fibra foi melhorada com o tratamento com silano e verifica-se uma adesão mais completa da fibra com o substrato.                      -No processo de extrusão, o silano reduziu a formação de vazios no substrato; o tratamento com silano melhora a resistência mecânica e facilita o processo de preparação dos compósitos SR em condições secas.</p>

**Tabela 2.4** – Artigos científicos e patentes que utilizam fibras/partículas inorgânicas para reforçar as propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos (continuação).

Autores	Substrato e fibras/partículas inorgânicas utilizadas	Objetivos e condições de operação	Resultados e conclusões relevantes
<p><b>Tangboriboon et al. (2016)</b></p>	<p><b>-Substrato:</b> Borracha de látex natural (NR).  <b>-Partículas:</b> Silicato de cálcio (CaSiO<sub>3</sub>).  <b>-Características das partículas:</b>                      Área superficial: 2,04 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>;                      Volume total de poros: 0,0034 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>;                      Diâmetro médio dos poros: 6,65 nm.</p>	<p><b>-Objetivo:</b> Desenvolvimento de uma espuma semi-rígida de látex de borracha natural incorporando silicato de cálcio.  <b>-Preparação:</b> Dosagens de CaSiO<sub>3</sub>: 0, 2, 5, 10, 20 e 30 phr misturadas ao NR com um agitador mecânico.</p>	<p><b>-Resistência à compressão (kPa):</b>                      NR sem CaSiO<sub>3</sub>: 10,00 ± 0,01;                      NR com 2 phr CaSiO<sub>3</sub>: 383,90 ± 0,10;                      NR com 10 phr CaSiO<sub>3</sub>: 493,60 ± 0,07;                      NR com 30 phr CaSiO<sub>3</sub>: 588,10 ± 0,04.                      -O CaSiO<sub>3</sub> constitui um bom reforço e aumenta de um fator de 50 a resistência à compressão das espumas compostas com NR como substrato.</p>
<p><b>Thomas et al. (2010)</b></p>	<p><b>-Substrato:</b> Borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR).  <b>-Partículas/ filamentos:</b> Silicatos em camadas (LS), fosfato de cálcio (CP), dióxido de titânio (TO).</p>	<p><b>-Objetivo:</b> Estudo das propriedades mecânicas e morfológicas de nanocompósitos com base em NBR incorporando filamentos de diferentes tamanhos.  <b>-Processo de preparação das misturas:</b> Elastómero (contendo NBR + ingredientes da formulação) foi misturado com LS, com CP ou com TO. Cada uma das misturas foi misturada num moinho de dois rolos (150 × 300 nm<sup>2</sup>) com uma razão de fricção de 1:1,4; tempo de mistura: 16 min  <b>-Processo de vulcanização:</b> Prensa hidráulica aquecida (a uma pressão de 150 kg/cm<sup>2</sup>); temperatura de cura: 160°C; agente de vulcanização: enxofre.</p>	<p><b>-Curvas de tensão-deformação</b> (para carga de 10 phr de filamentos): Maior deformação para amostras com LS.  <b>-Resistência à tração:</b> maior para todos os compósitos que contêm LS em comparação com CP e TO; NBR/LS &gt; NBR/CP &gt; NBR/TO &gt; NBR; aumento de 348% para sistemas de NBR/LS – boa combinação entre filamentos e a matriz na presença do enxofre; a resistência à tração é melhorada devido à elevada densidade de reticulação das amostras que contêm LS;  <b>-Alongamento:</b> aumenta 16% com LS, 12% com CP e 6% com TO.                      -Incorporação de filamentos/partículas: melhores propriedades mecânicas devido à natureza química e geometria das partículas (maior área da interface por volume).                      -Silicatos levaram aos melhores resultados mecânicos.</p>

**Tabela 2.4** – Artigos científicos e patentes que utilizam fibras/partículas inorgânicas para reforçar as propriedades mecânicas de polímeros elastoméricos (continuação).

Autores	Substrato e fibras/partículas inorgânicas utilizadas	Objetivos e condições de operação	Resultados e conclusões relevantes
Tian <i>et al.</i> (2012)	<p>-<b>Substrato:</b> Borracha de acrilonitrilo-butadieno (NBR).</p> <p>-<b>Fibras:</b> nanofibras curtas de silicatos (argila hidratada de silicato de alumínio e magnésio (FS)).</p>	<p>-<b>Objetivo:</b> Melhoria da performance e modificações funcionais de materiais poliméricos, nomeadamente borrachas (Artigo de revisão).</p> <p>-<b>Preparação da mistura de borracha/FS:</b>                      1º método – Mistura mecânica da borracha diretamente com FS;                      2º método – modificação de FS incorporado na matriz da borracha (precursor de sílica utilizado: <math>\gamma</math>-<i>(methacryloxy) proxyltrimethoxysilane</i> (KH570, <math>\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3</math>); borracha e precursor foram misturados com uma suspensão aquosa de FS.</p>	<p>-Ambos os métodos de preparação da mistura borracha/FS são eficientes e proporcionam uma boa dispersão das nanofibras na borracha.</p> <p>-Modificação da superfície de FS com silano conduz a melhores resultados de reforço da borracha;</p> <p>-<b>Propriedades mecânicas da NBR comparadas com as dos compósitos FS/NBR:</b>                      Dureza: NBR = 54, FS/NBR = 83;                      Resistência à tração (MPa): NBR = 3,2, FS/NBR = 22,7;                      Resistência ao rasgo (kN/m): NBR = 14,3, FS/NBR = 58.8;                      Alongamento à rutura (%): NBR = 308, FS/NBR = 290.</p> <p>-NBR reforçada com nanofibras curtas de silicatos: melhora as propriedades mecânicas dos compósitos resultantes.</p>
Zhao <i>et al.</i> (2012)	<p>-<b>Substrato:</b> Borracha natural.</p> <p>-<b>Fibras:</b> Silicato de cálcio (<math>\text{CaSiO}_3</math>).</p> <p>-<b>Características das fibras:</b> tamanho médio: 2,6 <math>\mu\text{m}</math></p>	<p>-<b>Objetivo:</b> Caracterização das propriedades mecânicas e micro-morfologia dos compósitos <math>\text{CaSiO}_3</math>/borracha.</p> <p>-<b>Modificação química da superfície das fibras de <math>\text{CaSiO}_3</math>:</b> precursor (KH570) silano.</p> <p>-<b>Preparação da mistura:</b> Formulação de elastômero (que contém borracha natural) + fibras, misturadas em moinho de dois rolos (temperatura ambiente).</p>	<p>-<b>SEM:</b> agregados de silicatos não esféricos e irregulares (forma de favo de mel).</p> <p>-<b>Resistência à tração:</b> resistência aumenta com o aumento do teor de <math>\text{CaSiO}_3</math> na borracha natural; amostras com um teor de 30 <math>\text{CaSiO}_3</math>/phr com resistência à tração de 39 MPa, enquanto que para amostras de borracha sem adição de fibras é de 28 MPa.</p> <p>-Alongamento: aumenta com a adição de <math>\text{CaSiO}_3</math>; amostras com um teor de 30 <math>\text{CaSiO}_3</math>/phr têm alongamento de 610%, enquanto que amostras de borracha sem adição de fibras têm 470%.</p>



## 2.7. Desenvolvimento do produto

### 2.7.1. Processo de produção de luvas na Ansell Portugal

A produção de luvas na Ansell Portugal passa por várias etapas. Nas Figuras 2.17 e 2.18 apresentam-se os diagramas de blocos do processo produtivo das luvas e das diferentes secções da zona de produção, respetivamente.

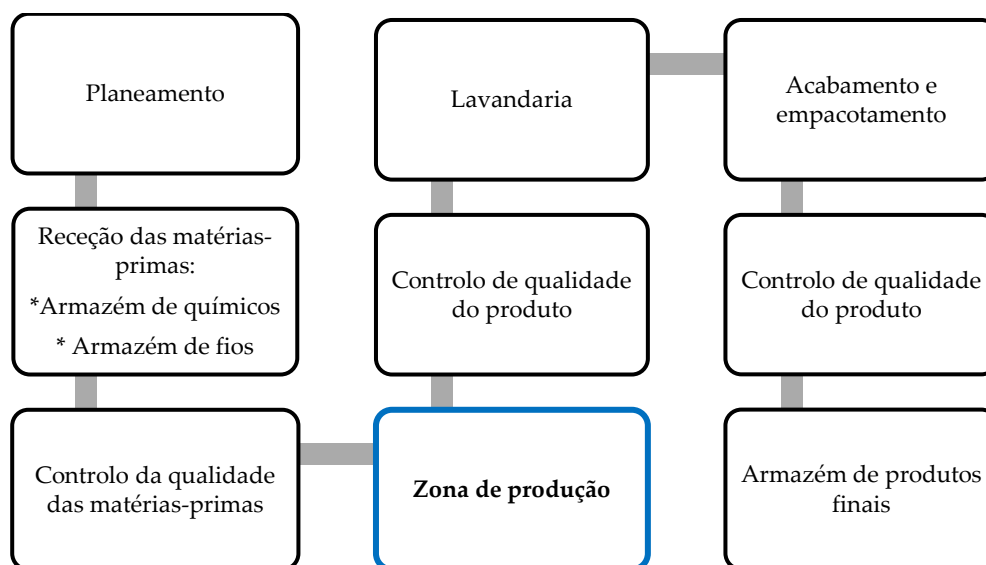


Figura 2.17 - Processo produtivo da Ansell Portugal.

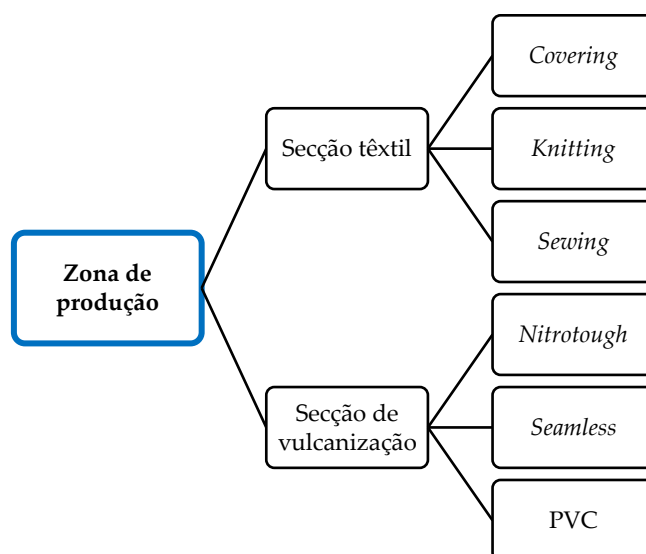


Figura 2.18 - Zonas de produção da Ansell Portugal.

A zona de produção da Ansell possui duas secções (Figura 2.19), a secção têxtil e a secção de vulcanização, também designada por secção de revestimento. Os *liners* são tricotados na secção têxtil, sendo esta zona composta pelo *Covering*, onde se faz o recobrimento/revestimento dos fios dos *liners*, pelo *Knitting*, onde é feita a tricotagem da luva têxtil e pelo *Sewing*, onde se faz o acabamento dos *liners* através da costura.

Os *liners* provenientes da secção têxtil são encaminhados para a secção de vulcanização, onde é incorporado o revestimento polimérico nas luvas. Esta secção é composta por 3 zonas distintas: a zona *Nitrotough*, a zona *Seamless* e a zona do PVC. A zona *Nitrotough* constitui a parte mais antiga da fábrica e esta utiliza *liners jersey* comprados. A zona *Seamless* utiliza *liners* tricotados sem costura e é onde se produz o maior número de artigos e, por isso, é a zona onde se concentra o maior volume de vendas da Ansell Portugal. Na zona do PVC, aplica-se PVC em algumas luvas com o objetivo de melhorar propriedades de resistência mecânica e o *grip* conferido por rugosidade superficial (Figura 2.19).



**Figura 2.19** - Luvas de proteção produzidas na zona *Nitrotough*, na zona *seamless* e na zona do PVC, respetivamente.

**Produção de luvas têxteis com revestimento polimérico.** Numa fase inicial de desenvolvimento do produto, os revestimentos poliméricos são desenvolvidos e testados pela equipa de I&D<sup>5</sup>, onde são feitas várias validações à qualidade do produto final. Se este não apresentar problemas, passa para a produção em larga escala para ser vendido no mercado.

As linhas de produção são constituídas por tanques, onde é colocada a emulsão polimérica previamente misturada nos laboratórios de mistura da fábrica, e por um trem de barras de ferro, onde se encontram os moldes que são calçados com os *liners*.

---

<sup>5</sup> Formulação não revelada por questões de confidencialidade.

No início do processo, dependendo do tipo de luva que se quer produzir, os *liners* podem ser imersos numa solução ácida de pré-coagulante para facilitar a coagulação do revestimento polimérico, sendo que nem todos os artigos passam por esta etapa. De seguida, os moldes são sujeitos a um processo sequencial passando por vários tanques, onde são mergulhados na emulsão polimérica, o qual se designa por *dip-coating* (ou *dipping*), esquematizado na Figura 2.20.

Após o processo de *dipping*, a luva pode ser imersa num pós-coagulante ou não, sendo este uma solução líquida ou um sal (cloreto de sódio). Quando se usa sal, é originada rugosidade superficial que promove o atrito e melhora o manuseio de peças com a luva.

A luva pode também passar pela etapa de *leaching*, onde é mergulhada em água quente, para ser retirado o excesso de compostos químicos e de sal. Posteriormente, a luva é levada para um forno, onde os polímeros do revestimento vão ser reticulados, através do processo de vulcanização.

Para finalizar, as luvas são levadas para a lavandaria, onde são lavadas em máquinas e onde se faz uma avaliação qualitativa da qualidade das mesmas. As luvas que têm defeitos visíveis são enviadas para o *reject*, onde são destruídas e depositadas em aterros. As luvas sem defeito são carimbadas, aureoladas e embaladas, seguindo, posteriormente, para os armazéns dos produtos finais.

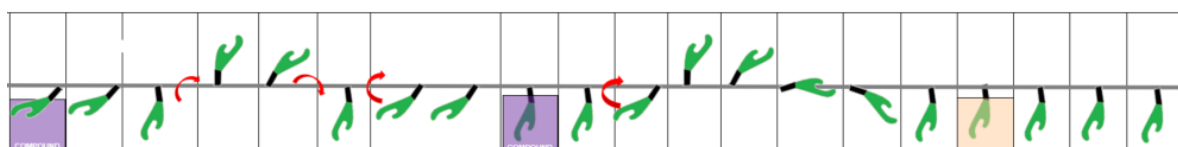


Figura 2.20 – Exemplo de um processo de *dipping* da Ansell.

### 2.7.2. *Stage-gate* da Ansell

O desenvolvimento de luvas na Ansell Portugal inicia-se no departamento de investigação e desenvolvimento (I&D), onde é seguida uma metodologia de gestão de projetos, designada por *stage-gate*. Esta estratégia tem como objetivo melhorar drasticamente a qualidade, rentabilidade e velocidade dos projetos dos novos produtos e tem por base que a inovação de um produto começa com a geração de novas ideias e termina quando esse produto é lançado com sucesso no mercado, diminuindo os riscos associados ao projeto (Dantas e Moreira, 2011).

O processo *stage-gate* é constituído por cinco etapas e cinco portões, em que cada etapa é projetada para reunir informações que correspondem às atividades específicas a desenvolver entre cada portão. Antes de ser iniciada uma nova etapa, o projeto passa por um portão onde é tomada uma decisão, positiva ou negativa. Deste modo, um portão funciona como um sistema de controle de qualidade onde é necessário garantir a qualidade da execução do projeto e aprovar o plano e os recursos do mesmo (Dantas e Moreira, 2011).

O processo *stage-gate* da Ansell, ilustrado na Figura 2.21, segue as seguintes etapas:

- *Ideation* (Etapa 1): estudo preliminar do mercado onde é avaliado o seu potencial económico do projeto, assim como a sua viabilidade em termos de desenvolvimento técnico;
  - *Concept Validation* (Etapa 2): pesquisa mais detalhada do mercado-alvo e das técnicas envolvidas na investigação, levando a provas de conceito do produto e do projeto;
  - *Product Development* (Etapa 3): desenvolvimento do produto em laboratório ou em máquinas piloto;
  - *User&manufacturing validation* (Etapa 4): Início da produção de amostras numa escala maior (Zona de Produção) e validação das mesmas através de testes realizados nos departamentos de I&D e de qualidade, que avaliam a *performance* e qualidade da luva;
- Product Launch* (Etapa 5): lançamento do produto no mercado, iniciando-se a produção em larga escala, a comercialização e a venda do novo produto.

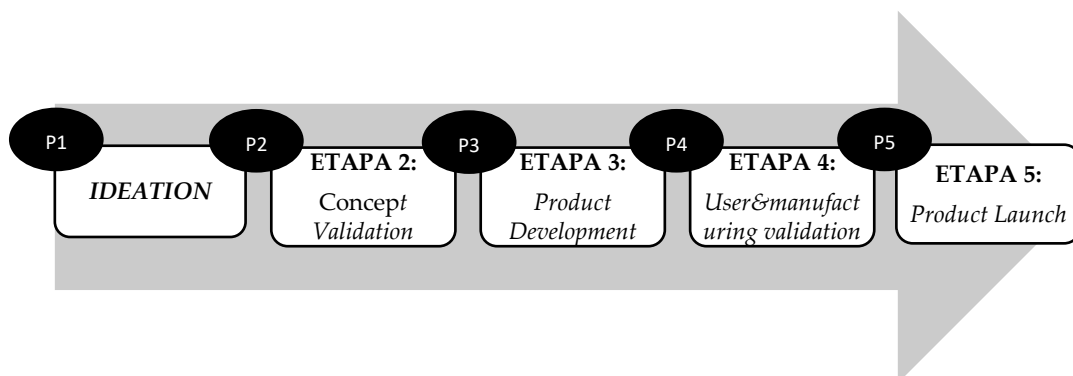


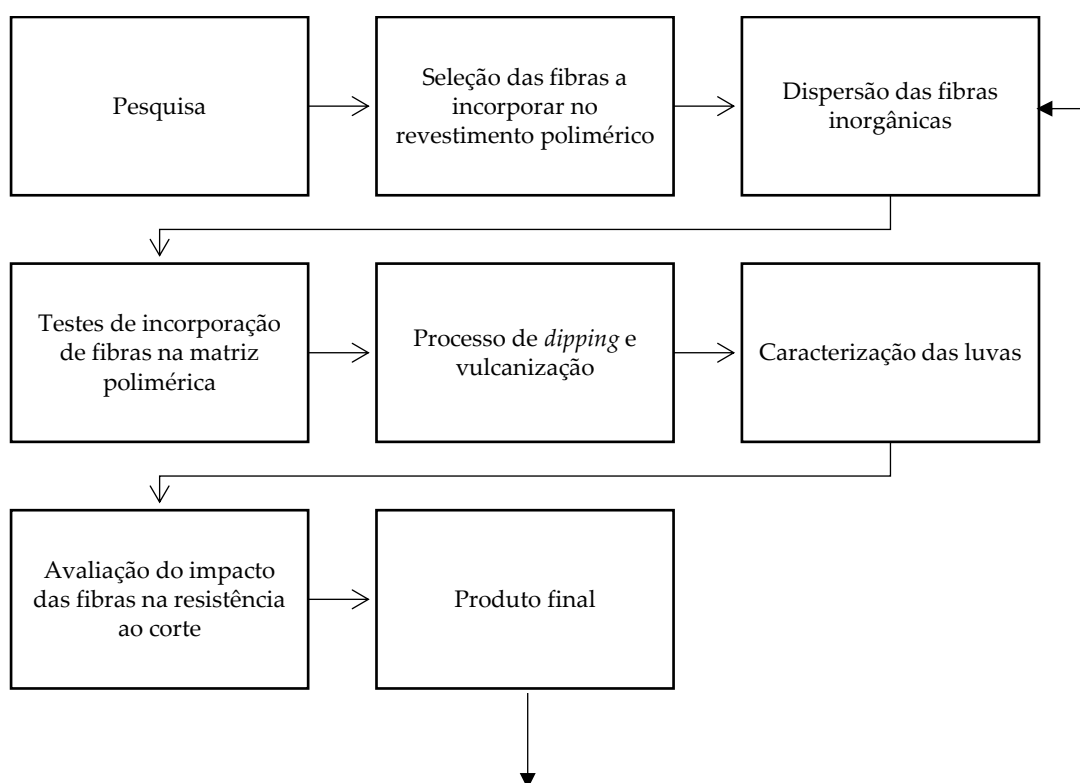
Figura 2.21 - Processo *stage-gate* da Ansell.



### 2.7.3. Plano de desenvolvimento do novo produto

A presente dissertação insere-se na etapa 3 do processo *stage-gate* apresentado na secção anterior e, nesta fase, são desenvolvidos protótipos em laboratórios e é feito um plano de desenvolvimento detalhado do produto, nomeadamente das tecnologias que vão ser utilizadas. As várias etapas envolvidas no projeto de desenvolvimento de luvas com fibras inorgânicas incorporadas no revestimento polimérico encontram-se esquematizadas na Figura 2.22.

No próximo capítulo serão explicadas, com maior detalhe, todas as etapas do projeto, desde a seleção de fibras inorgânicas, até ao produto final.



**Figura 2.22** - Etapas envolvidas no desenvolvimento de luvas com fibras inorgânicas incorporadas no revestimento polimérico.



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Constituintes usados na preparação das luvas com revestimentos poliméricos resistentes ao corte

##### 3.1.1. Luva têxtil (*liner*)

A luva têxtil utilizada para o desenvolvimento deste projeto insere-se no tipo de luvas *seams*. A Ansell Portugal compra estes *liners* à fábrica situada no Sri Lanka, onde são processados através do corte e costura de um material têxtil impregnado (p.ex. algodão e poliéster, somente algodão ou poliéster) como se observa na Figura 3.1, sendo que, por isso, são também designadas por luvas cortadas e costuradas. O tecido do *liner* usado é do tipo *jersey* constituído por 50% algodão e 50% de poliéster, e o punho contém um elástico tricotado. A gramagem média do *liner* é de 272 g/m<sup>2</sup> e a espessura é de 1,25 mm ( $\pm 0,5$ ).

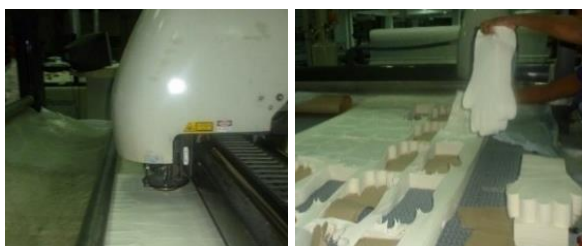


Figura 3.1 - Fabrico de *liners jersey* cortados e costurados no Sri Lanka.

##### 3.1.2. Suspensão polimérica

A suspensão polimérica<sup>6</sup> utilizada para o desenvolvimento dos revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas teve por base a formulação<sup>7</sup> desenvolvida para a produção do artigo *Hycron*<sup>®</sup> 27-905 (Figura 3.2).



Figura 3.2 – *Hycron*<sup>®</sup> 27-905.

A formulação da emulsão polimérica é constituída maioritariamente pelo látex *Synthomer X1138* e *X1130*. Ambos constituem uma dispersão aquosa coloidal composta por copolímeros de acrilonitrilo-butadieno carboxilado com um nível médio de acrilonitrilo. Este elastómero é obtido a partir da reação química do acrilonitrilo-butadieno com o ácido metacrílico. O facto de a borracha de acrilonitrilo-butadieno carboxilada possuir um grupo

<sup>6</sup> Suspensão polimérica = Emulsão polimérica + Suspensão de fibras inorgânicas

<sup>7</sup> Detalhes da formulação não revelados por motivos de confidencialidade.

carboxilo (-COOH) de natureza polar permite que este elastómero tenha também algum grau de hidrofiliabilidade e não só de hidrofobicidade. Os restantes constituintes da emulsão polimérica são as ceras (*Michemlube 182* e *Redmul P-58*), pigmentos (amarelo, vermelho e azul), água destilada e amoníaco.

Por outro lado, a suspensão de fibras é composta pelas fibras inorgânicas (identificadas e caracterizadas na secção 3.1.3.), por um espessante (álcool polivinílico (PVA) - *Mowiol*) que confere viscosidade à suspensão, água destilada e por uma mistura, designada de *Curing Paste*, constituída pelos agentes de vulcanização e pelo surfactante *Tamol* ( $C_{22}H_{26}N_2O_4$ ).

### 3.1.3. Fibras inorgânicas

As fibras inorgânicas utilizadas no presente estudo foram compradas aos fornecedores da *Lapinus*<sup>®</sup> e da *NYCO*<sup>®</sup>, fabricantes de fibras minerais para aplicações de engenharia.

As fibras adquiridas à *Lapinus*<sup>®</sup> são produzidas a partir de rochas naturais com elevada pureza. As fibras seleccionadas para este trabalho foram as *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603*, uma vez que estas possuem excelentes propriedades de resistência mecânica devido à sua elevada dureza (Anexo V) e são muito utilizadas numa grande variedade de revestimentos para melhorar as suas propriedades mecânicas e térmicas. As fibras da *Lapinus*<sup>®</sup> são classificadas de não carcinogénicas, uma vez que são fibras biologicamente solúveis, o que significa que são degradadas nos pulmões dos seres humano muito rapidamente (Mertens, 2011).

Em relação à composição química, as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* são classificadas como fibras vítreas artificiais de silicato, pertencentes à família das fibras inorgânicas minerais de aluminossilicatos. A sua composição química encontra-se apresentada na Tabela 3.1.

As fibras da *NYCO*<sup>®</sup> são minerais de silicato de cálcio ( $CaSiO_3$ ), vulgarmente designados por *Wollastonite*. As utilizadas neste estudo pertencem à gama de produtos *NYAD*<sup>®</sup> - *Wollastonite* não tratada. Assim, foram seleccionadas as fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG*, *NYAD*<sup>®</sup> *G*, *NYAD*<sup>®</sup> *M400* e *NYAD*<sup>®</sup> *M200*, uma vez que estas são muito utilizadas como reforço de materiais por possuírem boas propriedades mecânicas.

As fibras inorgânicas *NYAD*<sup>®</sup> usadas têm a mesma estrutura química e composições químicas semelhantes (Tabela 3.1), no entanto possuem *aspect ratios* diferentes. Deste modo, foram escolhidas estas fibras, visto que o objetivo do estudo é não só estudar o impacto da incorporação destas fibras na melhoria da *performance* ao corte das luvas técnicas, mas também para avaliar a importância do *aspect ratio* nessa *performance* e, como tal, foram seleccionadas

fibras com diferentes tamanhos. No entanto, na otimização da dispersão de fibras foi dada especial atenção às fibras *Rockforce® MS603*, por estas serem já utilizadas em produtos da Ansell.

Na Tabela V.1 do Anexo V apresentam-se as principais propriedades físicas e mecânicas das diferentes fibras selecionadas para o projeto.

**Tabela 3.1** – Composição química das fibras inorgânicas selecionadas.

<b>Fibras inorgânicas</b>	<b>Composição química (%wt)</b>
<i>Rockforce® MS603</i> (Amostra A)	SiO <sub>2</sub> – 43; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 23; CaO + MgO – 28; FeO – 8; K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O – 4,5; Outros – 6.
<i>NYAD® MG</i> (Amostra B)	CaO – 45,72; SiO <sub>2</sub> – 46,52; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,25; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,25; MnO – 0,02; MgO – 0,71; TiO <sub>2</sub> – 0,05; K <sub>2</sub> O – 0,20.
<i>NYAD® G</i> (Amostra C)	CaO – 46,36; SiO <sub>2</sub> – 51,60; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,77; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,40; MnO – 0,15; MgO – 0,15; TiO <sub>2</sub> – 0,05; K <sub>2</sub> O – 0,20.
<i>NYAD® M400</i> (Amostra D)	CaO – 44,94; SiO <sub>2</sub> – 52,94; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,28; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,30; MnO – 0,04; MgO – 0,75; TiO <sub>2</sub> – 0,05; K <sub>2</sub> O – 0,23.
<i>NYAD® M200</i> (Amostra E)	CaO – 44,94; SiO <sub>2</sub> – 52,94; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,28; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,30; MnO – 0,04; MgO – 0,75; TiO <sub>2</sub> – 0,05; K <sub>2</sub> O – 0,23.

### **3.2. Técnicas utilizadas para a caracterização microscópica das fibras inorgânicas**

#### **3.2.1. Microscopia ótica com análise de imagem**

Para a caracterização de tamanhos das fibras inorgânicas minerais selecionadas foi realizada uma análise semelhante à descrita pelos fornecedores da *Lapinus®* e da *NYCO®*, com o objetivo de validar os dados técnicos fornecidos por estes. Com tal, os comprimentos das fibras foram medidos automaticamente através de um microscópio ótico com software de análise de imagem no Instituto Pedro Nunes (IPN). O microscópio utilizado é do tipo *Axio Imager.Z2* (escala: 1,29 µm/Pixel), com uma câmara *AxioCamMR3* (resolução: 1388×1040 Pixel), e o software usado na análise foi o *AxioVision Particle Analyser*.

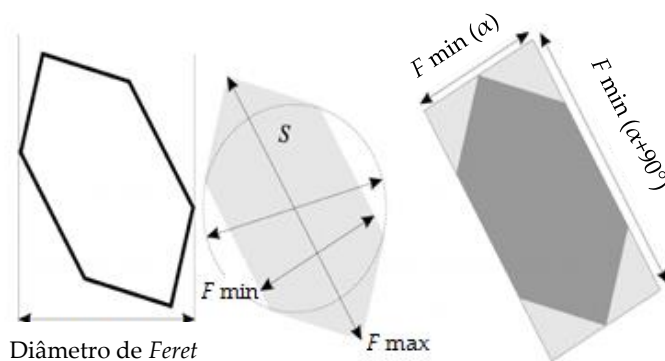
Para uma análise detalhada do comprimento das fibras foi necessário dispersar as mesmas. Para isso, inicialmente, foi colocada uma amostra de fibras num forno a 590 °C, durante 10 minutos. Posteriormente, foram dispersas 0,4 g dessas fibras em 36 mL de uma solução dispersante (49,5% vol. de etilenoglicol, 49,5% vol. de água e 1% vol. “*non foaming dispersing aid*”, com a ajuda de um aparelho de ultrassons. Após realizada a dispersão das

fibras, foram retirados 0,7 mL dessa suspensão e estes foram diluídos novamente em 36 mL da solução dispersante. Por fim, colocaram-se 0,7 mL da amostra dispersa numa Placa de Petri, onde foi espalhada de forma uniforme, para proporcionar uma análise mais rigorosa.

Foi realizada uma análise automática com o objetivo de avaliar o comprimento médio das fibras e o seu *aspect ratio*, calculado a partir do *Excel-macro fibre length*, e, para maior representatividade dos resultados, o número de medidas analisadas teve de ser superior a 500.

Uma vez que o tamanho das fibras selecionadas é irregular, é difícil definir a sua dimensão de uma forma exata. Se as partículas apresentam formas muito irregulares, como por exemplo, aspeto acicular ou fibroso, que é o caso das fibras escolhidas, o termo diâmetro não pode ser aplicado. Desta forma, para ser definida a dimensão de uma partícula irregular pode ser utilizado o termo diâmetro de *Feret*, que corresponde à distância entre duas linhas paralelas tangentes à projeção da partícula (Figura 3.3).

Os diâmetros de *Feret* são calculados em dois ângulos ( $\alpha$ ) diferentes, sendo que um corresponde ao *Feret* máximo, relacionado com o comprimento da fibra e outro ao *Feret* mínimo, relacionado com o diâmetro da fibra (Figura 3.3) (Ferreira *et al.*, 2011). A proporção de *Feret* máximo/*Feret* mínimo corresponde ao *aspect ratio* L/D para cada fibra.



**Figura 3.3** – Representação dos diâmetros *Feret* máximo e *Feret* mínimo das fibras (Adaptado de Ferreira *et al.*, 2011).

### 3.2.2. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

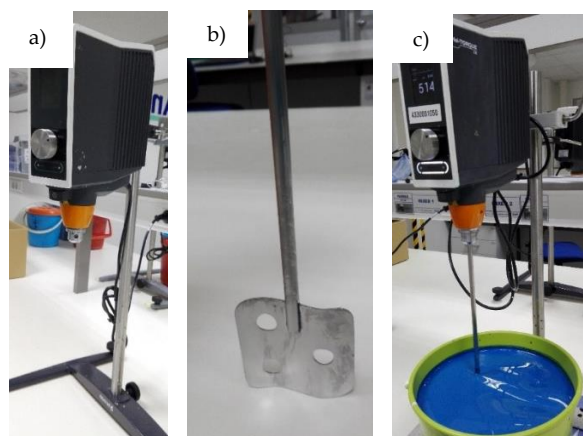
A técnica de microscopia eletrônica de varrimento (SEM), realizada também no IPN, permitiu, de igual forma, determinar o comprimento e diâmetro das fibras a partir dos diâmetros *Feret* máximo e mínimo, respetivamente.

O SEM permite obter imagens de elevada resolução, uma vez que as fibras são bombardeadas por um feixe de elétrons, com um varrimento que abrange uma determinada parte da sua superfície, interagindo com os átomos presentes na amostra e produzindo vários sinais que são detetados pelo equipamento (*Zeiss*). Um dos sinais mais comuns recolhidos no SEM provém dos elétrons secundários que são emitidos pelos átomos na superfície, sendo esses elétrons removidos das orbitais externas dos átomos devido ao choque dos elétrons primários do feixe de elétrons. Assim, este sinal permite obter uma imagem com elevada ampliação e profundidade de campo que ilustra as características da superfície da amostra. Outro sinal detetado no SEM resulta de elétrons retrodifundidos do feixe de elétrons primários. Estes elétrons fornecem informação sobre a composição química/composição da superfície da amostra. Desta forma, é possível obter informações sobre a morfologia, textura da superfície, tamanho, possíveis defeitos e outras características da microestrutura das fibras presentes na amostra.

### **3.3. Procedimento de preparação da emulsão polimérica com fibras inorgânicas dispersas**

#### **3.3.1. Preparação da emulsão polimérica**

A preparação da emulsão polimérica constitui o primeiro passo para o desenvolvimento de revestimentos poliméricos de luvas técnicas. Inicialmente foram pesados os dois tipos de látex, constituintes maioritários da formulação e, posteriormente, foram misturados num misturador mecânico, *Hei-Torque 100* (Figura 3.4a), com uma velocidade de 200 rpm. A velocidade de agitação foi sempre ajustada consoante a viscosidade da emulsão polimérica, ou seja, à medida que a viscosidade da emulsão aumenta, a velocidade de agitação também tem de aumentar. Seguidamente, foram pesados os restantes compostos e foram adicionados à emulsão, em agitação, pela ordem descrita na formulação do produto: amoníaco, ceras, pigmentos e água. A Figura 3.4b apresenta a haste do agitador utilizada na mistura dos compostos químicos e na Figura 3.4c encontra-se a emulsão polimérica em agitação.



**Figura 3.4** – a) Misturador mecânico (*Hei-Torque 100*); b) Haste do agitador utilizada na mistura da emulsão polimérica; c) Emulsão polimérica em agitação.

### 3.3.2. Preparação da suspensão de fibras inorgânicas

A suspensão de fibras inorgânicas foi inicialmente preparada de acordo com a ordem descrita na formulação original do artigo *Hycron*<sup>®</sup> 27-905. No entanto, após realizado um estudo preliminar (*vd.* resultados na Secção 4.1.2), verificou-se que era promissor modificar a ordem de adição dos produtos para obter uma melhor dispersão de fibras na matriz polimérica. A Tabela 3.2 sumaria a ordem de adição dos produtos da formulação original (primeira coluna), bem como a nova ordem adotada (segunda coluna).

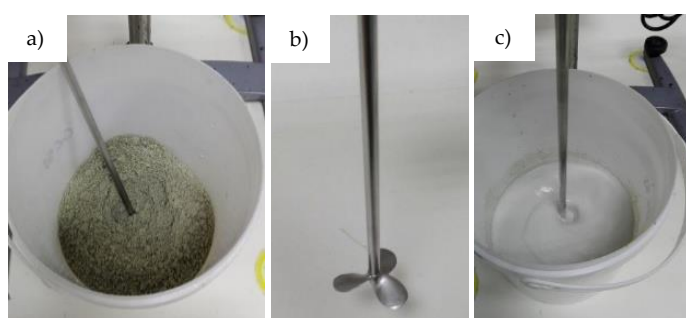
**Tabela 3.2** – Ordem de adição dos compostos na preparação da suspensão de fibras.

Ordem de adição original	Nova ordem de adição
1º - Água destilada	1º - <i>Curing Paste</i>
2º - Espessante	2º - Fibras inorgânicas
3º - <i>Curing Paste</i>	3º - Água destilada
4º - Fibras inorgânicas	4º - Espessante

A *Curing Paste* utilizada foi preparada nos laboratórios de mistura da Ansell Portugal. Esta é constituída maioritariamente por agentes de vulcanização (zinco, dióxido de titânio e enxofre), pelo surfactante *Tamol* e por água destilada. A percentagem de fibras foi de 6% em massa, relativamente ao total da suspensão polimérica, e esta variável foi fixada em todas as experiências.



Na preparação da suspensão de fibras (Figura 3.5a), os produtos foram pesados e misturados de acordo com a nova ordem de adição adotada. Inicialmente, misturou-se a *Curing Paste* com as fibras inorgânicas e a água destilada recorrendo a um misturador mecânico (*Hei-Torque 100*) (Figura 3.5a), a uma velocidade de agitação de 300 rpm, durante 5 minutos, utilizando a haste apresentada na Figura 3.5b. Posteriormente, foi adicionado o espessante e a velocidade de agitação foi aumentada para 600 rpm, durante mais 10 minutos. Por fim, a suspensão de fibras obtida (Figura 3.5c) foi adicionada à emulsão polimérica (descrita na Secção 3.3.1), permanecendo em agitação, dando origem à suspensão polimérica com fibras.



**Figura 3.5** – Suspensão de fibras: a) Fibras *Rockforce® MS603*; b) Haste utilizada na mistura da suspensão de fibras; c) Suspensão de fibras em agitação.

### 3.3.3. Controlo da viscosidade e do pH da suspensão polimérica

A viscosidade e o pH são variáveis muito importantes que necessitam de ser controladas aquando da preparação da suspensão polimérica, uma vez que influenciam o comportamento reológico desta e, por conseguinte, o *pick up*<sup>8</sup> da luva, alterando a espessura do revestimento da mesma e a possível penetração que o líquido poderá ter no *liner* durante o processo de *dipping*.

No desenvolvimento dos revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas, a viscosidade ideal da suspensão polimérica deve situar-se entre 900 e 1200 cP, de acordo com a formulação desenvolvida pela Ansell Portugal. Desta forma, para controlar esta variável foi utilizado um viscosímetro de *Brookfield (DV-E Viscometer)* (Figura 3.6a), com uma *spindle S3* (Figura 3.6b), a uma velocidade de corte de 10 rpm. Quando a viscosidade apresentava valores muito abaixo da gama de viscosidade ideal, era adicionada uma pequena quantidade de

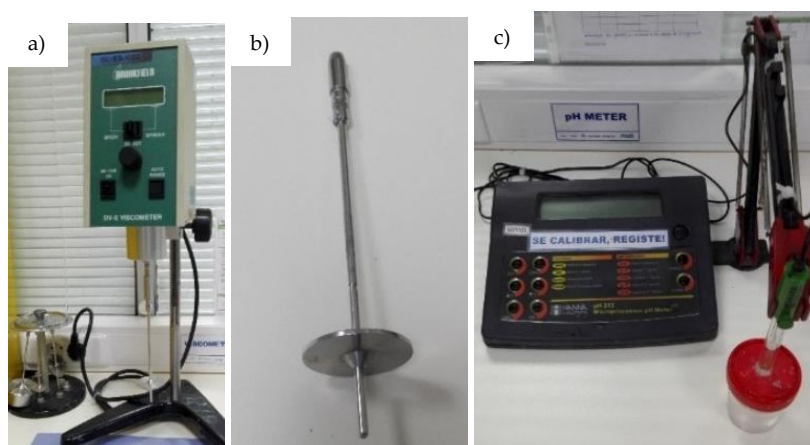
<sup>8</sup> *Pick up* – Quantidade de líquido que fica no *liner* após imersão.

espesante. É importante referir que, o comportamento reológico da suspensão não apresenta uma relação linear com a quantidade de espessante adicionada. Assim, o acerto da viscosidade teve de ser realizado lentamente, acrescentando pequenas quantidades de espessante até obter o valor desejado.

A presença do amoníaco na suspensão polimérica permite diminuir a viscosidade desta e o *Mowiol* apresenta um efeito contrário. Portanto, a quantidade utilizada destes dois químicos foi conjugada e ajustada até atingir a gama de valores ideais para estas duas variáveis.

Com o objetivo de avaliar ainda o comportamento reológico da suspensão polimérica contendo fibras inorgânicas, foi medida a sua viscosidade para diferentes velocidades de corte crescentes (3,0; 6,0; 10,0; 20,0; 30,0; 60,0 rpm), com a *spindle S3*, tendo-se medido 3 valores consecutivos de 30 em 30 segundos, durante 1,5 minutos, para que fosse possível verificar se a viscosidade do fluido variava ou não ao longo do tempo.

O controlo do pH foi efetuado num medidor de pH (*Hanna instruments*) (Figura 3.6c). Esta variável deve apresentar valores entre 8 e 9, de acordo com a formulação desenvolvida pela Ansell Portugal e, para o seu acerto, foi utilizado o amoníaco. Assim, quando o pH apresentava valores inferiores aos da sua gama ideal, foram acrescentadas gotas de amoníaco, com o objetivo de subir este valor. No entanto, se o pH atingisse valores acima da gama ideal, não era possível baixá-los, sendo que o composto deixava de estar dentro das condições de operação ótimas e poderia ser destabilizado.



**Figura 3.6** – a) Viscosímetro de *Brookfield*; b) *Spindle S3*; c) Medidor de pH.

### 3.4. Otimização do processo de dispersão de fibras na matriz polimérica

A otimização do processo de dispersão teve como principal objetivo promover uma boa dispersão/estabilidade das fibras inorgânicas na matriz polimérica. Como tal, foram preparadas diversas suspensões com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603, *NYAD*<sup>®</sup> MG, *NYAD*<sup>®</sup> G, *NYAD*<sup>®</sup> M400 e *NYAD*<sup>®</sup> M200, aplicando diferentes tecnologias/métodos de dispersão. As suspensões de fibras otimizadas foram misturadas às emulsões poliméricas preparadas previamente e foi avaliada a redispersibilidade de cada uma das fibras inorgânicas na suspensão polimérica ao fim de 1, 2, 3, 4, 7, 14, 21 e 31 dias de repouso.

Fixou-se a percentagem de fibras utilizada (6% em massa), a viscosidade e o pH, alterando-se apenas a tecnologia/método de dispersão adotado na preparação das diferentes amostras.

#### 3.4.1. Utilização de *homogeneizer*

A utilização de um *homogeneizer* (*IKA*<sup>®</sup> T18 basic) na dispersão prévia das fibras teve como objetivo promover uma boa dispersão das fibras na suspensão e melhorar a estabilidade desta.

O procedimento experimental foi o mesmo do descrito na Secção 3.3.2., no entanto para a mistura da suspensão de fibras foi utilizado um *homogeneizer* (Figura 3.7), durante 10 minutos. De seguida, a suspensão de fibras resultante foi adicionada à emulsão polimérica, permanecendo em agitação durante 10 minutos (amostras A<sub>H</sub>, B<sub>H</sub>, C<sub>H</sub>, D<sub>H</sub>, E<sub>H</sub>).



Figura 3.7 – Homogeneizer.

#### 3.4.2. Utilização de banho de ultrassons

Na otimização do processo de dispersão de fibras foi testada a tecnologia de ultrassons em banho, utilizando um equipamento *Sonorex Digiplus*, ilustrado na Figura 3.8. A vibração do transdutor, situado no fundo do tanque, é transferida para a água existente no tanque levando a um fenómeno de cavitação (colapso das bolhas microscópicas dentro de um líquido). Este efeito é desencadeado devido à existência de zonas de baixa e alta pressão provenientes das ondas ultrassónicas que são difundidas no líquido.



Figura 3.8 – Banho de ultrassons.

Assim, estas ondas permitem que as forças de atração entre as fibras sejam quebradas (*Elma*<sup>®</sup>, 2017).

Na preparação das suspensões de fibras dispersas no banho de ultrassons, foram misturados os compostos da formulação num misturador mecânico (*Hei-Torque 100*) durante 15 minutos, a uma velocidade de 200 rpm. De seguida, as amostras *A<sub>BUS</sub>* e *C<sub>BUS</sub>* foram submetidas ao banho de ultrassons, inicialmente com uma amplitude de 30%, durante 5 minutos, seguida de 50% de amplitude durante mais 10 minutos. Por fim, estas amostras foram submetidas a uma amplitude de 100% durante mais 15 minutos, visto que com intensidades mais baixas não ocorreu a dispersão das fibras. As restantes amostras *B<sub>BUS</sub>*, *D<sub>BUS</sub>* e *E<sub>BUS</sub>* foram apenas submetidas a uma amplitude de 30% durante 5 minutos, seguida de uma amplitude de 50% durante mais 10 minutos.

As diferentes suspensões de fibras obtidas foram adicionadas à emulsão polimérica, previamente preparada, e a suspensão polimérica obtida permaneceu em agitação durante 10 minutos (amostras designadas por *A<sub>BUS</sub>*, *B<sub>BUS</sub>*, *C<sub>BUS</sub>*, *D<sub>BUS</sub>* e *E<sub>BUS</sub>*).

### 3.4.3. Utilização de ponteira de ultrassons

Outra das tecnologias testadas foi a utilização de uma ponteira de ultrassons (*Sonics Vibra-Cell*) (Figura 3.9). Esta difere da tecnologia de banho de ultrassons na medida em que, em vez de ser colocado um copo com a amostra dentro do tanque com água, a ponteira de ultrassons é colocada diretamente em contacto com a suspensão de fibras. Deste modo, a cavitação ultrassónica permite que sejam criados ciclos de baixa e alta pressão devido à propagação das ondas sonoras na mistura e, deste modo, são provocados jatos de líquido da solução a uma velocidade elevada (Hielscher, 2017), o que permite a quebra das forças de atração entre as fibras.

O procedimento experimental foi idêntico ao descrito na secção (3.3.2.), no entanto, após a preparação das suspensões de fibras estas foram submetidas a uma ponteira de ultrassons, com uma amplitude de 30%, durante 10 minutos, que corresponde a um tempo total de 20 minutos, uma vez que a ponteira promove jatos de líquidos intervalados. Em redor da amostra foi necessário colocar gelo, uma vez que as ondas sonoras aquecem a solução. As diferentes suspensões de fibras otimizadas foram adicionadas à respetiva emulsão polimérica e cada uma delas foi misturada durante 10 minutos (amostras *A<sub>US</sub>*, *B<sub>US</sub>*, *C<sub>US</sub>*, *D<sub>US</sub>* e *E<sub>US</sub>*).



Figura 3.9 – Ponteira de ultrassons.

#### 3.4.4. Adição de surfactante na formulação da suspensão de fibras inorgânicas

Na tentativa de obter uma suspensão de fibras mais estável, foi testado o impacto da adição de dois surfactantes não-iônicos à formulação da suspensão de fibras: copolímero de blocos polietileno-polipropileno glicol (PEG-PPG-PEG), comercialmente designado por *Pluronic F-127*, e o polietileno glicol com elevado peso molecular (PEG – 3000). A introdução de um surfactante diferente na formulação teve como objetivo promover a criação de novas superfícies entre as fibras e o líquido (componente polimérica). A Tabela VI.1 do Anexo VI sumaria as propriedades físicas e químicas de ambos os surfactantes.

O procedimento experimental foi realizado de acordo com o descrito na Secção 3.3.2. e as condições de operação, nomeadamente a velocidade e o tempo de agitação, também se mantiveram. As suspensões de fibras foram preparadas com 1 e 3% de surfactante, relativamente ao total de suspensão de fibras, sendo que este foi dissolvido previamente na água destilada. Desta forma, foram preparadas 10 dispersões com (PEG-3000), 5 delas com 1% de surfactante e as restantes com 3% de surfactante (amostras  $AP_1$ ,  $BP_1$ ,  $CP_1$ ,  $DP_1$ ,  $EP_1$ ,  $AP_3$ ,  $BP_3$ ,  $CP_3$ ,  $DP_3$  e  $EP_3$ ) e 10 dispersões com PEG-PPG-PEG (amostras  $ACP_1$ ,  $BCP_1$ ,  $CCP_1$ ,  $DCP_1$ ,  $ECP_1$ ,  $ACP_3$ ,  $BCP_3$ ,  $CCP_3$ ,  $DCP_3$  e  $ECP_3$ ). No final da preparação das amostras, cada uma delas foi adicionada à respetiva emulsão polimérica e foram misturadas num misturador mecânico durante 10 minutos.

#### 3.4.5. Modificação da superfície das fibras inorgânicas utilizando a química sol-gel

Outro método utilizado com o objetivo de promover uma boa dispersão de fibras na matriz polimérica foi um tratamento de superfície das fibras inorgânicas *Rockforce® MS603*.

Foram selecionadas estas fibras para esta experiência, uma vez que estas são já utilizadas em artigos da Ansell Portugal e são promissoras no que diz respeito à melhoria das propriedades de resistência mecânica, nomeadamente na melhoria da *performance* ao corte de luvas técnicas.

Tendo em conta que as fibras inorgânicas *Rockforce*® MS603 são hidrofílicas, o objetivo do tratamento de superfície foi modificar quimicamente a superfície das fibras, de modo a torná-las hidrofóbicas para promover a criação de forças repulsivas entre elas e, conseqüentemente, a sua estabilização no látex (NBR carboxilada), contrariando a tendência natural que as fibras têm para se aproximarem entre si. Para o efeito, foi selecionado o precursor de sílica metiltrimetoxisilano (MTMS), (CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Este precursor tem um grupo -CH<sub>3</sub> pendente e a ligação Si-CH<sub>3</sub> não é hidrolisada. Por isso, os grupos funcionais -CH<sub>3</sub> permanecem na superfície do material, o que confere propriedades hidrofóbicas às fibras inorgânicas.

Na realização do trabalho experimental foram utilizados o solvente metanol (CH<sub>3</sub>OH, 99,8%) e o catalisador hidróxido de amónia (NH<sub>4</sub>OH, 25% em água). No início da experiência foi preparada uma solução com uma razão molar de 1:10:4 de MTMS:Metanol:Água básica. Assim, o metanol foi misturado com uma solução aquosa de hidróxido de amónio (5 M) e, posteriormente, adicionou-se o MTMS nesta solução para dar início à reação de hidrólise (Figura 3.10), seguida da reação de condensação (Figura 3.11). Ao fim de 30 minutos foi possível verificar que a solução ficou “turva” (Figura 3.12a), o que significa que a reação de condensação permitiu formar um sol, a partir das espécies hidrolisadas.

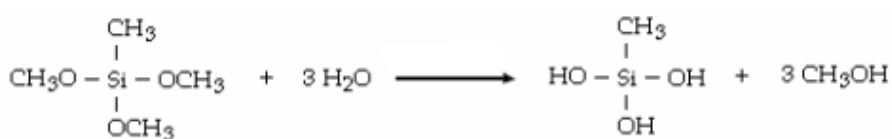


Figura 3.10 – Reação de hidrólise.

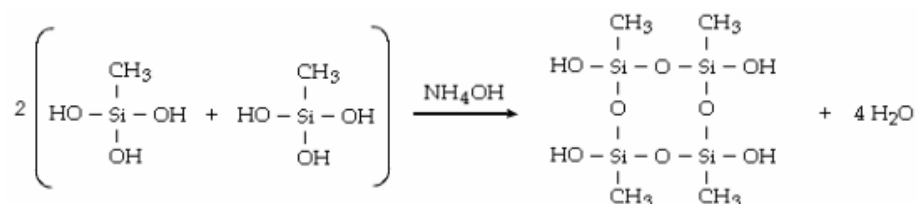
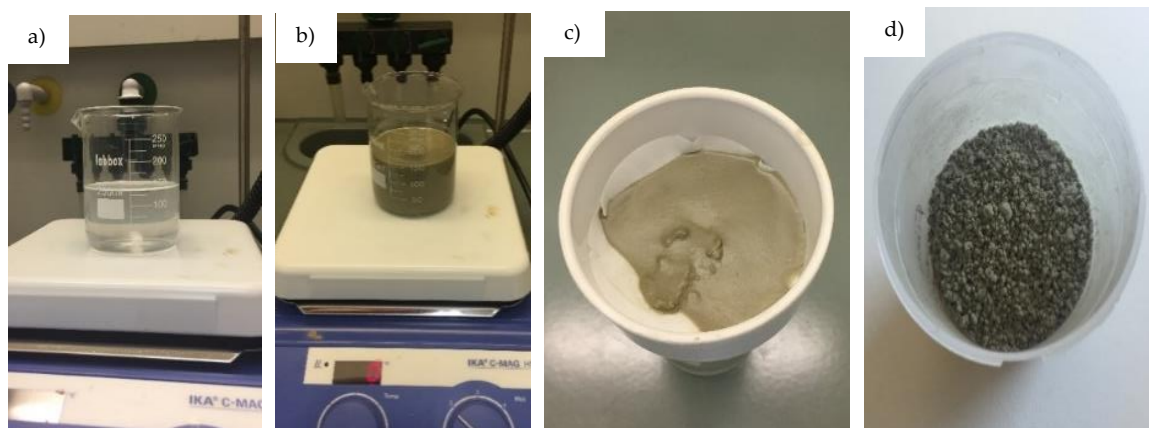


Figura 3.11 – Reação de condensação.

Uma vez determinado o tempo necessário para a verificação da reação de condensação, voltou a preparar-se outra solução com uma razão molar de 1:10:4 de MTMS: metanol: água básica. A solução permaneceu em agitação, com um agitador magnético, durante 15 minutos. De seguida, foram adicionadas as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 (6% em massa) à solução (Figura 3.12b), permanecendo em agitação mais 10 minutos. Após os 25 minutos, seguiu-se a etapa de lavagem das fibras com metanol. Foram realizadas 6 lavagens, utilizando uma centrifugadora com uma velocidade de 5000 rpm, durante 5 minutos em cada lavagem, para separar as fibras da solução, o que permitiu remover o catalisador e o precursor não reagido. Seguidamente, realizou-se uma filtração por gravidade durante 12 h (Figura 3.12c). Por fim, as fibras secas, apresentadas na Figura 3.12d, colocaram-se num forno ventilado a uma temperatura de 80 °C durante 2 h, para ser retirado o metanol ainda presente na amostra ( $T_{eb}$  metanol = 65 °C).

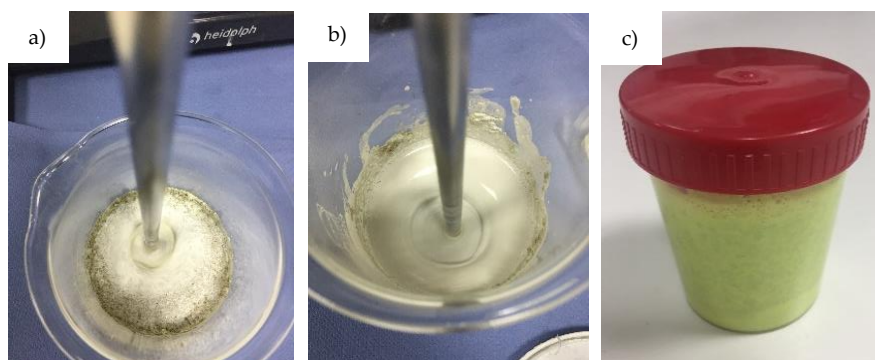


**Figura 3.12** – a) Reação de condensação (MTMS: metanol: água básica); b) Solução (MTMS: metanol: água básica) com fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603; c) Filtração das fibras por gravidade após 6 lavagens; d) Fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 secas.

Para confirmar a presença dos grupos funcionais  $-CH_3$  que conferem hidrofobicidade à amostra de fibras modificadas com o MTMS, procedeu-se à sua caracterização química através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com pastilhas de KBr. Esta análise foi realizada nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra, num espectrofotómetro *Jasco*, FT/IR 4200. Foram obtidos espectros na gama de comprimentos de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  (128 scans). Esta técnica mede a radiação infravermelha (IR) absorvida pelo material em função do número de onda. Os comprimentos de onda absorvidos pela amostra são

característicos da sua estrutura em termos de ligações químicas, pois dependem da sua frequência de vibração, o que permite identificar os grupos funcionais existentes na superfície da fibra.

**Preparação da suspensão de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 com superfície modificada.** O procedimento experimental realizado para a preparação da suspensão de fibras, funcionalizadas através da química sol-gel, foi semelhante ao descrito na Secção 3.3.2; no entanto, as fibras tratadas foram diretamente adicionadas à *Curing Paste* (Figura 3.13a), sendo posteriormente misturados os restantes compostos (Figura 3.13b). A suspensão de fibras obtida foi adicionada à emulsão polimérica (preparação descrita na secção 3.3.1), a qual foi misturada num misturador mecânico durante 10 minutos (Amostra A<sub>MTMS</sub>, Figura 3.13c).



**Figura 3.13** – a) Fibras diretamente adicionadas à *Curing Paste*; b) Suspensão de fibras em agitação; c) Suspensão polimérica obtida.

### 3.5. Processo de *dipping/dip-coating*

O processo de *dipping* realizado em laboratório teve como objetivo obter luvas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas, para ser avaliada a *performance* de resistência ao corte do produto final. Assim, reproduziu-se, em laboratório, o processo de *dip-coating* que acontece nas máquinas de produção da fábrica, tentando aproximá-lo, o mais possível, à realidade. Na Figura 3.14 encontra-se um esquema ilustrativo deste processo realizado em laboratório.

Para dar início ao processo de *dip-coating*, realizado no laboratório da Ansell Portugal, foram aquecidos os moldes de aço, de tamanho 10, num forno a 70°C. Depois de aquecidos, foram calçados com os *liners jersey*.



O processo de *dipping* começa, então, com o primeiro *dip* (*dip* a  $\frac{3}{4}$ ) na suspensão polimérica. Deste modo, o molde com o *liner* foi imerso a  $\frac{3}{4}$  na mistura polimérica durante dois segundos, seguido de 1,50 minutos de escorrimento. Posteriormente, seguiu-se o segundo *dip*, designado por *full dip*. Tal como o nome indica, o molde foi mergulhado totalmente na suspensão polimérica durante dois segundos, seguido de 1,50 minutos de escorrimento. Seguidamente, o molde foi mergulhado numa solução líquida de cloreto de cálcio e nitrato de cálcio, designada por pós-coagulante. Por fim, os moldes com os *liners* “dipados” foram a um forno ventilado, previamente aquecido a 85°C, durante 15 minutos, seguidos de mais 35 minutos a uma temperatura de 130°C, ocorrendo, assim, a vulcanização da NBR e permitindo a reticulação do revestimento polimérico incorporado no *liner*.



Figura 3.14 - Esquema ilustrativo do processo de *dipping* realizado no laboratório da Ansell Portugal.

Após reticulação, foram então, obtidas as amostras AA<sub>SD</sub> (amostra de luva com revestimento polimérico contendo fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 dispersas apenas com agitação mecânica (sem otimização da dispersão de fibras), AA<sub>US</sub> (amostra de luva com revestimento polimérico contendo fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 dispersas utilizando ponteira de ultrassons), AA<sub>P1</sub> (amostra de luva com revestimento polimérico contendo fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 dispersas com a adição do tensoativo PEG-3000 (1% em massa) e AA<sub>MTMS</sub> (amostra de luva com revestimento polimérico contendo fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 com modificação química da sua superfície, utilizando a química sol-gel e recorrendo ao precursor de sílica MTMS).

### **3.6. Análise da estabilidade de dispersões: Potencial Zeta**

Com o objetivo de avaliar a estabilidade das suspensões poliméricas realizadas e a natureza das cargas das fibras inorgânicas, foi determinado o potencial zeta. Neste âmbito, foi utilizado um equipamento da *Malvern Instruments, ZetaSizer Nano Series-Nano ZS*, com uma célula DTS1070. As amostras das suspensões poliméricas contendo fibras inorgânicas foram diluídas em água ultrapura (1/50) e, de seguida, foram sujeitas a 5 minutos de ultrassons, sendo que foram realizadas 3 réplicas para cada uma das amostras com 80 runs cada.

### **3.7. Análise da *performance* da resistência ao corte das luvas técnicas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas**

Para avaliar o desempenho de resistência ao corte das luvas desenvolvidas em laboratório, foram realizados testes de CPPT - *Cut Protection Performance Test*, segundo a norma ASTM F1790-97 (Anexo IV), e testes *TDM-100*, segundo a norma EN ISO 13997:1999 (Anexo III) e ASTM F2992-15 (Anexo IV). Os testes de corte concretizados durante o estudo preliminar (*vd.* Secção 4.1.3) foram realizados em laboratórios externos certificados, nomeadamente no TRI/environmental, Inc. (TRI) – *Testing, Research, Consulting and Field Services* (USA), e em laboratórios internos, laboratório de controlo e qualidade (QC PT) e no laboratório I&D da Ansell Portugal. Para avaliar as amostras de luvas obtidas, após otimização da dispersão da suspensão de fibras, foram apenas realizados testes CPPT no laboratório I&D da Ansell Portugal.

### 3.7.1. Teste de resistência ao corte *TDM-100* (segundo a norma EN ISO 13997:1999)

Um dos testes utilizados para avaliar a resistência ao corte das luvas técnicas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas foi o teste “*TDM-100*”, também designado por teste ISO CUT, que segue a norma EN ISO 13997:1999. Este teste permite determinar a resistência ao corte do material da luva, ou seja, a capacidade de este resistir a uma lâmina de corte. Essa capacidade foi medida pelo equipamento *TDM-100* (Figura 3.15a) através da passagem de uma lâmina na amostra da luva, que foi colocada no suporte da amostra (Figura 3.15b) sobre uma fita cola apropriada e uma fita cola de cobre (permite que seja transmitida a distância percorrida pela lâmina ao computador que se encontra ligado ao equipamento de teste).

Para um teste ISO CUT foram necessárias 4 amostras de luvas (2 pares de luvas) e, para cada uma delas, a lâmina deve percorrer distâncias entre 3 a 50 mm quando uma determinada gama de pesos é aplicada na lâmina. Na concretização do teste foram realizados 15 cortes/amostra (3 cortes para cada peso) e, no final, a força de corte determinada através da média desses 15 cortes foi validada realizando mais 5 cortes para o peso obtido anteriormente.

Os resultados obtidos, para o teste *TDM-100*, são expressos como a força (N) necessária para que uma lâmina padrão corte 20 mm do material.



**Figura 3.15–** a) Equipamento para realização do teste *TDM-100*; b) Detalhe do suporte da amostra.

### 3.7.2. Teste de resistência ao corte – CPPT (segundo a norma ASTM F1790-97)

O teste de resistência ao corte que segue a norma ASTM F1790-97 designa-se por teste CPPT - *Cut Protection Performance Test* e o equipamento utilizado é o ilustrado na Figura 3.16. Este teste consiste em fazer passar uma lâmina numa pequena amostra de luva retangular, previamente cortada com um cortante específico. A amostra foi colocada num mandril metálico, sobre uma amostra de Neopreno (o primeiro corte é efetuado no Neopreno para normalizar a distância percorrida pela lâmina). O dispositivo acoplado ao equipamento mede a distância percorrida pela lâmina antes do corte da amostra, isto é até que a lâmina faça contacto elétrico com o mandril metálico. Essa distância é calculada com pesos apropriados que se vão colocando no equipamento.

Para um teste de CPPT completo foram necessárias 3 amostras de luvas (1 par e uma luva) e, para cada uma delas, foram realizados 15 cortes (3 pesos diferentes e 5 cortes para cada peso). Os resultados dos cortes obtidos no teste CPPT são utilizados para determinar o peso (gf) necessário para cortar 25 mm da amostra.

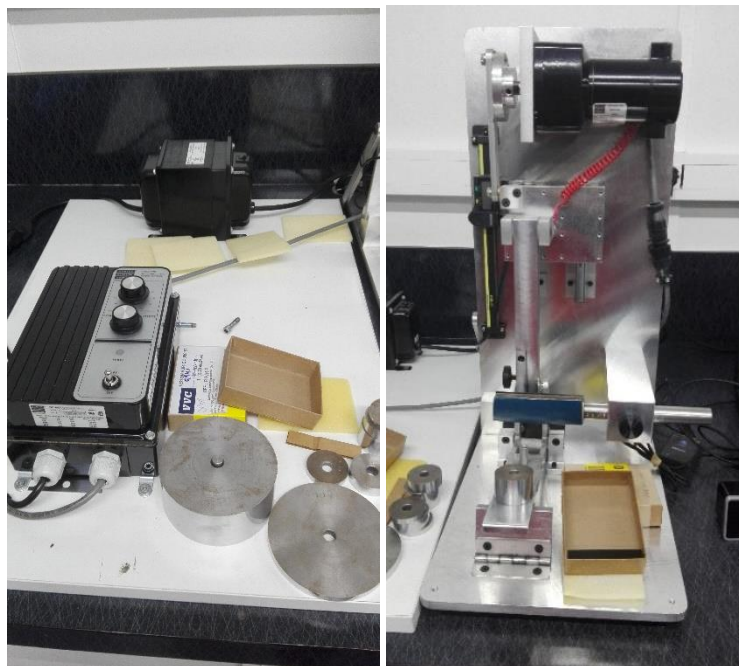


Figura 3.16 – Equipamento para realização do teste CPPT.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Estudo preliminar

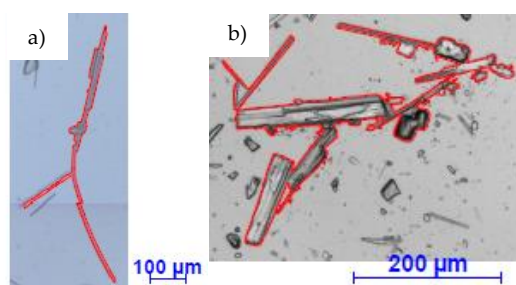
O estágio na Ansell Portugal, para realização da presente dissertação, surgiu no seguimento de dois estágios de verão efetuados na empresa, onde foi realizado um estudo preliminar sobre a incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos. Numa primeira fase do projeto, o objetivo foi avaliar o impacto das fibras, com diferentes *aspect ratios* (L/D), no que diz respeito ao seu desempenho mecânico a nível do corte. Para o efeito, foram preparadas múltiplas amostras de luvas nos laboratórios da Ansell Portugal, incorporando diferentes tipos de fibras na emulsão polimérica. Nesta fase, a dispersão das fibras era realizada recorrendo apenas a agitação mecânica.

Assim, neste subcapítulo começa-se por apresentar os resultados obtidos da microscopia ótica com análise de imagem e da microscopia eletrónica de varrimento referentes à caracterização das fibras inorgânicas selecionadas para o estudo. Depois, serão discutidos os resultados obtidos nos testes de resistência ao corte com as luvas de proteção desenvolvidas nesta fase preliminar.

#### 4.1.1. Caracterização das fibras inorgânicas por microscopia

Foram apenas caracterizadas as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e as *NYAD*<sup>®</sup> *MG*, por uma questão de custos e uma vez que as restantes fibras estudadas (*NYAD*<sup>®</sup> *G*, *NYAD*<sup>®</sup> *M400* e *NYAD*<sup>®</sup> *M200*) possuem composição química semelhante às fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG*.

**Microscopia ótica com análise de imagem.** Na caracterização das fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e *NYAD*<sup>®</sup> *MG*, o sistema de imagem do microscópio ótico analisou automaticamente 840 partículas. Os resultados obtidos na análise das duas amostras de fibras encontram-se no Anexo VII. A maior partícula identificada na amostra de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* é do tipo fibroso e possui um comprimento de 717,66  $\mu\text{m}$  (Figura 4.1a). Na análise das fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* a maior partícula identificada é do tipo reflexiva e possui um comprimento de 434,16  $\mu\text{m}$  (Figura 4.1 b).



**Figura 4.1** – a) Maior fibra identificada na amostra de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* pelo software *Axio Particle Analysis*; b) Maior fibra identificada na amostra de fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* pelo software *Axio Particle Analysis*.

Na Tabela 4.1 encontram-se os resultados estatísticos obtidos na determinação do comprimento (*Feret* máximo) e diâmetro (*Feret* mínimo) das fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e *NYAD*<sup>®</sup> *MG* através desta análise. Observando os resultados do desvio-padrão das amostras, pode concluir-se que as fibras são bastante irregulares, uma vez que os valores destes parâmetros são bastante elevados. Pode também verificar-se, pelo 3º Quartil, que o tamanho de 75% das fibras analisadas é muito inferior ao maior tamanho encontrado, por isso existem poucas fibras com tamanhos muito grandes.

**Tabela 4.1** – Resultados estatísticos obtidos na microscopia ótica com análise de imagem para as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e *NYAD*<sup>®</sup> *MG*.

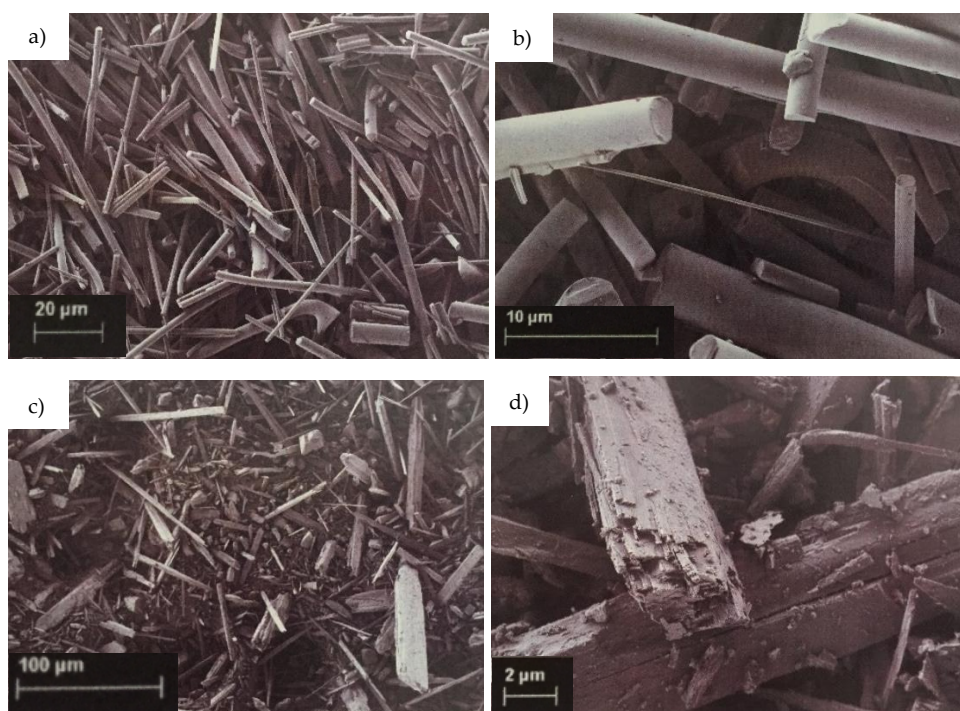
Parâmetro	Fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i>		Fibras <i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>MG</i>	
	Comprimento	Diâmetro	Comprimento	Diâmetro
	( <i>Feret</i> máximo) (µm)	( <i>Feret</i> mínimo) (µm)	( <i>Feret</i> máximo) (µm)	( <i>Feret</i> mínimo) (µm)
Mínimo	5,32	1,29	5,04	0,65
Máximo	717,66	252,92	434,16	236,51
Média	67,24	17,46	23,11	10,65
Desvio-padrão	87,00	22,93	35,33	14,35
1º Quartil (25%)	9,82	6,35	6,86	3,94
2º Quartil (50%)	32,57	11,17	10,73	5,85
3º Quartil (75%)	93,00	19,25	23,12	11,25

**Microscopia eletrônica de varrimento (SEM).** Outra técnica utilizada para análise do comprimento e diâmetro das fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e *NYAD*<sup>®</sup> *MG*, a partir do *Feret* máximo e *Feret* mínimo, foi a microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Na Figura 4.2 encontram-se imagens recolhidas a partir desta análise para as amostras de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e *NYAD*<sup>®</sup> *MG*.

Pela análise da Figura 4.2a e b, pode ser concluído que as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* apresentam um formato “cilíndrico” com superfície lisa e dimensões diferenciadas. Após uma análise quantitativa no SEM, foi possível concluir que estas fibras apresentam comprimentos entre 3 e 500  $\mu\text{m}$  e diâmetros entre 0,7 e 13  $\mu\text{m}$ , aproximadamente. As extremidades das fibras apresentam morfologia compatível com a ocorrência de fratura frágil.

Analisando as amostras de fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG* (Figura 4.2c e d), verifica-se que as fibras apresentam um formato tipicamente paralelepípedo, com superfícies lisas, ângulos retos e diferentes tamanhos. O maior comprimento das fibras observadas encontra-se, aproximadamente, entre os 20 e os 30  $\mu\text{m}$ , sendo ainda detetadas fibras mais pequenas com formato irregular na sua superfície.

A Tabela 4.2 sumaria os resultados obtidos através das análises de microscopia ótica e SEM, assim como apresenta os dados fornecidos pela *Lapinus*<sup>®</sup> e pela *NYCO*<sup>®</sup>, fabricantes das fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e *NYAD*<sup>®</sup> *MG*, respetivamente. Os resultados referentes à análise SEM foram conseguidos a partir de 100 partículas escolhidas manualmente. Foram medidos o comprimento e o diâmetro de cada uma delas e os resultados obtidos foram calculados a partir da média aritmética desses resultados.



**Figura 4.2** - Micrografias (SEM) da amostra de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603*: a) ampliação = 500  $\times$ ; b) ampliação = 400 k  $\times$ . Micrografias (SEM) da amostra de fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG*: c) ampliação = 500  $\times$ ; d) ampliação = 250 k  $\times$ .

**Tabela 4.2** - Resumo dos resultados obtidos na caracterização das fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e *NYAD*<sup>®</sup> *MG* a partir da microscopia ótica com análise de imagem e microscopia eletrônica de varrimento (SEM), bem como dos dados fornecidos por cada um dos fornecedores das fibras.

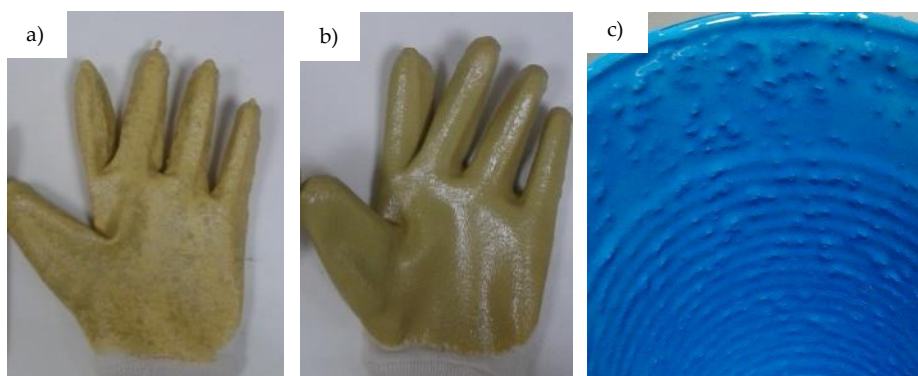
Fibras	Parâmetros	Dados do fornecedor (µm)	Microscopia ótica com análise de imagem	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)
			Média (µm)	Média (µm)
<i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i>	Diâmetro	9,00	17,46	6,63
	Comprimento	125,00	67,24	142,40
	<i>Aspect ratio</i> L/D	13,90	3,69	29,40
<i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>MG</i>	Diâmetro	23,0	10,65	23,44
	Comprimento	207,0	23,11	122,96
	<i>Aspect ratio</i> L/D	9,0	4,16	9,21

Pode concluir-se que, no caso das fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603*, os resultados do *aspect ratio* obtido pelas duas técnicas é significativamente diferente, e por sua vez também existe diferença relativamente aos valores do fornecedor. Isto evidencia uma heterogeneidade no tamanho das fibras. Assim, só com a contagem de um grande número de fibras poderia haver aproximação destes resultados. No caso das fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG*, os resultados obtidos são mais concordantes, em particular entre os valores do SEM e do fornecedor. O facto de em ambos os casos o valor do *aspect ratio* obtido por microscopia ótica ser sempre bastante inferior aos restantes pode ter a ver com contagem automática de aglomerados ou de pequenas poeiras.

#### 4.1.2. Incorporação das fibras inorgânicas na emulsão polimérica - testes iniciais

No início do projeto as fibras inorgânicas foram adicionadas diretamente à emulsão polimérica. Como se pode observar na Figura 4.3a, estas não ficaram homogeneamente distribuídas na luva. Desta forma, foi necessário realizar a dispersão prévia das fibras por agitação mecânica (ver Secção 3.3.2), o que permitiu melhorar bastante o aspeto da luva final (Figura 4.3b). No entanto, observou-se que quando parava a agitação mecânica da suspensão polimérica, as fibras sedimentavam completamente em 50 minutos e não era mais possível voltar a redispersá-las, o que para o processo industrial constitui um problema. Por outro lado, se a suspensão permanecesse em agitação durante 24 h, ocorria o aparecimento de aglomerados de fibras (Figura 4.3c).





**Figura 4.3** – a) Luva obtida após adição de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* na emulsão polimérica sem a sua dispersão prévia; b) Luva obtida com dispersão prévia das fibras com agitação mecânica antes da sua adição à emulsão polimérica (amostra AA<sub>SD</sub>); c) Aglomerados de fibras formados na suspensão polimérica 24 h após a sua preparação.

Para avaliar o efeito na resistência ao corte da incorporação de fibras em revestimentos poliméricos com diferentes *aspect ratios*, foram preparadas amostras de luvas com a dispersão mecânica das fibras antes da sua adição à emulsão polimérica. No entanto a dispersão de fibras não foi otimizada nesta fase do projeto e os testes de resistência ao corte pretendiam avaliar o impacto das fibras com diferentes tamanhos na *performance* ao corte, deixando para segundo plano a adequabilidade ou não do método de dispersão.

#### 4.1.3. Análise da *performance* de resistência ao corte das luvas resultantes do estudo preliminar

Para avaliar o desempenho de resistência ao corte das luvas desenvolvidas, foram realizados testes de CPPT e testes *TDM-100*, referidos nas secções 3.7.1 e 3.7.2. Os resultados obtidos em cada um deles encontram-se sumariados na Tabela 4.3.

Pode verificar-se que a incorporação de fibras nos revestimentos poliméricos aumenta significativamente os níveis de resistência ao corte das luvas quando comparados com o desempenho a nível do corte do artigo *FB070* sem fibras produzido pela Ansell.

Os resultados obtidos para as amostras contendo diferentes tipos de fibras inorgânicas apresentam uma variabilidade significativa em cada um dos testes realizados, como se pode comprovar pelo desvio-padrão, o que possivelmente tem a ver com o facto de as fibras não estarem bem dispersas na matriz polimérica. Por outro lado, comparando os resultados entre laboratórios, também se verifica alguma discrepância entre os valores obtidos, pelo que também indica a não homogeneidade das amostras desenvolvidas. Tendo em conta o

problema verificado, é necessário otimizar as dispersões realizadas, visto que este é um fator muito importante que influencia as propriedades mecânicas do revestimento final. Uma boa dispersão promove a ligação interfacial entre as fibras (fase dispersa) e a matriz polimérica (fase contínua), reduzindo os espaços vazios, sendo que a presença de aglomerados aumenta estes espaços, aumentando a probabilidade da ocorrência de falhas no material (Li *et al.*, 2016).

Em suma, a otimização do método de dispersão das fibras inorgânicas na suspensão polimérica poderá ter um grande impacto nos resultados de resistência ao corte, e permitirá que as luvas de proteção adquiram uma *performance* mecânica melhorada.

**Tabela 4.3** – Resumo dos resultados obtidos, em vários laboratórios, para os testes de resistência ao corte realizados às luvas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas, quando as fibras foram apenas dispersas por agitação mecânica.

		Testes de resistência ao corte								
Amostra	Fibras	Resultado (gf) - CPPT ASTM F1790-97					Resultado (N) - TDM-100 EN ISO 13997:1999 <sup>(a)</sup> e ASTM F2992-15 <sup>(b)</sup>			
		I&D Ansell	Desvio padrão	Nível de corte	TRI	Nível de corte	TRI	Nível de corte	QC PT	Nível de corte
<i>Liner jersey</i>	-	266	-	1	-	-	-	-	-	-
FB070	-	476	-	1	-	-	-	-	-	-
A	Rockforce® MS603	1465	184,5	3	1573	4	1689	A4	15,09	D
B	NYAD® MG	1210	36,2	3	1585	4	1506	A4	12,63	C
C	NYAD® G	1365	96,6	3	1618	4	1850	A4	14,47	C
D	NYAD® M400	998	85,5	2	1585	4	1024	A3	-	-
E	NYAD® M200	-	-	-	1320	3	1231	A3	-	-

(a) Norma aplicada nos testes TDM-100 realizados no TRI; (b) Norma aplicada nos testes TDM-100 realizados no Lab. QC PT.

#### 4.1.4. Impacto da morfologia das fibras inorgânicas na *performance* ao corte das luvas

Para avaliar o impacto do *aspect ratio* (L/D) no desempenho mecânico das luvas desenvolvidas, foi realizado um estudo estatístico com o objetivo de verificar se:

1. Fibras com L/D > 10 proporcionavam uma melhor resistência ao corte face às fibras com L/D < 10;

2. Fibras com diâmetro médio  $< 5 \mu\text{m}$  proporcionavam uma melhor resistência ao corte face às fibras com  $D > 50 \mu\text{m}$ ;

Para comparar os resultados obtidos da resistência ao corte recorreu-se ao programa estatístico *Minitab*, onde foram realizados testes de hipóteses, nomeadamente o teste *t student*. Inicialmente, foi testada a normalidade dos dados com a análise *Shapiro Wilk* e verificou-se que estes apresentam uma distribuição normal. Posteriormente, foram definidas duas hipóteses para o teste, como por exemplo (comparando as fibras *NYAD<sup>®</sup> MG* e *NYAD<sup>®</sup> G*):

- Hipótese nula ( $H_0$ ): “Não existe diferença entre a resistência média ao corte das luvas com fibras *NYAD<sup>®</sup> MG* e a resistência média ao corte das luvas com fibras *NYAD<sup>®</sup> G*” (Equação 4.1).

$$H_0: \mu_{NYAD\ MG} - \mu_{NYAD\ G} = 0 \quad (4.1)$$

- Hipótese alternativa ( $H_1$ ): “Existe diferença entre a resistência média ao corte das luvas com fibras *NYAD<sup>®</sup> MG* e a resistência média ao corte das luvas com fibras *NYAD<sup>®</sup> G*” (Equação 4.2).

$$H_1: \mu_{NYAD\ MG} - \mu_{NYAD\ G} \neq 0 \quad (4.2)$$

Os resultados obtidos foram analisados tendo em conta um intervalo de confiança a 95%, o que significa que o nível de significância escolhido é de 5%. Se o valor de prova (*p-value*) for inferior a 5% de significância, pode rejeitar-se a hipótese nula. Ou seja, significa que existe diferença estatística significativa entre a resistência média ao corte das luvas com fibras *NYAD<sup>®</sup> MG* e a resistência média ao corte das luvas com fibras *NYAD<sup>®</sup> G*. Por outro lado, se o *p-value* for superior a 5% de significância, não se pode rejeitar a hipótese nula, o que significa que não existe diferença estatística significativa entre a resistência média ao corte das luvas com fibras *NYAD<sup>®</sup> MG* e a resistência média ao corte das luvas com fibras *NYAD<sup>®</sup> G*.

Para analisar os pontos 1 e 2, referidos anteriormente, foram escolhidas fibras com  $L/D < 10$  (*NYAD<sup>®</sup> MG*,  $L/D = 9$ ),  $L/D > 10$  (*NYAD<sup>®</sup> G*,  $L/D = 15$ ),  $D < 5 \mu\text{m}$  (*NYAD<sup>®</sup> M400*,  $D = 4$ ) e  $D > 50 \mu\text{m}$  (*NYAD<sup>®</sup> G*,  $D = 55$ ) (Tabela V.1 Anexo V) e foi realizado o teste *t student* com os resultados obtidos em cada um dos testes, para cada uma das normas aplicadas. Os resultados obtidos no *Minitab* encontram-se no Anexo VIII. Analisando os resultados dos testes de hipóteses para o ponto 1 pode-se concluir que o *p-value* é superior a 5% e, por isso, não se pode rejeitar a hipótese nula, portanto, não existe diferença estatística significativa entre a resistência ao corte de luvas com fibras com  $L/D < 10$  e  $L/D > 10$ . Os resultados obtidos para o

ponto 2 também indicam que não se pode rejeitar a hipótese nula e, por isso, não existe diferença significativa na resistência ao corte das luvas com fibras com  $D < 5$  e  $D > 50$   $\mu\text{m}$ .

De referir que, para este estudo ser viável, era necessário ter uma maior representatividade das amostras, ou seja, era necessário ter uma maior quantidade de amostras para realizar mais testes de resistência ao corte, para cada um dos casos.

## 4.2. Otimização do processo de dispersão de fibras na matriz polimérica

### 4.2.1. Avaliação da redispersibilidade das fibras inorgânicas na suspensão polimérica para os diferentes métodos de dispersão estudados

Promover a dispersão das fibras inorgânicas na matriz polimérica constitui a chave para obter um revestimento com melhores propriedades mecânicas e facilita o processo de produção. Como tal, foram realizados diversos ensaios adotando diferentes métodos de dispersão e, para avaliar se estes foram eficazes, foi avaliada a redispersibilidade das fibras inorgânicas na suspensão polimérica ao longo de 31 dias, após a paragem da agitação. Os resultados qualitativos encontram-se apresentados na Tabela IX.1 do Anexo IX.

Tendo em conta que, as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* são já utilizadas pela Ansell Portugal e conduziram também a resultados promissores de resistência ao corte nos testes preliminares (Tabela 4.3), a otimização do processo de dispersão incidiu em grande parte neste tipo de fibras inorgânicas. No entanto, todos os métodos, com exceção da modificação da superfície das fibras por química sol-gel, foram testados nos restantes tipos de fibras.

**Utilização de homogeneizer.** Como se pode observar na Tabela IX.1 do Anexo IX, a utilização do homogeneizer não apresenta resultados satisfatórios para nenhum tipo de fibras. Um dia após a paragem da agitação, as fibras sedimentaram logo, não sendo possível voltar a redispersá-las; entrelaçaram-se e formaram interações fortes entre elas que levaram à formação de um bloco no fundo do recipiente.

**Utilização de banho de ultrassons.** A tecnologia de banho de ultrassons funcionou para as fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG*, *NYAD*<sup>®</sup> *M400* e *NYAD*<sup>®</sup> *M200*, no entanto, para as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* (Figura 4.4) e *NYAD*<sup>®</sup> *G* este método não trouxe resultados satisfatórios.

As fibras NYAD® MG, NYAD® M400 e NYAD® M200 possuem *aspect ratios* mais reduzidos (Tabela V.I do Anexo V). À medida que o L/D se aproxima de 1, mais a fibra se aproxima do formato de uma partícula esférica. Deste modo, fibras com L/D mais pequeno são mais fáceis de dispersar na fase contínua do que fibras com L/D maior (que é o caso das fibras Rockforce® MS603 e NYAD® G), pois a possibilidade de as últimas se entrelaçarem formando uma matriz é superior e, por isso, necessitam de mais energia para serem separadas. Portanto, para as amostras ABUS e CBUS, a vibração do meio, através da propagação dos ultrassons no banho, não foi suficiente para separar as fibras presentes na suspensão e quebrar as suas forças de interação por muito tempo.



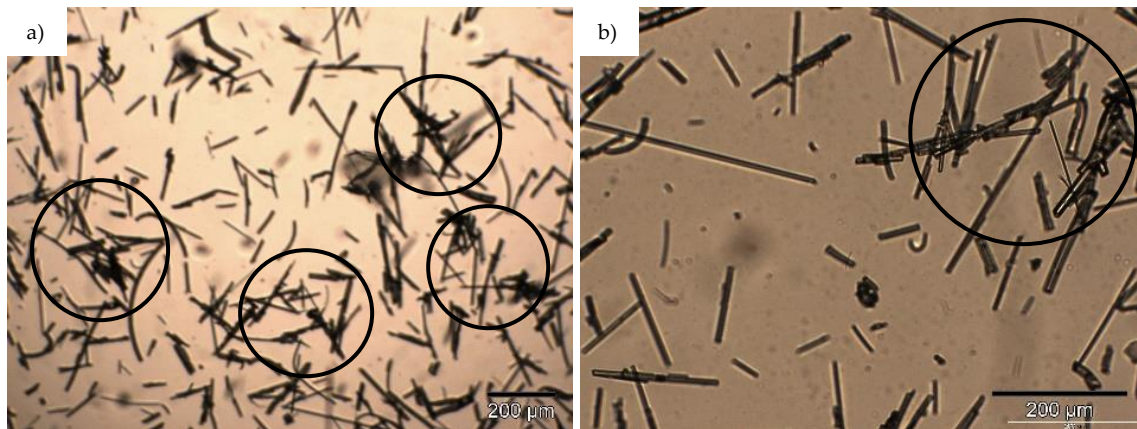
**Figura 4.4** - Resultado obtido após utilização do banho de ultrassons na dispersão das fibras Rockforce® MS603.

**Utilização de ponteira de ultrassons.** A utilização da ponteira de ultrassons permitiu obter resultados satisfatórios para todas as amostras, como se pode observar na Tabela IX.1 do Anexo IX, o que permite concluir que este método foi muito eficaz. A amplitude de ultrassons de 30%, durante 10 minutos, foi suficiente para romper as forças atrativas entre as fibras presentes nas amostras.

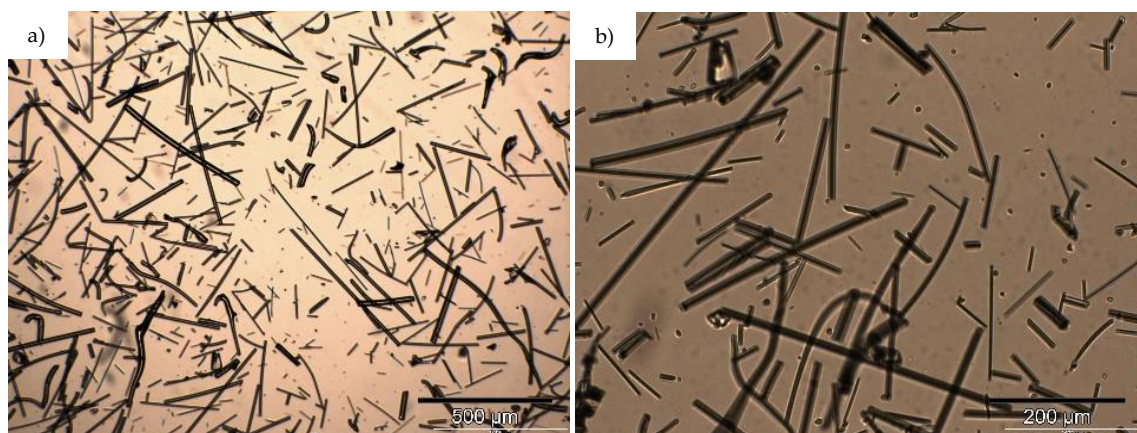
No entanto, foi necessário visualizar no microscópio ótico se as fibras tinham quebrado com a pressão exercida pelos ultrassons no meio. As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as amostras de fibras Rockforce® MS603 sem dispersão com ultrassons e com dispersão com ponteira de ultrassons com amplitude 50% durante 10 minutos, respetivamente. Comparando estas Figuras, conclui-se que as fibras apresentam dimensões muito irregulares antes e depois da utilização da ponteira de ultrassons, como já se tinha verificado anteriormente nas análises de microscopia. Por outro lado, verifica-se que as fibras não foram quebradas mesmo após terem sido submetidas a uma amplitude de 50% de ultrassons, uma vez que ainda se podem observar fibras com tamanhos elevados. Assim, com 30% de amplitude é muito pouco provável que as fibras sejam quebradas.

As imagens obtidas no microscópio ótico também permitem observar que as fibras se encontram mais bem dispersas no meio após a amostra ter sido dispersa com a ponteira de ultrassons. Na Figura 4.5 verifica-se a presença de aglomerados de fibras (destacados na figura), enquanto que na Figura 4.6 estas encontram-se bem separadas entre si. Desta forma, pode-se concluir que a tecnologia de ultrassons permite a quebra das forças de *Van der Waals*

entre os aglomerados de fibras, permitindo a sua redispersão na suspensão polimérica mesmo após 31 dias.

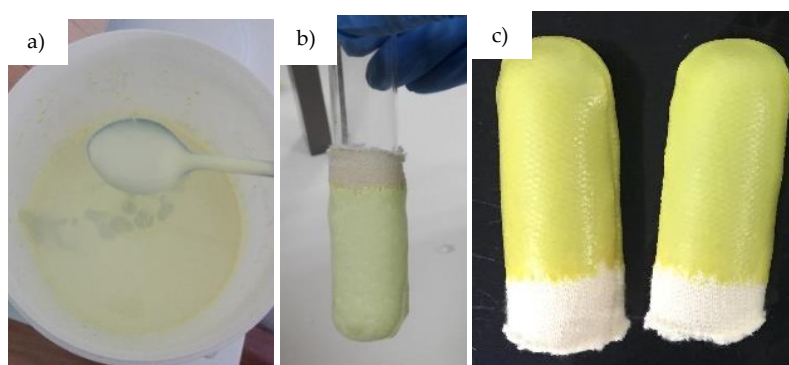


**Figura 4.5** – Amostras de fibras *Rockforce*® MS603 sem dispersão com ponteira de ultrassons. Escala: 200 µm, com duas ampliações.



**Figura 4.6** – Amostras de fibras *Rockforce*® MS603 com dispersão com ponteira de ultrassons (amplitude 50% durante 10 minutos); a) Escala: 500 µm; b) Escala: 200 µm.

A Figura 4.7a ilustra a suspensão polimérica com fibras *Rockforce*® MS603 (amostra Aus) após 31 dias da sua preparação e, como se pode observar, a amostra não apresenta aglomerados de fibras. Após o processo de *dipping* (Figura 4.7b) e vulcanização (Figura 4.7c) observa-se que realmente as fibras estão bem dispersas na matriz polimérica.



**Figura 4.7** – a) Amostra A<sub>US</sub>, 31 dias após a sua preparação; b) *Dipping* do *liner* na amostra A<sub>US</sub>; c) Amostra AA<sub>US</sub> após *dipping* e vulcanização.

#### **Adição de tensoativo não iônico na formulação da suspensão de fibras inorgânicas.**

Quando a área de superfície das interfaces e a tensão de superfície do líquido são elevadas, as partículas presentes no meio tendem a aglomerar. Desta forma, a presença de surfactantes permite diminuir essa tensão superficial levando à diminuindo da tendência que as fibras têm para se aproximarem, o que permite estabilizar a suspensão polimérica com fibras.

Comparando os resultados da Tabela IX.1 presente no Anexo IX, verifica-se que as fibras presentes nas amostras, contendo 1% de PEG-3000, são todas redispersáveis na suspensão polimérica ao fim de 31 dias. Com 1% de PEG-3000, o surfactante foi possivelmente adsorvido na superfície das fibras e formou um revestimento em seu redor, o que promoveu o afastamento entre elas e, por isso, melhorou os resultados de redispersibilidade. Já com 3% de surfactante, as fibras presentes nas amostras A<sub>P3</sub> e E<sub>P3</sub>, com apenas 1 dia de repouso, formaram um bloco e não foi possível redispersá-las novamente. Para as restantes amostras, após 1 dia de repouso, as fibras puderam ser dispersadas na suspensão polimérica, no entanto foi difícil a sua agitação. Ao fim de 4 dias, as fibras agregaram completamente, não sendo possível voltar a redispersá-las na fase polimérica. Desta forma, conclui-se que com 3% de PEG-3000, o sistema foi destabilizado, provavelmente devido ao excesso de polímero adicionado à formulação, o que levou à desorganização das moléculas do surfactante em redor das fibras, não evitando a agregação das fibras na suspensão polimérica.

Em relação às suspensões poliméricas com o PEG-PPG-PEG (*Pluronic F-127*), as amostras A<sub>CP1</sub> e C<sub>CP1</sub> apenas apresentaram redispersibilidade após 1 dia de repouso. As restantes amostras, mesmo após 31 dias de repouso continuam a ser redispersáveis na suspensão polimérica, embora seja mais difícil a sua agitação, em comparação com as amostras contendo PEG-3000. Por outro lado, as amostras com 3% em massa de PEG-PPG-PEG não

apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que nenhuma delas é redispersável na suspensão após 1 dia de repouso. O comportamento destas dispersões pode ser explicado tendo em conta a concentração micelar crítica deste surfactante ( $2,8 \times 10^{-6}$  mol/L) (Barry, 2014). Com 1% de PEG-PPG-PEG, a concentração do sistema ( $7,9 \times 10^{-7}$  mol/L) não se encontra acima da sua CMC e, portanto, não ocorre a formação de micelas. Desta forma, as moléculas do surfactante dispõem-se em redor das fibras, permitindo a estabilização do sistema. Já com 3% de PEG-PPG-PEG o sistema encontra-se acima ( $3,1 \times 10^{-6}$  mol/L) da sua CMC e, como tal, ocorre a formação de micelas. O facto de as amostras com esta quantidade de surfactante se agregarem tem a ver com o facto de as moléculas de surfactante interagirem preferencialmente entre si (formando micelas) do que com as fibras, o que pode ter levado à destabilização da suspensão e conseqüente agregação das fibras.

Tendo em conta os resultados obtidos para as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603 (Figura 4.8a e b), o surfactante que interagiu melhor com estas foi o PEG-3000 (1% em massa). Para validar estes resultados, foram realizadas amostras de luvas revestidas com a amostra  $A_{P1}$  e, observando a Figura 4.8c e d, pode concluir-se que as fibras ficaram bem dispersas na matriz polimérica, não se verificando a presença de aglomerados de fibras durante o processo de *dipping* e após a vulcanização.



**Figura 4.8** – a) Amostra  $A_{P1}$ , 31 dias após a sua preparação; b) Amostra  $A_{CP1}$ , 4 dias após a sua preparação; c) Luva obtida após *dipping* na amostra  $A_{P1}$ ; d) Amostra  $AA_{CP1}$  após processo de vulcanização.

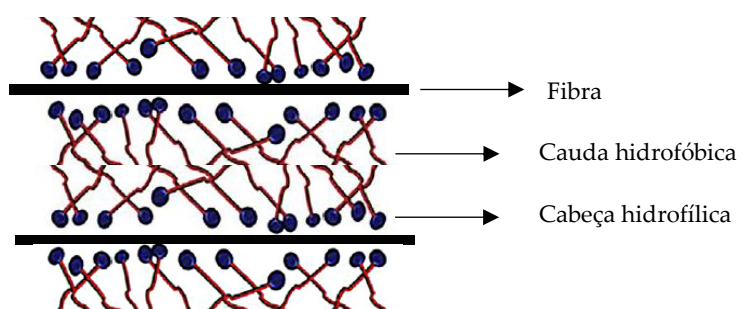
Através dos resultados obtidos, pode concluir-se, portanto, que a adição do polímero PEG – 3000 à formulação da suspensão de fibras promoveu uma boa separação das fibras. Tendo em conta que as fibras inorgânicas selecionadas para este projeto são hidrofílicas (polares), e que a NBR carboxilada também possui alguns grupos hidrofílicos COOH na sua estrutura química, sendo, contudo, sobretudo de natureza hidrofóbica, o objetivo foi tentar



criar forças repulsivas entre as fibras da suspensão polimérica. Desta forma, como o PEG-3000 possui uma parte hidrofílica constituída por poli(óxido de etileno) e uma parte de hidrocarbonetos hidrofóbica, a parte polar é adsorvida pela superfície das fibras e a parte apolar interage com as partes apolares das moléculas vizinhas de surfactante que se encontram adsorvidas nas restantes fibras (Figura 4.9), promovendo repulsão entre elas (George *et al.*, 2017).

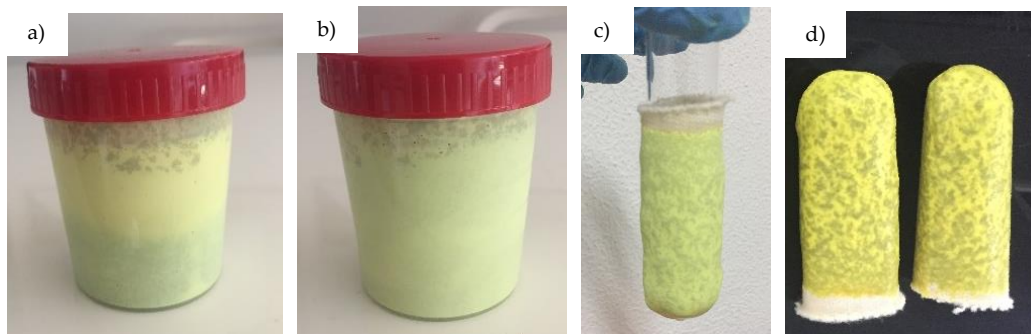
Foi escolhido um surfactante não iónico, visto que este tipo de surfactantes têm a particularidade de possuir grupos hidrofílicos sem carga iónica, o que permite a formação de gotículas sem dupla camada eléctrica (Daltin, 2011). Assim, estes são adsorvidos aleatoriamente em toda a superfície das fibras, levando ao revestimento completo destas (Richard *et al.*, 2003). A estabilização de dispersões com surfactantes não iónicos ocorre através da repulsão estérea que provocam as suas moléculas, dado que são cadeias muito longas com partes polares e apolares (Daltin, 2011). Desta forma, o surfactante consegue interagir com as fibras e ocupar o espaço entre elas, reduzindo/eliminando a sua interação e impedindo a sua aglomeração.

Na formulação da suspensão polimérica, a *Curing Paste* possui o tensioativo *Tamol* na sua constituição. A ação dispersante deste resulta do efeito repulsivo das suas cargas aniónicas fortes, evitando a separação das fases e/ou aglomeração (Rohm and Haas, 2008). Como este dispersante é aniónico (Karsa *et al.*, 1991), pode ser adicionado à formulação da suspensão de fibras um surfactante não iónico, uma vez que este, por não possuir carga na sua cadeia, não reage com o surfactante aniónico (Daltin, 2011). Assim, o PEG – 3000 não neutraliza as cargas do *Tamol*. A combinação destes dois surfactantes poderá mesmo ter ajudado na melhoria da estabilização das suspensões poliméricas realizadas, uma vez que ocorreram efeitos de estabilização eletrostáticos e estéreos devido à presença do surfactante aniónico e do não iónico, respetivamente, o que ajuda na estabilização de dispersões (Daltin, 2011).



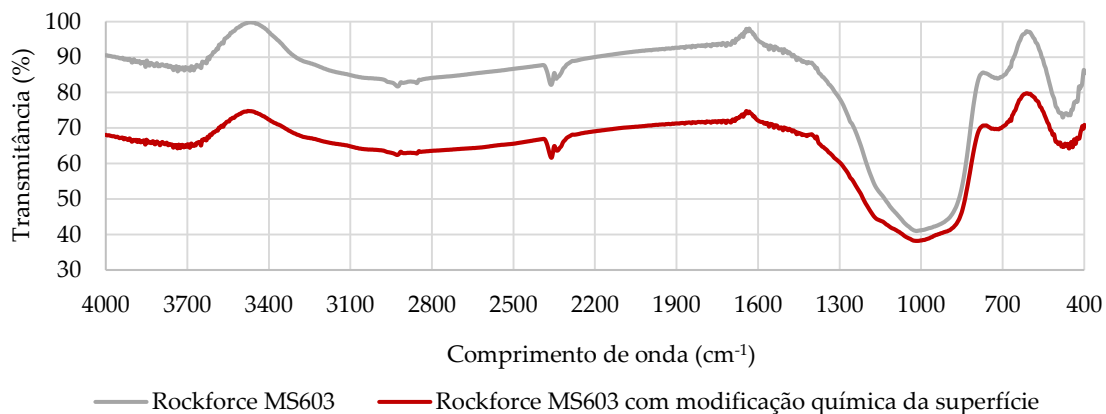
**Figura 4.9** – Mecanismo de adsorção do surfactante em redor das fibras *Rockforce® MS603* e estabilização estérea.

**Modificação da superfície das fibras inorgânicas utilizando a química sol-gel.** Pela análise da Tabela IX.1 do Anexo IX pode verificar-se que, utilizando a química sol-gel para modificação da superfície das fibras, a amostra  $A_{MTMS}$  apresenta resultados satisfatórios. As fibras presentes na amostra, apesar de sedimentarem (Figura 4.10a), ao fim dia 31 dias de repouso, elas continuam redispersíveis na matriz polimérica apenas com uma simples agitação (Figura 4.10b). No entanto, após o processo de *dipping* e de vulcanização, a amostra de luva apresenta aglomerados de fibras bem visíveis (Figura 4.10c e d).



**Figura 4.10** – a) Amostra  $A_{MTMS}$  com as fibras em repouso 31 dias após a sua preparação; b) Amostra  $A_{MTMS}$ , 31 dias após a sua preparação, com as fibras dispersas na fase polimérica após agitação; c) Amostra  $A_{MTMS}$  após *dipping*; d) Amostra  $AA_{MTMS}$  após vulcanização.

Com o objetivo de verificar se ocorreu modificação da superfície das fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603*, ou seja, se as fibras adquiriram propriedades hidrofóbicas, foi realizada uma análise FTIR. Obtiveram-se espectros na gama de comprimentos de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  para a amostra de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* sem tratamento químico (fibras originais) e com tratamento químico utilizando o precursor MTMS (Figura 4.11).



**Figura 4.11** - Espectros FTIR para amostra de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* com modificação da superfície e para a amostra de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* sem tratamento.

Analisando a Figura 4.11, verifica-se que os espectros obtidos para cada uma das amostras são muito semelhantes, o que permite concluir que as fibras com tratamento superficial não foram funcionalizadas em grande extensão. Assim, os grupos -CH<sub>3</sub> pendentes no precursor de sílica MTMS não são muito notórios no espectro obtido. Este estudo requer, portanto, um maior tempo de análise em trabalhos futuros.

As fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* estudadas pertencem à classe de fibras minerais inorgânicas da família dos aluminossilicatos, e são compostas essencialmente por dióxido de silício e por óxido de alumínio. Nos espectros obtidos são visíveis os picos característicos de aluminossilicatos. A Tabela 4.4 sumaria os grupos funcionais correspondentes a cada um dos picos obtidos em ambos os espectros, com base em valores apresentados na literatura (Saikia e Parthasarathy, 2010, e Cavaco *et al.*, 2015). De referir que a natureza química das fibras dificulta a verificação da funcionalização com silanos, já que os picos característicos da sílica existem já no espectro das fibras não funcionalizadas.

**Tabela 4.4** – Grupos funcionais atribuídos a cada um dos picos obtidos na análise FTIR para a amostra de fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* sem tratamento químico e com tratamento químico de superfície.

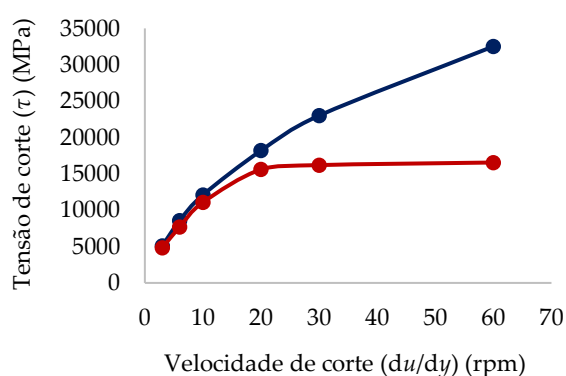
Comprimentos de onda típico para aluminossilicatos (cm <sup>-1</sup> ) (Saikia e Parthasarathy, 2010, e Cavaco <i>et al.</i> , 2015)	Amostra de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> sem tratamento químico de superfície (cm <sup>-1</sup> )	Amostra de fibras <i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> com tratamento químico de superfície (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional atribuído
3100-2800	2922,56	2895,59	-CH <sub>3</sub>
1019 – 1005 (intenso e largo)	1017,27	1011,48	Alongamento assimétrico Si – O – Si
700 - 686	718,35	704,86	Alongamento simétrico Si – O – Si
475 - 468	478,26	476,04	Flexão Si – O – Si

O facto de as fibras voltarem a estar dispersas na matriz polimérica e não formarem ligações fortes entre elas, é prova que adquiriram algum grau de hidrofobicidade após o tratamento químico, embora isso não seja comprovado pelo espectro. De facto, verificou-se que, durante a preparação da suspensão de fibras, as fibras funcionalizadas não se misturavam tão bem com a água em comparação com as fibras originais sem tratamento químico.

### 4.3. Reologia da suspensão polimérica: sem fibras e com fibras

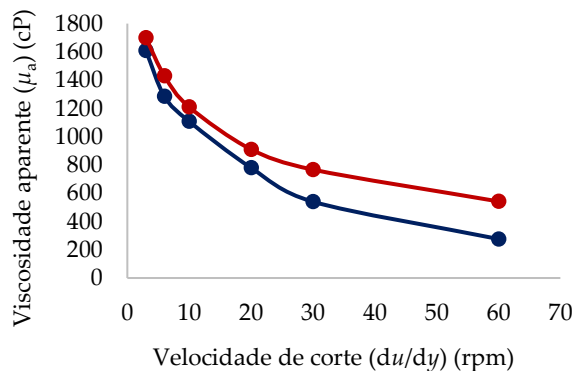
O comportamento reológico da suspensão polimérica é um dos parâmetros que tem de ser controlado durante o processo de produção dos revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas. A alteração da viscosidade afeta o processo de *dipping*, isto porque, diferentes viscosidades implicam diferentes tempos de imersão e de escorrimento, levando a alterações no *pick-up* da luva e, conseqüente modificação da sua espessura, o que tem um grande impacto nas propriedades mecânicas do produto final. Como tal, foi avaliada a viscosidade do composto, antes e depois da incorporação das fibras inorgânicas na matriz polimérica.

Na Figura 4.12 apresentam-se os reogramas correspondentes ao comportamento reológico da emulsão polimérica e da suspensão polimérica contendo fibras *Rockforce® MS603*. A Figura 4.13 apresenta a variação da viscosidade aparente em função de diferentes velocidades de corte, aplicadas em ambas.



● Emulsão polimérica ● Suspensão polimérica

**Figura 4.12** - Reograma do comportamento da suspensão polimérica.



● Emulsão polimérica ● Suspensão polimérica

**Figura 4.13** - Viscosidade aparente ( $\mu_a$ ) da suspensão polimérica em função da velocidade de corte.

Comparando os reogramas presentes na literatura (Wilkinson, 1960) com os reogramas obtidos (Figura 4.12), pode concluir-se que, tanto a emulsão como a suspensão polimérica, apresentam um comportamento pseudoplástico. No entanto, a viscosidade da suspensão polimérica apresenta valores mais elevados de tensão de corte do que os medidos para a emulsão polimérica. A viscosidade da emulsão polimérica, antes da adição de fibras, diminui com o aumento da velocidade de corte. Após a incorporação das fibras, esse comportamento

não é alterado, como se observa na Figura 4.13, confirmando o comportamento pseudoplástico de ambos os sistemas.

Segundo Einstein, a viscosidade de um sistema aumenta com a adição de partículas, uma vez que existe uma fração de volume ocupado por estas (Stickel e Powell, 2005). Assim, a viscosidade aparente da suspensão polimérica apresenta valores superiores, visto que a quantidade de sólidos aumenta no sistema após a adição das fibras inorgânicas.

Tendo em conta que a NBR (constituente maioritário da emulsão polimérica) se encontra na forma de emulsão estável, o seu comportamento pseudoplástico pode ser explicado com base na interação das micelas presentes na emulsão. No caso da suspensão polimérica, a pseudoplasticidade também pode ser explicada com base nisto, mas também pela interação das fibras dispersas na emulsão polimérica. O movimento de uma fibra é desencadeado a partir dos movimentos das fibras em seu redor, uma vez que ocorrem interações interparticulares entre elas. Quando a suspensão polimérica permanece em repouso, as fibras orientam-se aleatoriamente na fase polimérica, sendo que, nesta fase, elas se encontram no seu estado mínimo de energia. Assim, quando a suspensão é sujeita a uma força de corte muito reduzida, o sistema resiste às deformações e, por isso, a viscosidade é elevada. Quando a velocidade de corte aumenta, as fibras vão-se alinhando e o fluxo do meio é facilitado, por isso, a viscosidade aparente da suspensão é reduzida, induzindo o comportamento pseudoplástico (Chhabra, 1999).

Tendo em conta que, a incorporação das fibras inorgânicas não altera o tipo de reologia da emulsão polimérica, estas podem ser adicionadas a este tipo de compostos, desde que o valor da viscosidade seja mantido dentro do seu valor ótimo (entre 900 e 1200 cP) estabelecido pela empresa. Assim, estes dois parâmetros têm especial importância na produção de revestimentos poliméricos e têm de ser controlados durante o processo industrial, uma vez que a sua alteração significativa poderá levar à destabilização do sistema, levando à agregação das fibras e, por conseguinte, o comportamento reológico da suspensão polimérica também pode ser alterado.

#### 4.4. Avaliação da estabilidade das dispersões de fibras otimizadas: potencial zeta

Para analisar a estabilidade das dispersões de fibras otimizadas foram realizadas análises ao potencial zeta da superfície das fibras presentes na suspensão polimérica.

O pH é um parâmetro muito importante para garantir a estabilidade de dispersões e este pode interferir com os valores do potencial zeta. Neste caso, as fibras estudadas possuem cargas negativas e, portanto, o pH ótimo do meio tem de ser alcalino (Khoshnevisan e Barkhi, 2015). Na literatura, as fibras de silicatos que são provenientes de rochas possuem estabilidade elevada em meios alcalinos com pH entre 8 e 9, uma vez que o potencial zeta destas é máximo para esses valores de pH (Salopek *et al.*, 1992). Assim, se o pH do meio for ácido, o potencial zeta pode atingir valores mais próximos de zero, tornando a suspensão muito instável, induzindo à formação de agregados. No Anexo X, a Tabela X.1 mostra como pode ser classificada a estabilidade de suspensões consoante o valor do potencial zeta.

A análise de potencial zeta foi realizada às amostras A<sub>SD</sub> (suspensão polimérica sem otimização da dispersão de fibras), A<sub>P1</sub>, A<sub>MTMS</sub> e A<sub>US</sub>. Os resultados encontram-se ilustrados nas Figura X.1, X.2, X.3 e X.4 do Anexo X, respetivamente. A Tabela 4.5 sumaria os resultados obtidos de potencial zeta para cada uma das amostras analisadas.

**Tabela 4.5** – Resumo dos resultados obtidos de potencial zeta para cada uma das suspensões poliméricas analisadas.

Amostra	pH	Potencial zeta (mV)	Grau de estabilidade
A <sub>SD</sub>	8,7	-32,4 ± 4,78	Estabilidade média
A <sub>P1</sub>	8,8	-54,8 ± 10,4	Estabilidade boa
A <sub>MTMS</sub>	8,8	-58,9 ± 11,0	Estabilidade boa
A <sub>US</sub>	8,9	-63,1 ± 13,5	Estabilidade muito boa

A análise de potencial zeta permitiu averiguar que as fibras apresentam cargas negativas, uma vez que o valor do potencial para todas as amostras é negativo. Através da análise da Tabela 4.5 verifica-se que a amostra A<sub>SD</sub> apresenta uma estabilidade média (Riddick, 1967), uma vez que foi obtido um valor médio de potencial zeta de -32,4 mV. Comparando este resultado com os resultados obtidos para as restantes amostras, verifica-se que houve uma

melhoria significativa na estabilidade das suspensões poliméricas, após o uso dos métodos de dispersão de fibras estudados.

Para a amostra  $A_{P1}$  foi obtido um potencial zeta médio de -54,8 mV, pelo que a estabilidade desta amostra é considerada boa (Riddick, 1967). A melhoria deste resultado face a  $A_{SD}$  ocorreu devido à organização do tensoativo não iónico em redor das fibras.

A amostra  $A_{MTMS}$  também apresenta melhorias na sua estabilidade, uma vez que apresenta um valor médio de potencial zeta de -58 mV. No entanto, o processo de modificação das fibras inorgânicas, recorrendo à química sol-gel, terá de ser otimizado, uma vez que, após o processo de *dipping*, são visíveis aglomerados de fibras na superfície do *liner*, apesar de terem sido verificadas melhorias na redispersibilidade das fibras mesmo 31 dias após a sua preparação.

A amostra  $A_{US}$  apresentou os melhores resultados no que diz respeito à estabilidade da suspensão polimérica. Foi obtido um valor médio de potencial zeta de -63,1 mV, o que sugere que a estabilidade desta amostra é muito boa (Riddick, 1967). Assim, é possível concluir que os ultrassons quebraram as forças atrativas de Van der Waals entre as fibras e isso permitiu obter uma dispersão de fibras eficaz. Como a fase polimérica é composta essencialmente pela NBR carboxilada que, por possuir grupos funcionais carboxílicos (COOH), apresenta também algumas propriedades de interação com espécies hidrofílicas, existe uma boa interação das fibras na matriz polimérica. Verifica-se também que os valores do potencial zeta são maiores em módulo para amostras que contêm fibras mais bem dispersas, uma vez que a área exposta das fibras é maior, por não existirem aglomerados. Portanto, pode confirmar-se que a amostra com fibras inorgânicas mais bem dispersas é a amostra  $A_{US}$ .

Tendo em conta que, a estabilidade das dispersões depende em grande parte do valor do pH, para que estas suspensões se mantenham estáveis ao longo do tempo, basta manter este valor no seu valor ótimo (entre 8 e 9). Como se pode observar na Tabela 4.5, o pH das suspensões poliméricas encontra-se dentro da sua gama ótima e, por isso, se este valor for controlado, estas manter-se-ão nesse grau de estabilidade.

#### 4.5. *Performance* de resistência ao corte das luvas técnicas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas preparadas com diferentes métodos de dispersão

Com o objetivo de avaliar o impacto da incorporação de fibras inorgânicas, nomeadamente das fibras *Rockforce*<sup>®</sup> MS603, na resistência ao corte das luvas, foram realizados testes de CPPT às luvas finais obtidas.

Na Tabela 4.6 encontram-se os resultados obtidos em cada teste de resistência ao corte realizado e as Figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam as curvas obtidas em cada um deles. Observando a Tabela 4.6 pode concluir-se que, de facto, a incorporação de fibras em revestimentos poliméricos permite melhorias significativas, no que diz respeito à *performance* de resistência ao corte das luvas técnicas, como foi já comprovado no estudo preliminar realizado, no estudo de Campos *et al.* (2016) e no estudo de Joseph *et al.* (2015) (Secção 2.6).

Analisando as curvas obtidas, verifica-se que a amostra AA<sub>SD</sub> (Figura 4.18) e a amostra AA<sub>MTMS</sub> (Figura 4.20) são as que apresentam maior variabilidade nos resultados de corte. Ou seja, as 3 amostras de luvas utilizadas nos testes de corte não possuem fibras homogeneamente distribuídas, uma vez que existe uma discrepância nos valores de cada uma das amostras. Esta variabilidade provém do facto de os revestimentos possuírem alguns aglomerados de fibras e, portanto, a luva não é homogénea. No entanto, a *performance* ao corte destas amostras também foi melhorada significativamente em relação à amostra de luva sem fibras no seu revestimento (amostra FB070).

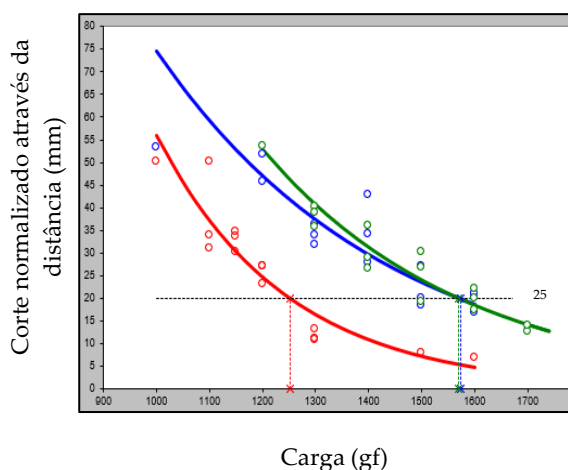
Por outro lado, para as amostras AA<sub>P1</sub> (Figura 4.19) e AA<sub>US</sub> (4.21), as curvas com os resultados de corte aproximam-se mais umas das outras e, como tal, o desvio padrão é muito inferior, face às outras duas amostras, ou seja, não apresentam tanta variabilidade nos resultados de corte. Assim, as 3 amostras utilizadas em cada teste são aproximadamente semelhantes. Deste modo, é possível concluir que estas possuem revestimentos poliméricos com fibras mais bem dispersas na matriz polimérica.

O facto de as fibras serem morfologicamente muito irregulares também implica que haja sempre alguma variabilidade nos resultados. No entanto, como se pode comprovar, com a melhoria da dispersão de fibras, a variabilidade dos resultados diminui, o que permite melhorar a *performance* da luva, diminuindo a probabilidade da ocorrência de falhas no produto final.

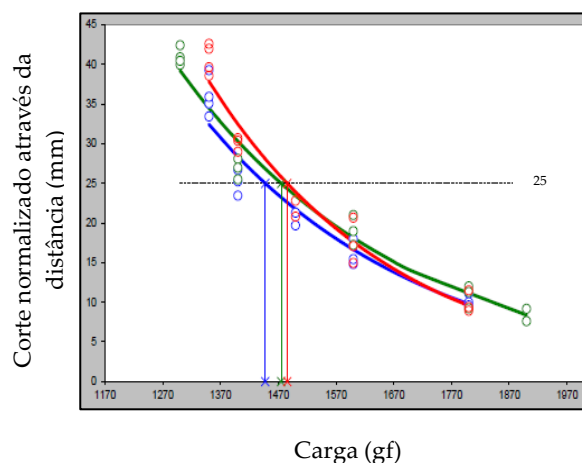


**Tabela 4.6** – Resumo dos resultados obtidos para os testes de resistência ao corte (CPPT) efetuados às amostras de luvas com revestimentos incorporando fibras inorgânicas.

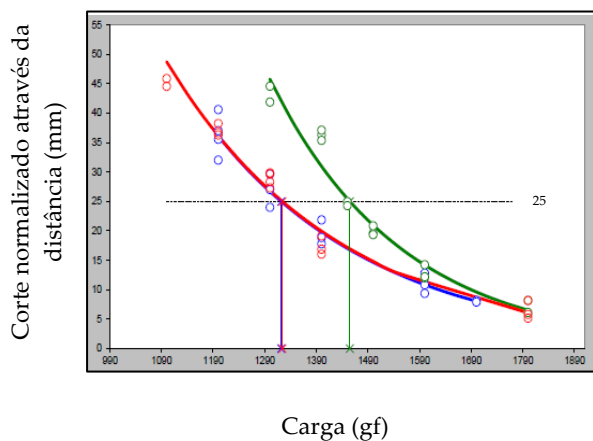
Fibras	Amostra de luva com revestimento	Teste CPPT		
		Classificação média da força (gf)	Desvio-padrão	Nível de performance de resistência ao corte
-	FB070 (sem fibras)	476	-	1
Rockforce® MS603	AA <sub>SD</sub>	1465	184,5	3
	AA <sub>P1</sub>	1470	19,6	3
	AA <sub>MTMS</sub>	1367	76,2	3
	AA <sub>US</sub>	1396	20,8	3



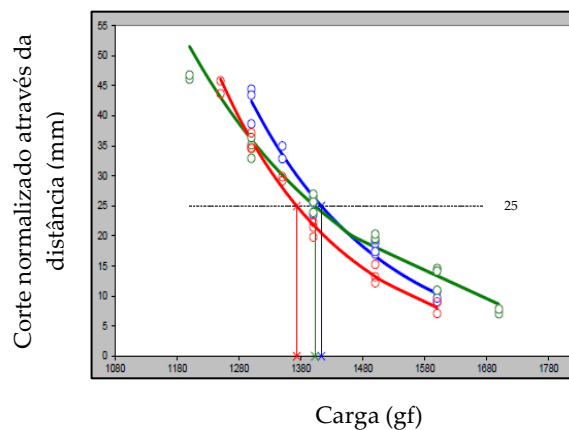
**Figura 4.14** - Curvas obtidas no teste CPPT realizado a 3 amostras de luvas AA<sub>SD</sub>.



**Figura 4.15** - Curvas obtidas no teste CPPT realizado a 3 amostras de luvas AA<sub>P1</sub>.



**Figura 4.16** - Curvas obtidas no teste CPPT realizado a 3 amostras de luvas AA<sub>MTMS</sub>.



**Figura 4.17** - Curvas obtidas no teste CPPT realizado a 3 amostras de luvas AA<sub>US</sub>.

#### **4.6. Proposta de implementação da tecnologia de dispersão de fibras mais promissora no processo de fabrico de luvas técnicas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas**

Melhorar a dispersão das fibras inorgânicas na suspensão polimérica constituiu o principal desafio da presente dissertação. Tendo em conta os resultados apresentados anteriormente, chegou-se à conclusão que os métodos de dispersão promissores são a tecnologia de ultrassons, recorrendo a uma ponteira, e a incorporação do surfactante PEG-3000 (1% em massa) na suspensão de fibras.

Uma vez que a Ansell produz uma enorme quantidade de produtos diferentes, é importante que o método de dispersão de fibras adotado seja compatível com todas as formulações dos compostos poliméricos que contenham fibras inorgânicas. A adição do tensioativo não iónico PEG-3000 (1% em massa), desde que não esteja em excesso, irá promover uma boa interação com as fibras, proporcionando uma boa dispersão destas na matriz polimérica. Deste modo, e tendo em conta que, o surfactante interage maioritariamente com as fibras, a sua incorporação em outras formulações de suspensões, poderá não interferir com a química destas, pelo que este método pode ser usado em qualquer produção de revestimentos poliméricos contendo fibras inorgânicas. No entanto, para este método ser implementado a nível industrial teriam de ser avaliadas e testadas todas as formulações que contenham fibras inorgânicas, para garantir o bom desempenho do produto final.

Por outro lado, o método de dispersão utilizando ponteira de ultrassons, por ser um método mecânico, não interfere com a química da suspensão polimérica, é um método limpo, de fácil implementação e pode ser utilizado na produção de qualquer um dos revestimentos poliméricos da Ansell que contenham fibras. Portanto, este método é o que apresenta maior potencial para o processo produtivo de luvas com revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas.

Embora a tecnologia de ultrassons já tenha sido descoberta desde meados do século XX, apenas nos últimos 20 anos se tem tentado implementar esta tecnologia a nível industrial e apenas um número reduzido de unidades industriais já a utiliza (Juarez, 2009). A energia proveniente dos ultrassons tem despertado um enorme interesse em diversas indústrias, nomeadamente nas que necessitem de garantir boas dispersões de partículas num determinado meio líquido ou gasoso. Já foi desenvolvido um reator com cavitações ultrassónicas para dispersões de líquidos em meio contínuo, nomeadamente para o

processamento de tintas (Colorpaint, 2005). Neste reator foram incorporados 3 transdutores em câmara fechada. No entanto, a questão que se levanta relativamente à implementação de ponteiros de ultrassons, acopladas a outros equipamentos, a nível industrial, é o desenvolvimento de sistemas que tenham geradores e transdutores com potência suficiente para uma grande escala, e que sejam especificamente adaptados a uma determinada operação unitária (Juarez, 2009).

Apesar dos custos de investimento e custos energéticos associados à implementação de ponteiros de ultrassons acopladas a equipamentos, esta tecnologia constitui uma boa opção para o processo produtivo de luvas com revestimentos incorporando fibras inorgânicas. Deste modo, e tendo em conta que a incorporação destas nos revestimentos poliméricos aumenta o valor acrescentado dos produtos produzidos pela Ansell, a curto prazo haverá retorno de investimento. No entanto, teriam de ser avaliados todos os custos inerentes a esta tecnologia e os custos relativos à utilização do tensioativo não iónico para, através dos prós e contras, ser possível avaliar qual seria a melhor opção e a mais rentável.

Na Figura 4.18 apresenta-se uma proposta de implementação da tecnologia de ultrassons, no laboratório de mistura da Ansell Portugal. A suspensão de fibras é preparada pela mistura dos seus constituintes no misturador 1. De seguida, esta mistura é transportada para um tanque fechado com ponteiros de ultrassons acopladas, que permitem a propagação dos ultrassons no meio líquido, os quais permitem a quebra das forças de Van der Waals entre as fibras, e conduzem a uma dispersão de fibras melhorada na fase contínua. No misturador 2 é preparada a emulsão polimérica, e o composto resultante é enviado para o misturador 3, onde é misturado com o composto proveniente do reator com ultrassons. A suspensão polimérica resultante é enviada para a linha de produção, onde é realizado o processo de *dip-coating*, seguido de vulcanização. O composto que não for utilizado no *dipping* é encaminhado para um tanque de armazenamento e, visto que as fibras são redispersáveis na suspensão polimérica, este pode ser guardado e reaproveitado para outra produção.



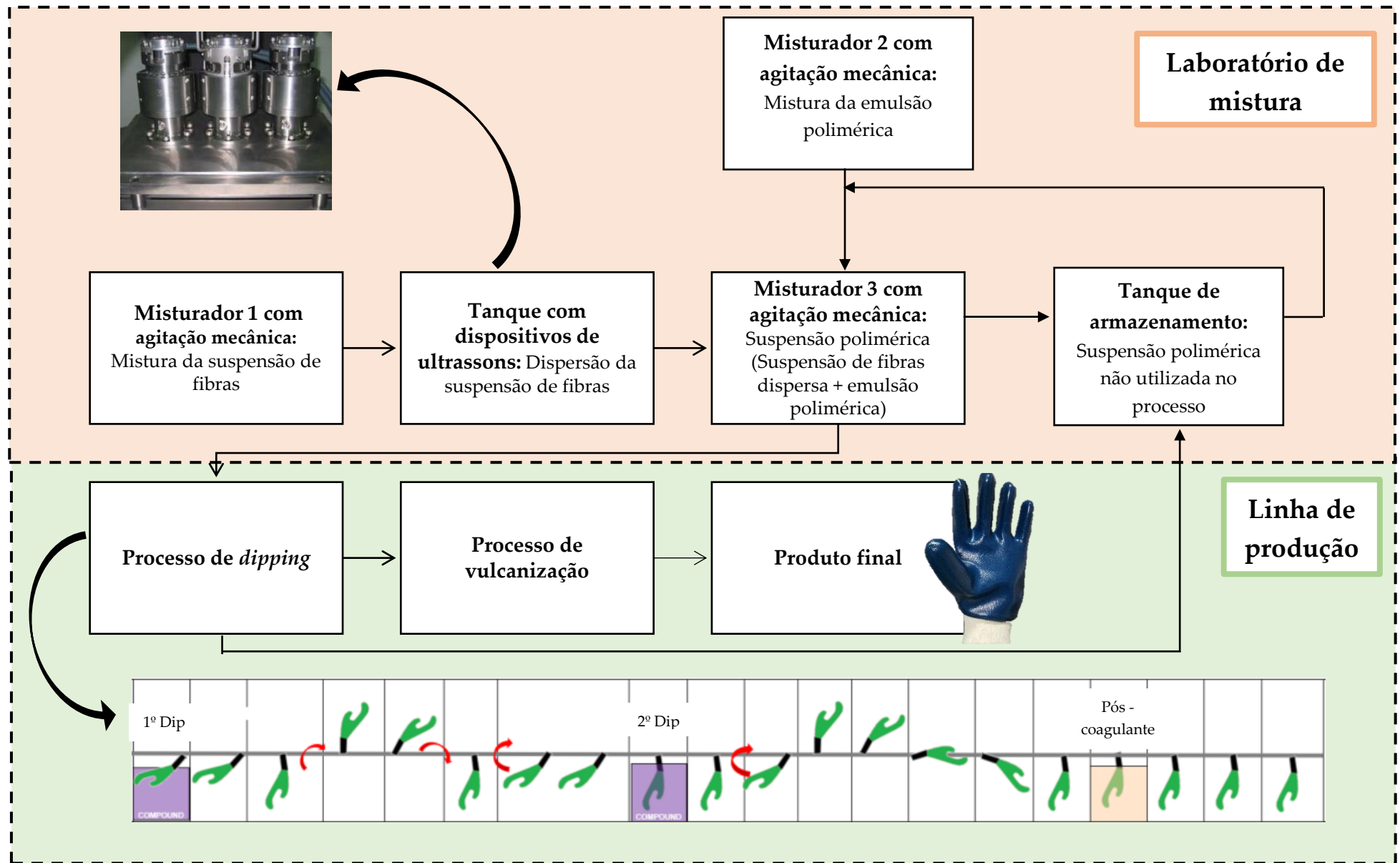


Figura 4.16 - Esquema ilustrativo da proposta de implementação de um tanque com ultrassons no processo produtivo das luvas com revestimentos incorporando fibras inorgânicas.



## 5. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

Para avaliar o impacto da incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos de luvas têxteis, foram selecionadas fibras minerais inorgânicas da família dos aluminossilicatos (*Rockforce*<sup>®</sup> *MS603*) e silicatos de cálcio (*NYAD*<sup>®</sup> *MG*, *NYAD*<sup>®</sup> *G*, *NYAD*<sup>®</sup> *M400* e *NYAD*<sup>®</sup> *M200*). Estas foram incorporadas em revestimentos poliméricos constituídos maioritariamente por borracha de acrilonitrilo-butadieno (NBR) carboxilada.

Com o objetivo de caracterizar em termos de dimensão (diâmetros de *Feret* e *aspect ratio* (L/D)) as fibras inorgânicas *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* e *NYAD*<sup>®</sup> *MG* e confrontar com a ficha técnica disponibilizada pelo fornecedor, foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica com análise de imagem e microscopia eletrónica de varrimento (SEM). Tendo em conta os resultados obtidos em ambas as técnicas, conclui-se que as fibras *Rockforce*<sup>®</sup> *MS603* apresentam forma cilíndrica e elevada heterogeneidade no seu tamanho, com valores discrepantes entre técnicas e fornecedores. No caso das fibras *NYAD*<sup>®</sup> *MG*, de forma paralelepipedica, os resultados foram mais concordantes.

Um estudo preliminar permitiu concluir que a incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos aumenta significativamente a resistência ao corte das luvas, passando de um nível 1 para um nível 3 de corte (segundo a norma ASTM F1790-97). No entanto, se for apenas utilizada a agitação mecânica na dispersão prévia das fibras, a variabilidade dos resultados em cada teste é muito significativa, e entre laboratórios também. Foi também possível observar que, utilizando este método de dispersão, se a suspensão polimérica permanecer em repouso durante algumas horas, as fibras sedimentam e formam um bloco, não se conseguindo redispersá-las na matriz polimérica.

Durante o estudo preliminar, ainda se avaliou o impacto do *aspect ratio* das fibras inorgânicas, no que diz respeito à melhoria da *performance* ao corte dos revestimentos poliméricos incorporando fibras. Através de uma análise estatística, foi possível concluir que, os revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas com  $L/D < 10$ , não apresentam piores resultados de resistência ao corte face aos revestimentos incorporando fibras inorgânicas com  $L/D > 10$ . Em relação ao diâmetro das fibras, a resistência ao corte de revestimentos incorporando fibras com  $D < 5 \mu\text{m}$ , também não apresentou piores resultados quando comparados com os resultados de resistência ao corte de revestimentos incorporando fibras com  $D > 50 \mu\text{m}$ .

Numa fase posterior, para otimização da dispersão das fibras inorgânicas na matriz polimérica, foram estudados diferentes métodos de dispersão mecânicos e químicos e foi avaliada a redispersibilidade das fibras na suspensão polimérica após prolongado tempo de repouso. Foi possível concluir que o método mecânico mais eficaz foi a utilização de ponteira de ultrassons (30% amplitude; 10 minutos). Este método promoveu uma boa dispersão de fibras em todas as amostras e, após 31 dias de repouso, estas continuam a ser redispersáveis na suspensão polimérica. Através de um microscópio ótico, verificou-se ainda que usando uma amplitude de 50%, durante 10 minutos, não ocorreu quebra das fibras.

Quanto aos métodos químicos testados, o que apresentou melhores resultados de dispersão das fibras na suspensão polimérica foi a adição do tensoativo não iônico PEG-3000 (1% em massa). Também foi realizada a modificação da superfície das fibras *Rockforce® MS603*, recorrendo à química sol-gel e utilizando o precursor MTMS. O objetivo era tornar as fibras hidrofóbicas para que não agregassem. Os resultados de FTIR revelaram que as fibras inorgânicas, após tratamento químico, não sofreram funcionalização em grande extensão. No entanto, as fibras funcionalizadas apresentam uma melhor dispersibilidade na suspensão polimérica, o que permite concluir que as fibras adquiriram algum grau de hidrofobicidade. Por sua vez, a redispersibilidade das fibras após funcionalização também foi conseguida e, mesmo após 31 dias de repouso, as fibras conseguem voltar a estar dispersas na suspensão polimérica com uma simples agitação. No entanto, após o processo de *dipping* e vulcanização, o aspeto da amostra da luva final apresentou aglomerados de fibras bem visíveis. Assim, este método poderá ser eficaz na dispersão das fibras, mas terá de ser otimizado, requerendo maior tempo de análise em trabalhos futuros. Teriam de ser otimizadas as concentrações de precursor e de base na solução, assim como os tempos de agitação das fibras com a mistura reacional.

Para verificar se a incorporação das fibras inorgânicas na emulsão polimérica afetava o comportamento reológico das suspensões poliméricas obtidas, foi avaliada a sua reologia antes e após a incorporação das fibras inorgânicas. Assim, foi possível concluir que a emulsão polimérica (sem fibras) apresenta um comportamento típico de um fluido pseudoplástico. Após a adição das fibras *Rockforce® MS603*, o comportamento pseudoplástico manteve-se.

A estabilidade das suspensões de fibras preparadas para cada um dos métodos que se mostraram eficazes na dispersão das fibras *Rockforce® MS603*, foi analisada pela análise do potencial zeta das fibras. Assim, os resultados de potencial zeta para as amostras com dispersão de fibras otimizada, amostras  $A_{PI}$  (-54,8 mV),  $A_{MTMS}$  (-58,9 mV) e  $A_{US}$  (-63,5 mV),



foram melhorados significativamente em comparação com o potencial zeta obtido para a amostra sem aplicação destes métodos (com apenas agitação mecânica),  $A_{SD}$  (-32,4 mV). Assim, a estabilidade das fibras na fase polimérica aumentou de forma relevante.

Por fim, para analisar se a *performance* de resistência ao corte foi melhorada com a aplicação de cada um dos métodos de dispersão, foram realizados testes de CPPT às amostras vulcanizadas. Verificou-se que, a incorporação de fibras inorgânicas em revestimentos poliméricos melhorou significativamente o desempenho de resistência ao corte das amostras obtidas, como já se tinha verificado no estudo preliminar. Assim, a amostra sem fibras no seu revestimento polimérico (Amostra FB070) apenas necessita de 475 gf para que sejam cortados 25 mm da amostra, já a  $AA_{SD}$  precisa de 1465 gf, a  $AA_{PI}$  de 1470 gf, a  $AA_{MTMS}$  de 1367 gf e a amostra  $AA_{US}$  de 1396 gf. Apesar dos resultados serem todos semelhantes para as luvas com revestimentos contendo fibras inorgânicas, foi possível concluir que a amostra  $AA_{SD}$  apresenta muita variabilidade nos resultados do teste de corte (D.P = 184,5). A amostra de luva  $AA_{MTMS}$  diminui esta variabilidade (D.P = 76,2) face à amostra  $AA_{SD}$ . No entanto, a variabilidade de resultados foi reduzida significativamente para as amostras  $AA_{PI}$  (D.P = 19,6) e  $AA_{US}$  (D.P = 20,8).

Com a presente dissertação, comprovou-se através dos testes de resistência ao corte que a adição do PEG-3000 (1% em massa) e a utilização de uma ponteira de ultrassons são métodos que solucionaram o problema da dispersão de fibras inorgânicas na matriz polimérica e reduziram a variabilidade dos resultados de *performance* ao corte dos revestimentos poliméricos. Ambos os métodos são eficazes, são de fácil implementação a nível industrial e acrescentam valor ao produto final, aliado ao facto de ser possível atingir níveis de resistência ao corte elevados nos revestimentos poliméricos a um baixo custo, quando comparados com os custos de produção de uma luva têxtil (*liner*) resistente ao corte, obtida a partir de fibras técnicas. A adição do tensioativo não iónico à suspensão de fibras, desde que esteja na concentração adequada, irá promover uma boa dispersão. A incorporação deste surfactante nas formulações de compostos da Ansell que contenham fibras, poderá não afetar as propriedades dos revestimentos, mesmo que estejam presentes outros químicos na formulação, uma vez que este interage maioritariamente com as fibras inorgânicas. No entanto, no futuro teria de ser avaliado o impacto deste surfactante em outras formulações, para garantir que este não interfere com as propriedades do produto final. Já a utilização da ponteira de ultrassons, por ser um método mecânico, não interfere com a química da

suspensão polimérica e, por isso, pode ser utilizado na produção de qualquer um dos revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas desenvolvidos pela Ansell.

As perspectivas futuras para este projeto seriam o estudo do impacto da adição do PEG-3000 (1% em massa) a outras formulações, e/ou a implementação da tecnologia de ultrassons no processo de fabrico de luvas da Ansell Portugal. Assim, o próximo passo seria avaliar os custos inerentes à introdução de um tanque com ponteiras de ultrassons acopladas na sala de mistura da fábrica, e consequente custo de produção das luvas com revestimentos poliméricos incorporando fibras dispersas com esta tecnologia.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akovali G., (2012) *“Advances in Polymer Coated Textiles”*, Edited by Guneri Akovali, Published by Smithers Rapra Technology Ltd, Shawbury, Shrewsbury, SY4 4NR, UK.
- Almeida T., Fernandes A., Marques E., Carneiro L., Carvalho M., Xavier V., (2016) *“Guia de Seleção de Luvas de Proteção – Riscos Químicos”*, APSEI – Associação Portuguesa de Segurança: Núcleo Autónomo de Segurança no Trabalho.
- Ansell, (2017), Localizador de Produtos: Proteção, in: <https://industrialcatalogue.ansell.eu>, acessado a 20 de setembro de 2017.
- Babick F., (2016) *“Suspensions Colloidal Particles and Aggregates”*, Particle Technology Series, Springer International Publishing Switzerland.
- Bakis E., Bank C., Brown L., Cosenza E., Davalos F., Lesko J., Machida A., Rizkalla H. and Trintafilou C., (2002) *“Fiber-Reinforced Polymer Composites for Construcion – State-of-the-art Review”*, American Society of 150th Anniversary Civil engineers Paper.
- Barry A, Barry N., (2014) *“Pluronic block-copolymers in medicine: from chemical and biological versatility to rationalisation and clinical advances”*, Polymer Chemistry – Royal Society of Chemistry, 5. pp. 3291-3297.
- Brinker C., Scherer G., (1990) *“Sol–gel science - the physics and chemistry of sol–gel processing”*, 1ª edição, Academic Press, pp. 357-405.
- Byrnes M., (1975), (Req: Bryrnes Sr Robert M), *“Protective glove for use in meat processing plants”*, US 3883898 A.
- Callister W., (2002) *“Ciência e Engenharia de Materiais – Uma introdução”*, traduzido por Sérgio Murilo Stamile Soares, editado por LTC – Livros Técnicos e científicos Editora S.A.
- Campos M., Oliveira G., Costa M., Gonçalves P., (2016), (Req.: Ansell Limited), *“Cut resistance fabric, articles”*, WO 2016070229 A1.
- Cavaco A., Ramalho A., Pais C., Durães L., (2015) *“Mechanical and structural characterization of tibial prosthetic interfaces before and after aging under simulated servisse conditions”*, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, Volume 43, pp. 78-90.
- Chang R., (2005) *“Química”*, oitava edição do original Chemistry, Eight Edition, Edited by McGraw - Hill de Portugal, Lda.
- Chemical Book, (2017) *“Polyethylene-polypropylene glycol”*, in <https://www.chemicalbook.com>, acessado a 23 de dezembro de 2017.

- Chhabra P., (1999) *"Non-Newtonian Flow in the Process Industries – Fundamentals and Engineering Applications"*, published by Butterworth – Heinemann.
- Claub B., Fitzer E., (2011) *"Fibers, 11. Inorganic Fibers, Survey"*, Ullmann's – Encyclopedia of industrial chemistry.
- Colorpaint, (2005) *"Design and application at industrial scale of a new ultrasound device to enhance pigment in painting"*, EU Project, GROWTH – CRAFT (001-1320), 2003-2005
- Coran A., *"Vulcanization"*, in Mark E, Erman B., Eirich R., (1994) *"Science and Technology of Rubber"*, 2nd edn, San Diego, CA, Academic Press, 339-385.
- Crawford R., (1985) *"Plastics and rubber: Engineering Design and Applications"*, Edited by Amer Society of Mechanical, Published by Mechanical Engineering Publications Limited.
- Daltin D., (2011) *"Tensioativos – química, propriedades e aplicações"*, edited by Edgard Blucher Ltda.
- Dantas J., Moreira C., (2011) *"O processo de inovação"*, Lidel - edições técnicas.
- Derkach S., (2009) *"Rheology of emulsions"*, Advances in Colloid and Interface Science 151 1-23.
- Diefendorf R., Beetz C., Daumit G., Edie D., Jafre M., James A., Lin R., Panar M., Prewo K., Schoenberg T., Sorenson J., Sowman H., Zweben C., (1992) *"High Performance Synthetic fibers for composites"*, National Materials Advisory Board – Comission on Engineering and Technical Systems National Research Council.
- Dorched S., Abbasi H., (2008) *"Silica Aerogels: Synthesis, Properties and Characterization"*, Journal of Materials Processing Technology, 199 (1-3).
- DuPont, (2017) *"Technical Guide for Kevlar® Aramid Fiber"*, Section II: Properties of DuPont™ Kevlar®.
- Dyneema®, (2017) *"Cut Protection. For the toughest working hands"* in: <https://www.dsm.com>, acessado a 21 de setembro 2017.
- Elma®, (2017) *"Ultrasonics. Steam. Ultraclean"*, in: <https://www.elma-ultrasonic.com>, acessado a 18 de dezembro de 2017.
- Ferreira A., Faria N., Rocha F., Teixeira J., (2011) *"Using an Online Image Analysis Technique to Characterize Sucrose Crystal Morphology during a Crystallization Run"*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50, 6990-7002.
- Fibrenamics - Fibre the future, (2017) *"Advanced materials"*, in <https://www.web.fibrenamics.com>, acessado a 20 de outubro de 2017.

- George N., Bipinbal K., Bhadrans B., Mathiazhagan A., Joseph R., (2017) “*Segregated network formation of multiwalled carbon nanotubes in natural rubber through surfactant assisted latex compounding: A novel technique for multifunctional properties*”, Journal Polymer 112 264-277.
- Gilleo B., (2007) “*Coatings technology – Fundamentals, Testing and Processing Techniques*”, Edited by Arthur A. Tracton, previously Published in *Coatings Technology Handbook*, Third Edition.
- Goldschmidt A., Streitberger H., (2007) “*Basics of Coating Technology*”, 2nd revised Edition, BASF Handbook on Basics of Coating Technology.
- Goodwin W., Hughes, W., (2008) “*Rheology for chemists: an introduction*”, The royal society of chemistry, Cambridge.
- Hielscher, (2017) “*Ultrasonic Homogenizers for Liquid Processing*”, in <https://www.hielscher.com>, acessado a 4 de novembro de 2017.
- Horiba, (2016) “*PSA – Guidebook*”, Horiba instruments, INC, in <http://www.horiba.com>, acessado a 18 de dezembro de 2017.
- Iqbal N., Sagar S., Khan M., Bassyouni M., Khan Z., (2013) “*Aluminium Silicate Fibers Impregnated Acrylonitrile Butadiene Rubber Composites: Ablation, Thermal Transport/StABILITY, AND Mechanical Inspection*”, Journal of Applied Polymer Science, DOI: 10.1002/APP.39717.
- Jahromi H., Bakhshandeh G., Jahromi A., Saeb M., Ahmadi Z., Pakdel A., (2015) “*A comparative Study to Assess Structure-Properties Relationships in (Acrylonitrile Butadiene Rubber) – based Composites: Recycled Microfillers versus Nanofillers*”, Journal of Vinyl and Additive Technology, DOI: 10.1002/vnl.21471.
- Joseph H., Verdaasdonk P., (2015), (Req. Zuideveld, Mihaela *et al.*, DSM Intellectual Property), “*Cut resistance article*”, EP 2556109 B1.
- Juarez J., (2009) “*High-power ultrasonic processing: recente developments and prospective advances*”, Elsevier’s online collection of high quality conference proceedings, Physics Procedia 3 (2010) 35-47
- Karsa D., (1999) “*Industrial Applications of Surfactants IV*”, Edited by David R. Karsa, Akcros Chemicals Ltd, Manchester, UK (Special Publication No. 230), published by The Royal Society of Chemistry.

- Karsa D., Goode J., Donnelly P., (1991) *"Surfactants Applications"*, Edited by D. R. Karsa, J. M. Goode, P. J. Donnelly, Springer Science, Published by Blackie and Son Ltd in 1991 (pp. 35).
- Khoshnevisan K., Barkhi M., (2015) *"Information about Zeta Potential"*, Institute of Agricultural Biotechnology, Nano Department, Karaj, TEhran, Iran.
- Li Z., Sun H., Li C., Lu Y., Ning N., Zhang L., Tian M., (2016) *"Dispersion and Filler Network Structure of Fibrillar Silicates in Elastomers"*, Chinese Journal of Polymer Science, Vol. 34, No. 7, (2016), 858-872.
- Lowe T., (1929), (Req: Alexander Highland), *"Butcher's glove"*, US 1736928 A.
- Mallick P., (2007) *"Fiber Reinforced Composites – Materials, Manufacturing and Design"*, Third Edition, Edited by Taylor e Francis Group, LLC.
- Maniasso N., (2001) *"Ambientes Micelares em Química analítica"*, Quim. Nova, Vol. 24, No. 1, 87-93.
- Mao N., (2014) *"High Performance textiles and their applications"*, Edited by Carl A. Lawrence, Published by Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, pp. 31-131.
- Mark J., Erman B., Roland C., (2013) *"The Science and Technology of Rubber"*, Fourth Edition, Edited by Burak Erman, James E. Mark, C. Michael Roland, Elsevier Inc.
- Massey S., (2002) *"Mecânica dos fluidos"*, traduzido por J. R. Guedes de Carvalho do original *"Mechanics of fluids"* (6th Edition), publicada por acordo com Chapman & Hall (Imprint of Thomson Science & professional, London, UK).
- Masuelli M., (2013) *"Introduction of fibre-reinforced polymers – Polymers and Composites: Concepts, properties and processes"*, Edited by Martin Alberto Masuelli.
- Merck KGaA, (2017) *"Polyethylene glycol 3000"*, in <http://www.merckmillipore.com>, acedido a 23 de dezembro de 2017.
- Mertens W., (2011) *"The benefits of Lapinus Fibres - CoatForce® and Rockforce® as functional coating additives"*.
- Morrison J., Porter M., (1984) *"Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization"*, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 57, No. 1, pp. 63-85.
- Nagdi K., (1987) *"Manuale della Gomma"*, Edited by Tecniche Nuove.
- Nycominerals, (2017) *"NYAD® - Untreated Wollastonite"*, in <http://www.imerys-additivesformetallurgy.com>, acedido a 20 de outubro de 2017.

- Oakley E., Johnson G., Lanieve H., (2000), (Req: Hoechst Celanese Corporation), *“Polymeric articles having improved cut\_resistance”*, US 6080474 A.
- Oliveira A., Lopes G., (2010) *“Mecânica dos fluidos”*, 4.<sup>a</sup> Edição, editado por Lidel – edições técnicas, lda.
- Park E., (2007) *“Mechanical Properties and Processibility of Glass-Fiber-Wollastonite and Fluoro-Rubber-Reinforced Silicone Rubber Composites”*, Journal of Applied Polymer Science, Vol.105, 460-468.
- Richard C., Balavoine F., Schultz P., Ebbesen T., Mioskowski C., (2003) *“Supramolecular self-assembly of liquid derivatives on carbon nanotube”*, Science 300 775 – 778.
- Riddick T., (1967) *“Control of colloid stability through Zeta-potential*, Edited by Zeta-Meter, Incorporated, New York.
- Rohm, Haas, (2008), *“Tamol SN - Technical Data Sheet – Dow Chemical”*, May 2001 FC – 162b.
- Saikia B., Parthasarathy G., (2010) *“Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India”*, Journal of Modern Physics, 1, 206-210.
- Salopek B., Krasic D., Filipovic S., (1992) *“Measurement and Application of Zeta-Potential”*, Rudarsko-geolosko-naftni zbornik, vol. 4, str. 147-151.
- Simpson R., (2002) *“Rubber Basics”*, Edited by R. B. Simpson, Published by Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, SY4 4NR, UK.
- Stickel J., Powell R., (2005) *“Fluid mechanics and rheology of dense suspensions”*, Annu. Rev. Fluid Mech 37: 129-49.
- Tangboriboon N., Chankasem N., Sangwan N., Sirivat A., (2016) *“Semi-rigid foams of calcium silicate (CaSiO<sub>3</sub>) embedded in natural rubber latex”*, Plastics, Rubber and Composites, Vol. 45, No. 7.
- Thomas C., Tomlal E., Selvin P., Sabu T., Joseph K., (2010) *“High-Performance Nanocomposites based on Acrylonitrile-Butadiene Rubber with Fillers of Different particle size: Mechanical and Morphological studies”*, Polymer composites, DOI: 10.1002/pc.20938.
- Tian M., Bai X., Yang D., Kang H., Yang J., Zhang L., (2012) *“High Performance and Functionality Modification of Elastomer Materials”*, Acta Polymerica Sinica, DOI: 10.3724/SP. J. 1105. 2012. 11412.

Walker J., (2017) "*Elastomer Engineering Guide*", Sealing Products and Services Ltd, Lion House, Oriental Road, Woking, Surrey GU22 8AP, United Kingdom. Reg No. 00264191 England.

Wallenberger T., Naslain R., Macchesney B., Ackler D., (2000) "*Advanced Inorganic Fibers: Processes — Structure — Properties — Applications*", Edited by F. T. Wallenberger.

Wilkinson L., (1960) "*Non-Newtonian Fluids — Fluids Mechanics, Mixing and Heat Transfer*", Pergamon Press Inc.

Zhao M., Xu P., Chen Y., (2012) "*Preparation and Characterization of CaSiO<sub>3</sub>/Natural Rubber Composites*", *Advanced Materials Research* Vols. 581-582 pp. 659-662.



---

---

# ANEXOS

---

---



## Anexo I - Breve história da Ansell Portugal

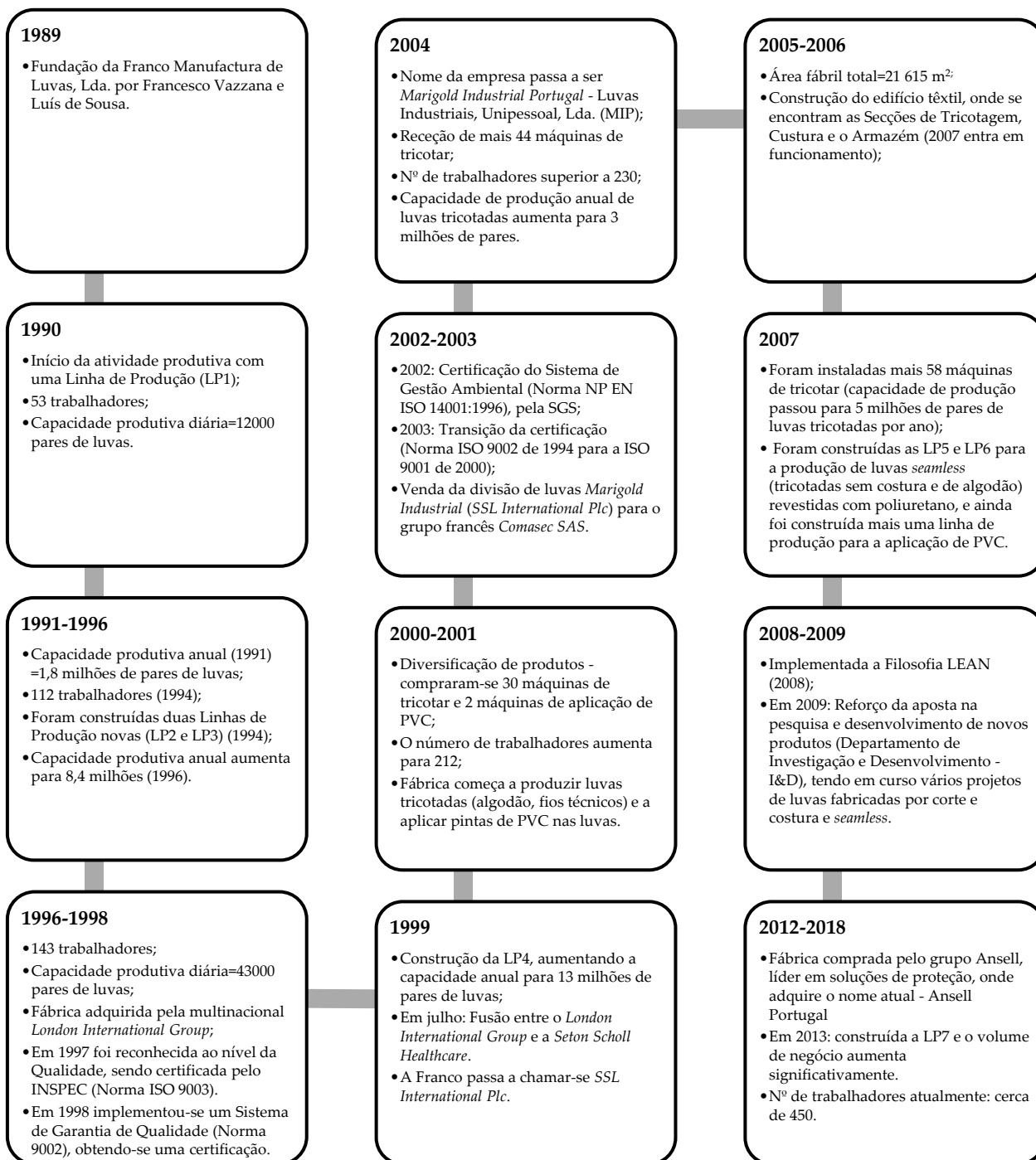














Figura I.1 – Evolução histórica da fábrica de Vila Nova de Poiares que deu origem à Ansell Portugal.

## Anexo II - Luvas de proteção: tipos de proteção, características e normas aplicáveis

**Tabela II.1** – Tipos de proteção conferidos pelas luvas de proteção, características e normas aplicáveis (adaptado de Almeida *et al.*, 2016).

Tipo	Símbolo	Características /Nível de proteção	Normas
Proteção contra riscos mecânicos		A – Resistência à abrasão / 0 - 4 B – Resistência ao corte / 0 -5 C – Resistência ao rasgo / 0- 4 D – Resistência a perfurações / 0 - 4	EN 388 – Luvas de proteção contra riscos mecânicos
		Proteção contra cortes	
Proteção contra riscos electrostáticos		Proteção anti-estática	EN 1149: - Vestuário de proteção - Propriedades electrostáticas
Proteção contra riscos físicos		A – Resistência à inflamabilidade / 0 - 4 B – Resistência ao calor de contacto / 0 - 4 C – Resistência ao calor de convecção / 0 - 4 D – Resistência ao calor radiante / 0 - 4 E – Resistência a pequenos salpicos de metal fundido / 0 - 4 F – Resistência a grandes salpicos de metal fundido / 0 - 4	EN 407 – Luvas de proteção contra riscos térmicos; EN 12477 – Luvas de proteção para soldaduras.
		A – Resistência ao frio convectivo / 0 - 4 B – Resistência ao frio de contacto / 0 - 4 C – Permeabilidade à água / 0/1	EN 511 – Luvas de proteção contra frio
		Proteção contra vibrações	EN ISO 10819: -Vibração e choque mecânico -Vibração mão-braço -Métodos para a medição e a avaliação de transmissividade da vibração das luvas na palma da mão.

**Tabela II.1** – Tipos de proteção conferidos pelas luvas de proteção, características e normas aplicáveis (adaptado de Ferreira *et al.*, 2016) (continuação).

		Proteção contra contaminação radioativa	EN 421 – Luvas de proteção contra radiações ionizantes e contaminação radiativa.
		Proteção contra radiação ionizante	
Proteção contra riscos químicos		Utilizado quando a luva apresenta um nível de desempenho de pelo menos 2 no teste de permeabilidade para três químicos.	
	EN 374 - 1:2003 	Utilizado para as luvas que não conseguem atingir um período de permeação de 30 minutos, no mínimo, contra pelo menos três químicos de teste, mas que estão em conformidade com o teste de penetração.	EN 374 – Luvas de proteção contra agentes químicos e microrganismos
Proteção contra riscos elétricos	 EN 60903	Proteção contra tensão elétrica	EN 60903 – Especificação para luvas em material isolante para trabalhos em tensão.
Proteção contra riscos biológicos		Proteção contra microrganismos	

## ANEXO III – Normas Europeias aplicáveis às luvas de proteção contra riscos mecânicos

- **EN388:2016 – Luvas de Proteção contra Riscos Mecânicos**

Esta norma aplica-se a todas as luvas de proteção contra riscos mecânicos e especifica requisitos e métodos para avaliar a *performance* física e mecânica das luvas de proteção, no que diz respeito à abrasão, corte, rasgo, perfuração e impacto.

A Figura III.1 apresenta o pictograma correspondente aos riscos mecânicos, sendo que a partir dele é possível conhecer as propriedades mecânicas da luva, uma vez que cada letra corresponde a um nível de desempenho (Tabela III.1).



**Figura III.1** – Pictograma correspondente aos riscos mecânicos.

**Tabela III.1** – Níveis de desempenho das luvas de proteção contra riscos mecânicos.

Teste	Nível 1	Nível 2	Nível 3	Nível 4	Nível 5	
a – Resistência à abrasão (nº de ciclos)	100	500	2000	8000	-	
b – Resistência ao corte por lâmina (índice): <i>Coup test</i>	1,2	2,5	5	10	20	
c – Resistência ao rasgo (N)	10	25	50	75	-	
d – Resistência a perfurações (N)	20	60	100	150	-	
<b>EN ISO</b>						
<b>13997:1999 (TDM-100)</b>	<b>Nível A</b>	<b>Nível B</b>	<b>Nível C</b>	<b>Nível D</b>	<b>Nível E</b>	<b>Nível F</b>
e – Resistência ao corte (N)	2	5	10	15	22	30
	Baixa	Média		Alta		
f – Resistência ao impacto	P - passou	F – falhou	X – Teste não realizado			

## Anexo IV – Norma Americana aplicável às luvas de proteção

- **ANSI ISEA 105-2016 – American National Standard for Hand Protection**

Esta norma permite a classificação de testes específicos com o objetivo de avaliar o desempenho de um material na proteção das mãos. A proteção das mãos engloba a proteção mecânica (corte, abrasão, furo), proteção química e outros (calor, chama, vibração, impacto, etc.).

- **Proteção mecânica: Norma ASTM F1790-05 e ASTM F2992-15 - Standard Test Method for Measuring Cut Resistance of Materials Used in Protective Clothing**

Segundo a Norma ASTM F1790-97 e ASTM F2992-16, a resistência ao corte das luvas de proteção é classificada de acordo com os valores apresentados na Tabela IV.1 e Tabela IV.2, respectivamente.

**Tabela IV.1** – Níveis de resistência ao corte, segundo a norma ASTM F1790-97 (Teste CPPT).

Nível de corte	Massa (g) necessária para cortar 25 mm do material
0	< 200
1	≥ 200
2	≥ 500
3	≥ 1000
4	≥ 1500
5	≥ 3500

**Tabela IV.2** – Níveis de resistência ao corte, segundo a norma ASTM F2992-15 (Teste TDM-100).

Nível de corte	Massa (g) necessária para cortar 20 mm do material
A1	≥ 200
A2	≥ 500
A3	≥ 1000
A4	≥ 1500
A5	≥ 2200
A6	≥ 3000
A7	≥ 4000
A8	≥ 5000
A9	≥ 6000

## Anexo V – Propriedades físicas e mecânicas das fibras inorgânicas selecionadas para o estudo

**Tabela V.1** – Propriedades físicas e mecânicas das fibras inorgânicas selecionadas para o projeto: Valores fornecidos pelos fabricantes.

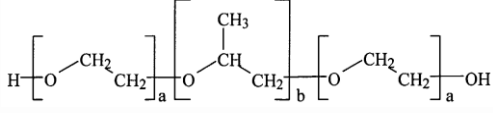
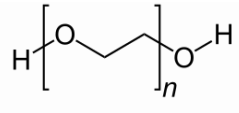
Parâmetros	<i>Rockforce</i> <sup>®</sup> <i>MS603</i> (Amostra A)	<i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>MG</i> (Amostra B)	<i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>G</i> (Amostra C)	<i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>M400</i> (Amostra D)	<i>NYAD</i> <sup>®</sup> <i>M200</i> (Amostra E)
Cor	Cinzento/verde	Branco	Branco	Branco	Branco
Diâmetro médio pesado em número ( <i>D</i> ) (µm)	9	23	55	4	12
Comprimento ( <i>L</i> ) (µm)	125	207	825	12	48
<i>Aspect ratio</i> ( <i>L/D</i> )	14	9	15	3	4
Massa volúmica (kg/dm <sup>3</sup> )	2,75	2,88	2,88	2,88	2,88
Peso molecular	-	116	116	116	116
Gravidade específica	-	2,9	2,9	2,9	2,9
Índice de refração	-	1,63	1,63	1,63	1,63
pH	-	9,9	9,9	9,9	9,9
Ponto de fusão (°C)	> 1000	1540	1540	1540	1540
Área de superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	0,20	0,5	0,4	1,6	1,1
Dureza (Moh)	6	4,5	4,5	4,5	4,5
Resistência à tração (MPa) <sup>1</sup>	850	2700-4100	2700-4100	2700-4100	2700-4100
Módulo de elasticidade (GPa) <sup>1</sup>	100	303-530	303-530	303-530	303-530

1 – Propriedades mecânicas para fibras com diâmetro entre 3 e 150 µm.



## Anexo VI - Propriedades químicas dos surfactantes utilizados na dispersão das fibras

**Tabela VI.1** - Propriedades químicas dos surfactantes utilizados na dispersão de fibras (Chemical Book, 2017, Merck KGaA, 2017, e Barry, 2014).

Surfactante		
Nome químico	Polietileno-polipropileno glicol (PEG-PPG-PEG)	Polyetileno glicol (PEG-3000)
Nome comercial	<i>Pluronic F-127</i>	<i>Carbowax</i>
Fórmula química	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	HO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) <sub>n</sub> H
Estrutura química		
Propriedades		
Tipo de surfactante	Não-iônico	Não-iônico
Concentração micelar crítica (CMC) (mol/L)	2,8 × 10 <sup>-6</sup>	-
Massa molar (g/mol)	12600	3000
Ponto de fusão (°C)	57-61	55-58
Ponto de ebulição (°C)	>200	>250
Densidade (g/ cm <sup>3</sup> )	1,095 (25°C)	1,21 (20°C)
Ponto de inflamabilidade (°C)	>110	270
Solubilidade em água (g/L)	Miscível	550
pH (100 g/L em água)	5.0-7.5	4-7
Balanco Lipofílico-Hidrofílico (HLB)	18-20	-

**Anexo VII - Caracterização das fibras inorgânicas *Rockforce® MS603* e *NYAD® MG* por microscopia ótica com análise de imagem**

**VII.1 - Fibras *Rockforce® MS603***



**Figura VII.1** – Filtro membrana com fibras *Rockforce® MS603* – Análise ao microscópio ótico com análise de imagem.

**Tabela VII.1** - Distribuição do tamanho das fibras *Rockforce® MS603*.

Classe	≥	<	Número absoluto	
			de partículas	
				% Número
B	5	15	316	37,62
C	15	25	74	8,81
D	25	50	93	11,07
E	50	75	92	10,95
F	75	100	74	8,81
G	100	125	50	5,95
H	125	150	41	4,88
I	150	175	22	2,62
J	175	200	13	1,55
K	200	250	28	3,33
L	250	300	14	1,67
M	300	400	11	1,31
O	400	-	12	1,43

Tabela VII.2 – Resultados estatísticos para as fibras *Rockforce*® MS603.

Parâmetros	Feret máximo ( $\mu\text{m}$ )	Feret mínimo ( $\mu\text{m}$ )
Mínimo	5,32	1,29
Máximo	717,66	252,92
Média	67,24	17,46
Contagem	840,00	840,00
Somatório	56481,69	14663,88
Desvio-padrão	87,00	22,93
Intervalo	712,34	251,63
Variância	7569,33	525,79
25-Quartil	9,82	6,35
50-Quartil (Mediana)	32,57	11,17
75-Quartil	93,00	19,25
10-Percentil	6,95	3,87
90-Percentil	171,53	32,95
1-Percentil	5,47	2,58
99-Percentil	420,92	115,15

## VII.2 - Fibras NYAD® MG

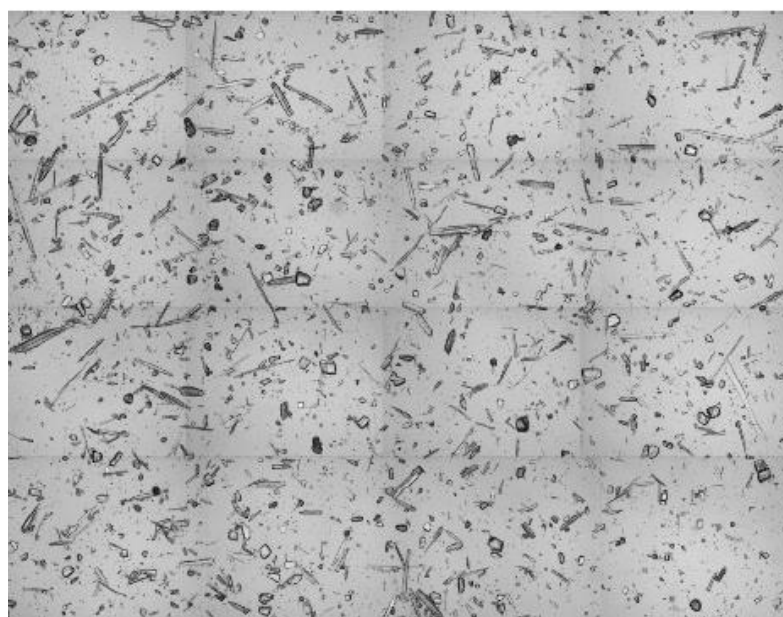


Figura VII.3 –Filtro membrana com fibras NYAD® MG – Análise ao microscópio ótico com análise de imagem.

Tabela VII.3 - Distribuição do tamanho das fibras NYAD® MG.

Classe	>=	<	Número absoluto de partículas	% Número
B	5	15	2414	61,95
C	15	25	576	14,78
D	25	50	506	12,98
E	50	75	178	4,57
F	75	100	75	1,92
G	100	125	50	1,28
H	125	150	28	0,72
I	150	175	23	0,59
J	175	200	20	0,51
K	200	250	9	0,23
L	250	300	9	0,23
M	300	400	7	0,18
O	400	-	2	0,05

Tabela VII.4 – Resultados estatísticos para as fibras NYAD® MG.

Parâmetros	Feret máximo (µm)	Feret mínimo (µm)
Mínimo	5,04	0,65
Máximo	434,16	236,51
Média	23,11	10,65
Contagem	3897,00	3897,00
Somatório	90054,62	41514,20
Desvio-padrão	35,33	14,35
Intervalo	429,13	235,87
Variância	1248,06	206,04
25-Quartil	6,86	3,94
50-Quartil (Mediana)	10,73	5,85
75-Quartil	23,12	11,25
10-Percentil	5,55	3,10
90-Percentil	50,75	23,30
1-Percentil	5,04	1,61
99-Percentil	183,64	66,47

## Anexo VIII - Resultados obtidos no *Minitab* para avaliação do impacto das características das fibras na *performance* de resistência ao corte

### 1. Fibras com $L/D \geq 10$ proporcionavam uma melhor resistência ao corte face às fibras com $L/D < 10$

Para verificar se a resistência ao corte dos revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas com  $L/D > 10$  era melhor do que, a resistência ao corte de revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas com  $L/D < 10$ , foram realizados testes de hipótese no *Minitab*. Desta forma, foram comparados os resultados obtidos no teste de CPPT para as amostras incorporando fibras NYAD® MG ( $L/D = 9$ ) e as amostras incorporando fibras NYAD® G ( $L/D = 15$ ). Os resultados obtidos encontram-se na Figura VIII.1.

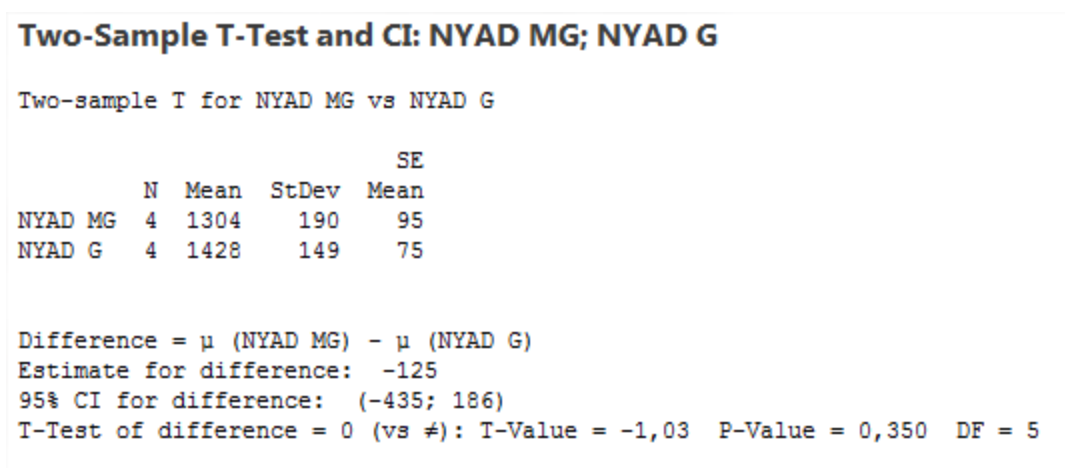


Figura VIII.1 – Resultado obtido no *Minitab* para o teste de hipótese realizado para comparar a resistência ao corte das fibras NYAD® MG e das NYAD® G.

### 2. Fibras com $D < 5 \mu\text{m}$ proporcionavam uma melhor resistência ao corte face a fibras com $D > 50 \mu\text{m}$

Para verificar se a resistência ao corte dos revestimentos poliméricos incorporando fibras com  $D < 5 \mu\text{m}$  era melhor do que a resistência ao corte de revestimentos poliméricos incorporando fibras inorgânicas com  $D > 50 \mu\text{m}$ , foram realizados testes de hipótese no *Minitab*. Desta forma, foram comparados os resultados obtidos no teste de CPPT para as

amostras incorporando fibras NYAD® M400 (D = 4 µm) e as amostras incorporando fibras NYAD® G (D = 55 µm). Os resultados obtidos encontram-se na Figura VIII.2.

### Two-Sample T-Test and CI: NYAD M400; NYAD G

Two-sample T for NYAD M400 vs NYAD G

	N	Mean	StDev	SE Mean
NYAD M400	4	1144	302	151
NYAD G	4	1428	149	75

Difference =  $\mu$  (NYAD M400) -  $\mu$  (NYAD G)

Estimate for difference: -284

95% CI for difference: (-752; 184)

T-Test of difference = 0 (vs  $\neq$ ): T-Value = -1,69 P-Value = 0,167 DF = 4

**Figura VIII.2** – Resultado obtido no *Minitab* para o teste de hipótese realizado para comparar a resistência ao corte das fibras NYAD® M400 e das NYAD® G.

## Anexo IX – Dispersibilidade das fibras inorgânicas na suspensão polimérica ao longo do tempo

Tabela IX.1 – Avaliação da redispersibilidade das suspensões poliméricas ao longo de 31 dias.

Método de dispersão aplicado no dia 0	Amostras	Redispersibilidade <sup>(a)</sup>					
		Dias: 1	4	7	14	21	31
<i>Homogeneizer</i>	A <sub>H</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	B <sub>H</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	C <sub>H</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	D <sub>H</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	E <sub>H</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
<b>Banho de Ultrassons</b>	A <sub>BUS</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	B <sub>BUS</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	C <sub>BUS</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	D <sub>BUS</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E <sub>BUS</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
<b>Ponteira de Ultrassons</b>	A <sub>US</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	B <sub>US</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	C <sub>US</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	D <sub>US</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	E <sub>US</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓

(a) ✗ - Não se conseguiu redispersão das fibras;

✓ - As fibras são facilmente redispersas.

Tabela IX.1 – Avaliação da redispersibilidade das suspensões poliméricas ao longo de 31 dias (continuação).

Método de dispersão aplicado no dia 0	Amostras	Redispersibilidade <sup>(a)</sup>					
		Dias: 1	4	7	14	21	31
Surfactante (PEG-3000) (1%)	AP1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	BP1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	CP1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	DP1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	EP1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Surfactante (PEG-3000) (3%)	AP3	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	BP3	✓	✗	✗	✗	✗	✗
	CP3	✓	✗	✗	✗	✗	✗
	DP3	✓	✗	✗	✗	✗	✗
	EP3	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Surfactante (PEG-PPG-PEG) (1%)	ACP1	✓	✗	✗	✗	✗	✗
	BCP1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	CCP1	✓	✗	✗	✗	✗	✗
	DCP1	✓	✓	✓	✓	✓	✓
	ECP1	✓	✓	✓	✓	✓	✓

(a) ✗ - Não se conseguiu redispersão das fibras;

✓ - As fibras são facilmente redispersas.



Tabela IX.1 – Avaliação da redispersibilidade das suspensões poliméricas ao longo de 31 dias (continuação).

Método de dispersão aplicado no dia 0	Amostras	Redispersibilidade <sup>(a)</sup>					
		Dias: 1	4	7	14	21	31
Surfactante (PEG-PPG-PEG) (3%)	ACP3	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	B <sub>CP3</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	C <sub>CP3</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	D <sub>CP3</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
	E <sub>CP3</sub>	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Modificação química da superfície das fibras	AMTMS	✓	✓	✓	✓	✓	✓

(a) ✗ - Não se conseguiu redispersão das fibras;

✓ - As fibras são facilmente redispersas.

Anexo X – Avaliação da estabilidade das suspensões polimérica: potencial zeta

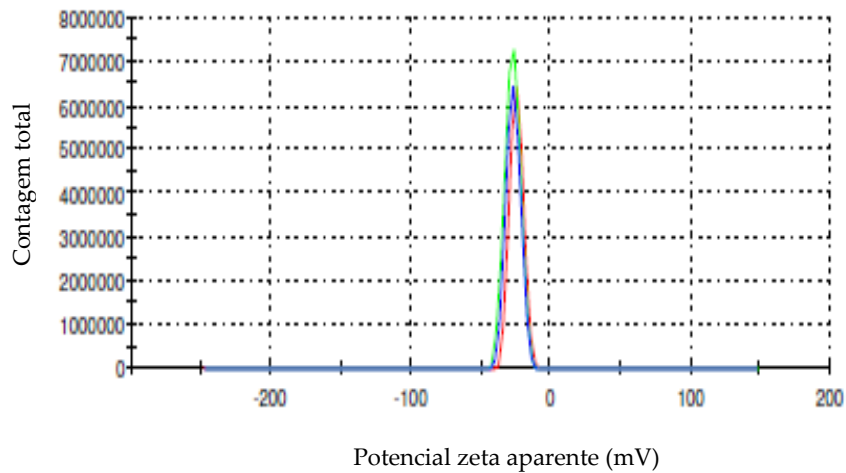


Figura X.1 - Distribuição do potencial zeta para a amostra ASD (3 réplicas).

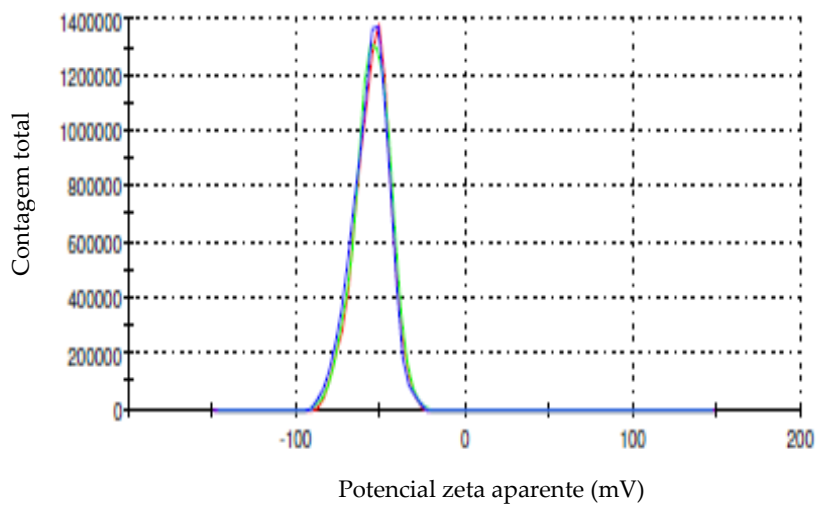


Figura X.2 - Distribuição do potencial zeta para a amostra AP1 (3 réplicas).

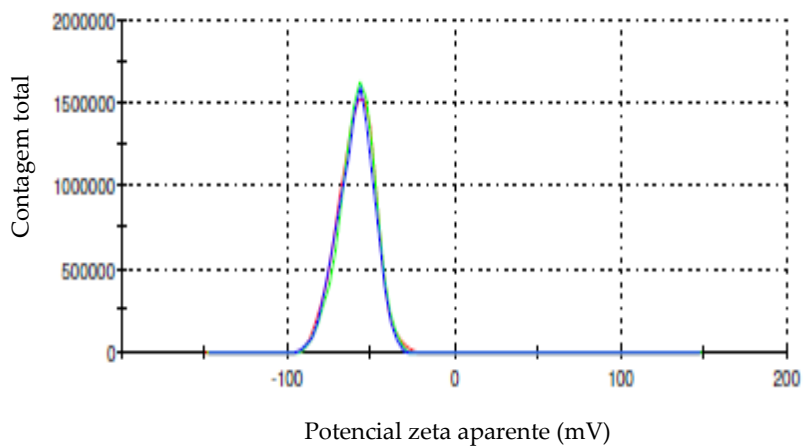


Figura X.3 - Distribuição do potencial zeta para a amostra AMTMS (3 réplicas).

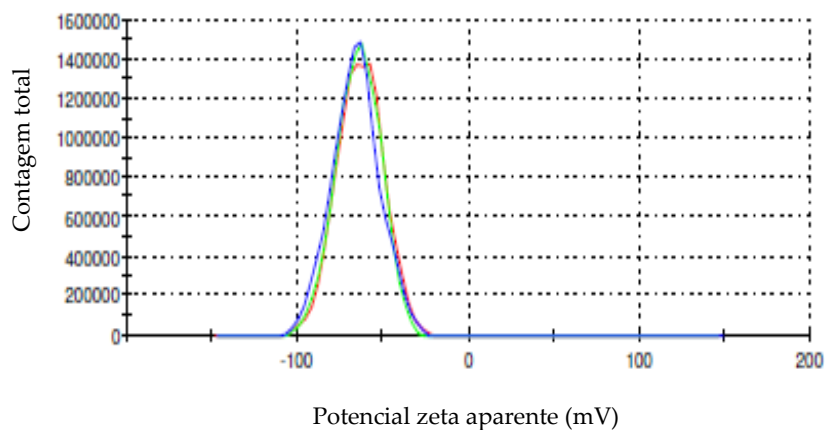


Figura X.4 - Distribuição do potencial zeta para a amostra Aus (3 réplicas).

Tabela X.1 – Alteração da estabilidade de suspensões de acordo com o valor de potencial zeta (Riddick, 1967).

Avaliação da estabilidade	Potencial zeta (mV)
Máxima aglomeração e precipitação	Entre 0 e +3
Região de forte aglomeração e precipitação	Entre +5 e -5
Início de aglomeração	Entre -10 e -15
Início da separação	Entre -16 e -30
Estabilidade média	Entre -31 e -40
Estabilidade boa	Entre -41 e -60
Estabilidade muito boa	Entre -61 e -80
Estabilidade excelente	Entre -81 e -100