

Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Ricardo Filipe Marques de Castro

**Otimização de processos de
acabamento “soil-release” das
fibras de poliéster**

Dissertação de Mestrado

Mestrado integrado em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sobre a orientação de:

**Professora Doutora Teresa Figueiredo
Passos Ramos Mota Miranda**

Dezembro 2017

Declaração

Nome: Ricardo Filipe Marques de Castro

Endereço eletrónico: A69350@alunos.uminho.pt

Telefone: 937539142

Número do Bilhete de Identidade: 11136271

Título dissertação: Otimização de processos de acabamento “soil-release”

Orientador: Doutora Teresa Maria Figueiredo Passos Ramos Mota Miranda

Ano de conclusão: 2017

Designação do Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia Têxtil

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA TESE/TRABALHO (indicar, caso tal seja necessário, no máximo de páginas, ilustrações, gráficos, etc.), APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

Agradecimentos

A realização e conclusão da presente dissertação só foi possível dado o empenho, ajuda e predisposição de pessoas que terei sempre em conta durante toda a minha vida pessoal e profissional.

Agradeço em primeiro lugar à minha coordenadora de dissertação, Dra. Teresa Miranda, pela sua disponibilidade, sabedoria e compreensão, abdicando em muitos casos do seu merecido descanso para me ajudar nos trabalhos práticos e pesquisa bibliográfica, assim como extraordinária orientação prestada. Agradeço ao Dr. Jorge Santos pela ajuda e orientação prestadas durante todo o processo de dissertação. Agradeço às técnicas de laboratório Anabela Pereira e Marta Teixeira pela disponibilidade e ajuda prestadas durante a dissertação.

Agradeço ainda a todos que de uma forma em geral contribuíram positivamente para a conclusão deste trabalho.

Por fim, agradeço à Minha esposa pelo apoio e força demonstrados durante estes cinco anos abdicando de objetivos para eu poder concretizar os meus. Agradeço ao meu irmão e à minha família pelo apoio e reconhecimento e agradeço ao meu filho por me mostrar que existem valores e conhecimentos adquiridos que devemos ensinar.

Resumo

Nesta dissertação, procurou-se desenvolver um processo de funcionalização química das fibras de poliéster, com o objetivo de otimizar as suas propriedades "soil-release". Para cumprir este propósito, procedeu-se à incorporação de um polímero hidrofílico, o poli (etileno glicol) (PEG) sobre o substrato têxtil, modificando-o de forma a melhorar substancialmente a sua hidrofildade e a remoção de nódoas oleosas, durante um procedimento de lavagem doméstico.

Para efetuar este processo de modificação, definiram-se duas estratégias. A primeira consistiu em realizar uma hidrólise alcalina das fibras de poliéster, tendo para o efeito sido estudadas várias condições de tratamento, para otimizar os resultados obtidos. Esta fase do tratamento teve como primordial objetivo, aumentar a hidrofildade do polímero, assim como aumentar a sua reatividade, por meio da formação de novos grupos funcionais capazes de possibilitar a ligação posterior do poli (etilenoglicol) ao substrato.

Neste trabalho, foram estudadas diferentes concentrações de soluções de hidróxido de sódio, tais como, 2M, 2,5M, 3,0M, 3,5M e 4,0M à temperatura de 55°C. Após a realização dos ensaios referidos anteriormente, concluiu-se que as condições que permitiam obter os objetivos propostos, com a menor degradação das propriedades mecânicas das fibras, consistiam na realização do tratamento usando uma solução de hidróxido de sódio 3M à temperatura de 55 °C, durante 30 minutos.

A segunda etapa consistiu na funcionalização do poliéster (PET) através da incorporação do Poli (etilenoglicol) (PEG) de massa molecular média 2000, na presença de uma resina DMDHEU (N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxi-etileno ureia) modificada com um catalisador incorporado, através do processo "pad-dry-cure".

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao ar do poliéster modificado.

Os materiais modificados foram caracterizados pelas técnicas de ângulo de contacto, DSC, FTIR-ATR, DMA e SEM-EDS. Estas técnicas permitiram comprovar que efetivamente os materiais foram modificados.

Para as melhores condições de hidrólise, o poliéster (PET) saponificado apresentou um ângulo de contacto médio de 30,98 ° e propriedades mecânicas aceitáveis quando comparados com o polímero não tratado. No caso do poliéster hidrolisado nas melhores condições e modificado com PEG 2000 e resina, observou-se um decréscimo acentuado do ângulo de contacto obtendo-se um valor médio de 2,85° comprovando-se deste modo que o polímero efetivamente se tornou muito hidrófilo. No que se refere às propriedades mecânicas do PET modificado com PEG e resina, observou-se uma ligeira perda de resistência quando comparada com o PET hidrolisado nas melhores condições.

Finalmente foram estudadas as propriedades "soil-release" no poliéster saponificado e modificado com PEG na presença da resina, utilizando a norma AATCC Test Method 130 – 2000. Para as melhores condições de hidrólise, o poliéster saponificado apresentou um grau 4 de "soil-release". No caso do poliéster hidrolisado nas melhores condições e modificado com PEG 2000 e resina, observou-se uma melhoria das propriedades "soil-release", obtendo-se um grau 4-5.

Abstract

The goal of this dissertation was to develop a polyester fibres chemical functionalization process in order to optimize its soil-release properties. To this end, a hydrophilic polymer, the polyethylene glycol, was incorporated onto the textile substrate. The polymer modifies the textile substrate improving its hydrophilicity and the removal of oily stains during a domestic washing procedure.

To carry out this modification process two approaches were defined. The first consisted in a polyester fibres alkaline hydrolysis, and for this purpose, several treatment conditions were studied to optimize the obtained results.

The main goal of this approach was to increase the material hydrophilicity and, at the same time, to increase the substrate reactivity through the creation of new functional groups able to allow the subsequent connection of the PEG to the material.

Several concentrations of sodium hydroxide solutions, such as 2M, 2.5M, 3.0M, 3.5M and 4.0M were studied at a temperature of 55°C in this approach. After carrying out the above mentioned tests, it was concluded that the conditions that allowed the goals achievement, with the lowest fibre mechanical properties degradation, were the ones of the treatment using a solution of 3M sodium hydroxide at a temperature of 55 ° C for 30 minutes.

The second approach consisted in the polyester (PET) functionalization by incorporating poly (ethylene glycol) (PEG) with an average molecular weight of 2000, in the presence of a modified DMDHEU (N, N'-dimethylol-4,5-dihydroxyethylene urea) resin with an incorporated catalyst through the "pad-dry-cure" process.

The modified materials were characterized by contact angle, DSC, FTIR-ATR, DMA and SEM-EDS methods which prove the materials modification.

For the best hydrolysis conditions, the hydrolyzed polyester had an average contact angle of 30.98 ° and acceptable mechanical performance when compared to the untreated polymer. In the case of the polyester under the best conditions and modified with PEG 2000 and resin, a marked decrease of the contact angle was observed, reaching an average value of 2.85° and

proving that the polymer becomes very hydrophilic. Regarding the mechanical properties of PEG-modified PET and resin, a small decrease was observed when compared to the hydrolyzed polyester under the best conditions

Finally, the soil-release behavior of modified polyester was evaluated using the AATCC Test Method standard 130-2000. For the best hydrolysis conditions, the hydrolyzed polyester had grade 4 stain release. In the case of polyester hydrolysed under the best conditions and modified with PEG 2000 and resin, an improvement of soil-release properties was observed, obtaining a grade 4-5.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento	1
1.2	Justificação do trabalho	2
1.3	Objetivos	3
1.4	Metodologia adotada	3
1.5	Estrutura da dissertação	4
2	Noções sobre fibras têxteis.....	7
2.1	Denominações	7
2.2	Classificação	7
2.2.1	Fibras naturais	7
2.2.2	Fibras não naturais.....	8
3	Fibra de poliéster.....	9
3.1	Síntese do poliéster	10
3.2	Propriedades físicas e químicas.....	11
3.3	Funcionalização da superfície do poliéster por soluções alcalinas	12
3.4	Outros tipos de funcionalização	15
3.4.1	Métodos físicos.....	16
3.4.2	Métodos químicos	18
3.4.3	Resinas	20
3.5	Acabamento “soil-release”	22
3.5.1	Hidrofilidade vs “soil - release”	24
3.5.2	Detergência	25
3.5.3	Redeposição das nódoas	28
3.5.4	Fatores influentes na libertação da sujidade	28

3.5.5	Tipos de acabamentos “soil-Release”	30
3.5.6	Avaliação do acabamento “soil-release”	33
3.5.7	Problemas associados ao acabamento “soil-release”	35
4	Desenvolvimento experimental	37
4.1	Materiais	38
4.2	Químicos	38
4.3	Equipamentos utilizados	38
4.4	Métodos experimentais	40
4.4.1	Hidrólise alcalina do poliéster	40
4.4.2	Determinação da perda de peso	41
4.4.3	Modificação do poliéster com poli (etilenoglicol) e resina Adipret P-LF ...	41
4.4.4	Avaliação de resistência à tração	41
4.4.5	Avaliação do ângulo de contacto	42
4.4.6	Avaliação da permeabilidade ao ar	43
4.4.7	Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	43
4.4.8	Caracterização dos poliésteres modificados e sem tratamento por calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	44
4.4.9	Caracterização dos poliésteres modificados e sem tratamento por análise mecânico dinâmica (DMA)	46
4.4.10	Aplicação da microscopia eletrónica de varrimento na caracterização do poliéster saponificado	49
4.4.11	Avaliação das propriedades “soil-release”	50
5	Análise e discussão de resultados	53
5.1	Hidrólise alcalina do poliéster	53
5.1.1	Determinação da perda de peso	53

5.1.2	Avaliação da resistência à tração das amostras de poliéster hidrolisadas em meio alcalino	56
5.1.3	Avaliação do ângulo de contacto das amostras de poliéster hidrolisadas em meio alcalino	61
5.1.4	Análise dos poliésteres saponificados e não tratados por Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	64
5.1.5	Análise dos poliésteres hidrolisados em meio alcalino e não tratados, por DSC	66
5.1.6	Análise da morfologia das amostras de poliéster hidrolisadas por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).....	70
5.2	Avaliação do efeito “soil-release” nas amostras de poliéster saponificadas e sem tratamento	72
5.3	Modificação química das fibras de poliéster hidrolisadas por reticulação com PEG e resina (DMDHEU)	72
5.3.1	Avaliação das variações de pesos associadas ao tratamento do poliéster com PEG e resina	74
5.3.2	Avaliação da resistência à tração das amostras de poliéster tratadas pelo processo “pad-dry-cure” na presença de PEG e resina.....	75
5.3.3	Avaliação do ângulo de contacto das amostras de poliéster tratadas com o processo “pad-dry-cure” com resina e PEG	78
5.3.4	Análise do poliéster tratado com PEG e resina por Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	81
5.3.5	Análise do poliéster tratado com o processo “pad-dry-cure” com resina e PEG por DSC	82
5.3.6	Análise das fibras de poliéster hidrolisadas por reticulação com PEG e resina (DMDHEU) por DMA.....	83

5.3.7	Análise da morfologia das amostras de poliéster hidrolisadas e tratadas com PEG e resina por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS)	85
5.3.8	Avaliação da permeabilidade ao ar das amostras tratadas pelo processo “pad-dry-cure” com PEG e resina	86
5.4	Avaliação do efeito “soil-release” nas amostras de poliéster original, saponificada e tratada pelo processo “pad-dry-cure” com PEG e resina.....	89
6	Conclusões finais e perspetivas futuras	91
7	Bibliografia	93
	Anexos	97

Índice de Figuras

Figura 1: Produção mundial de fibras de algodão, lã e fibras sintéticas.....	1
Figura 2: Síntese do poliéster através de uma reação de esterificação direta.	10
Figura 3: Preparação do poliéster através de uma reação de transesterificação.	10
Figura 4: Hidrólise alcalina do poliéster em solução aquosa.	14
Figura 5: Mecanismo da hidrólise alcalina do PET.....	15
Figura 6: Difusão da água na interface da nódoa de óleo em tecidos hidrofóbicos sem agentes de remoção de sujidade em (A) e com um polímero de remoção de sujidade em (B).....	23
Figura 7: Efeito "soil-release".....	24
Figura 8: Efeito da hidrofiliidade na remoção da sujidade.....	25
Figura 9: Interface entre fibra-água, e a partícula oleosa.	27
Figura 10: Mecanismo "Roll-up" (Society Of Dyers & Colourists, 2003, p 322)	27
Figura 11: Mecanismo de acabamento soil-release com copolímeros de acrílico.....	31
Figura 12: Copolímero com blocos hidrofílicos e hidrofóbicos na fibra hidoóobica.....	32
Figura 13: Mecanismo de ação dupla	33
Figura 14: Exemplo de ângulo de contacto de uma superfície hidrofílica (esquerda) e uma superfície hidrofóbica (direita).	42
Figura 15: FTIR-ATR utilizado.....	44
Figura 16: Termograma típico de DSC	45
Figura 17: Termograma de DSC do poli (etilenoglicol) com passagem à T _g , pico exotérmico (cristalização a frio) e pico endotérmico (à fusão).....	45
Figura 18: DSC – 200W de capacidade, com intervalo de temperatura -65°C a 500°C "intercooler" e velocidade de aquecimento/arrefecimento 1 a 20K/min.	46
Figura 19: Curva típica das propriedades mecânico-dinâmicas (E', E'' e tan δ do polímero em função da temperatura obtida por DMA (Lorandi, et al., 2016).....	48
Figura 20: HITACHI DMA7100 usado.	48
Figura 21: Representação esquemática do Microscópio SEM	49
Figura 22: Amostras de poliéster hidrolisadas e não tratadas, manchadas com óleo de milho.	51

Figura 23:Boxplot da variação de peso de cada uma das amostras hidrolisadas.	54
Figura 24:Comparação das diferenças de médias de variação de peso das amostras hidrolisadas.	55
Figura 25: Boxplot da resistência à tração (N) das amostras original e hidrolisadas com NaOH (sentido da teia).	57
Figura 26: Comparação das médias de variação da resistência à tração (sentido da teia)	58
Figura 27 :Boxplot dos valores médios de resistência à tração, no sentido da trama, das amostras hidrolisadas, com NaOH.	59
Figura 28: Comparação das médias da variação da resistência à tração (sentido da trama).	60
Figura 29: Ângulos de contacto (θ) de uma gota de água sobre a superfície de a) poliéster não tratado; b) amostra de poliéster tratada com NaOH (2M); c) amostra de poliéster tratada com NaOH (2,5 M); d) amostra de poliéster tratado com NaOH (3M); e) amostra de poliéster com NaOH (3,5M).	61
Figura 30 "Boxplot " dos valores médios do ângulo de contacto das amostras original e hidrolisadas com NaOH.	62
Figura 31: Comparação das diferenças das médias dos ângulos de contacto das amostras de poliéster original e hidrolisadas.	63
Figura 32: Espectro de FTIR – ATR da amostra de poliéster sem tratamento.	64
Figura 33:Espectro de FTIR – ATR da amostra de poliéster hidrolisada com NaOH 2,5 M....	65
Figura 34: Espectro de FTIR – ATR da amostra de poliéster hidrolisada com NaOH 3,0 M...	65
Figura 35: Sobreposição dos espectros de FTIR – ATR das amostras de poliéster original (—) e hidrolisadas com NaOH 2,5M (—) e 3,0M (—).	65
Figura 36:Curva de DSC obtida do poliéster sem tratamento.....	66
Figura 37:Curva de DSC obtida para o poliéster hidrolisado com NaOH (2M) a 55°C durante 30 minutos.	67
Figura 38: Curva de DSC obtida para o poliéster hidrolisado com NaOH (2,5M) a 55°C durante 30 minutos	67
Figura 39: Termograma de DSC obtido do poliéster tratado com NaOH (3.0M) a 55°C durante 30 minutos.	68
Figura 40: Termograma de DSC obtido do poliéster tratado com NaOH (3.5M) a 55°C durante 30 minutos.	68

Figura 41: Termograma de DSC obtido do poliéster tratado com NaOH (4,0M) a 55°C durante 30 minutos.....	69
Figura 42: Imagens SEM: a) poliéster não tratado, b.) poliéster hidrolisado com NaOH 2,0M, a 55°C, durante 30 minutos, c.) poliéster hidrolisado com NaOH 2,5M, a 55°C, durante 30 minutos, d) poliéster hidrolisado com NaOH 3,0 M, a 55°C, durante 30 minutos, e) poliéster hidrolisado com NaOH 3,5 M, nas mesmas condições citadas anteriormente.....	71
Figura 43: Boxplot dos valores médios de resistência à tração, no sentido da teia, das amostras sem tratamento, hidrolisada com NaOH (3M) e tratada com resina e PEG 2000.	75
Figura 44: Comparação das médias da variação da resistência à tração dos pares PET hidrolisado 3M – PET sem tratamento, PET tratado com PEG e resina - PET e PET tratado com PEG e resina - PET hidrolisado com NaOH 3M (sentido da teia).....	76
Figura 45: Boxplot dos valores médios de resistência à tração, no sentido da trama, das amostras sem tratamento, hidrolisada com NaOH (3M) e tratada com resina e PEG 2000.....	77
Figura 46: Comparação das médias de variação da resistência à tração (sentido da trama).78	
Figura 47: Amostras de poliéster original e tratada com o processo "pad-dry-cure" com resina e PEG.....	78
Figura 48: Boxplot dos valores do ângulo de contacto das amostras sem tratamento, hidrolisadas com [NaOH] a 3M e tratada com PEG e resina.....	79
Figura 49: Comparação das médias de variação do ângulo de contacto das amostras sem tratamento, hidrolisadas com NaOH a 3M e tratada com resina e PEG.	80
Figura 50: Espectro FTIR-ATR do poliéster saponificado com uma solução de hidróxido de sódio 3M e tratado posteriormente com PEG 2000, na presença de uma resina modificada com uma concentração de 60 g/L.....	81
Figura 51: Curva de DSC da amostra de poliéster tratada através do processo "pad-dry-cure" na presença de uma solução de PEG 2000 com uma concentração de 250 g/L e da resina com uma concentração de 60 g/L.....	82
Figura 52: Curva de DMA da amostra de poliéster na direção da teia 1 Hz.....	83
Figura 53: Curva de DMA da amostra de poliéster na direção da trama a 1 Hz.....	83

Figura 54: Curva de DMA da amostra de poliéster na direção da teia, a 1 Hz, tratada através do processo “pad-dry-cure” na presença de uma solução de PEG 2000 com uma concentração de 250 g/L e da resina com uma concentração de 60 g/L.	84
Figura 55: Curva de DMA da amostra de poliéster na direção da trama, a 1 Hz, tratada através do processo “pad-dry-cure” na presença de uma solução de PEG 2000 com uma concentração de 250 g/L e da resina com uma concentração de 60 g/L.	84
Figura 56: Micrografias por SEM: a) Fibras de poliéster original com uma ampliação 5000 x, b.) Poliéster hidrolisado com NaOH 3M e posteriormente tratado com PEG 2000 e resina 60g/L, com uma ampliação 5000 x, c.) Poliéster hidrolisado com NaOH 3,0M e posteriormente tratado com PEG 2000 na presença da resina 60 g/L, com uma ampliação 10000 x. d) Espectro EDS do poliéster tratado nas condições especificadas na imagem c).	86
Figura 57: Boxplot dos valores da permeabilidade ao ar das amostras sem tratamento, hidrolisada com NaOH (3M) e tratada com resina e PEG.	87
Figura 58: Comparação das diferenças das médias da variação da permeabilidade ao ar das amostras sem tratamento, hidrolisadas com NaOH (3M) e tratada com PEG e resina.	88
Figura 59: Amostras estudadas na avaliação das propriedades “soil-release”: a) amostra de poliéster sem tratamento, b) amostra de poliéster hidrolisada com uma concentração de NaOH (3M), c) amostra de poliéster submetida à hidrólise com NaOH (3M) e tratada por um processo “pad-dry-cure” com PEG 2000, na presença da resina, com uma concentração de 60 g/L.	90

Índice de Tabelas

Tabela 1: Perda de peso em (%) das amostras de poliéster hidrolisadas com uma solução de NaOH.....	54
Tabela 2: Resistência à tração (N) das amostras hidrolisadas com NaOH (sentido da teia). ..	56
Tabela 3: Resistência à tração (N) das amostras original e hidrolisadas com NaOH (sentido da trama).....	58
Tabela 4: Ângulos de contacto das amostras hidrolisadas com hidróxido de sódio e original.	62
Tabela 5: Estudo das entalpias de fusão (ΔH) e temperaturas de fusão (T_f) obtidas por DSC, para as amostras: PES não tratado e PES tratado com NaOH com diferentes concentrações à temperatura de 55°C, durante 30 minutos.....	69
Tabela 6: Avaliação do grau de "soil-release" das amostras de poliéster sem tratamento e tratadas com NaOH a 3M e 2,5M.	72
Tabela 7: Variações de pesos associados ao tratamento do PET com PEG e resina.	74
Tabela 8: Resistência à tração (N) das amostras de PET sem tratamento, hidrolisado com NaOH 3M e tratada com um processo dry-pad-cure com PEG e resina (sentido da teia)..	75
Tabela 9: Resistência à tração (N) das amostras sem tratamento, [NaOH] 3M e impregnada com resina e PEG (Sentido da Trama)	76
Tabela 10: Ângulos de contacto das amostras sem tratamento, hidrolisadas com NaOH a 3M e da amostra tratada com PEG 2000 e resina.....	79
Tabela 11: Temperatura de transição vítrea do poliéster original e tratado, obtida por DMA.	84
Tabela 12: Permeabilidade ao ar em ($L/m^2/s$) das amostras sem tratamento, hidrolisada com NaOH (3M) e tratada com resina e PEG.....	87
Tabela 13: Avaliação do grau "Soil-release" do poliéster original, saponificado com uma solução de 3M e do poliéster tratado com PEG e resina.	89

Siglas e Abreviaturas

PET – Poliéster

PP - polipropileno

PEG – Poli (etilenoglicol)

PAA – Poli (ácido acrílico)

PAH - Poli (alilamina hidroclorada)

PVC – Poli (cloreto de vinilo)

CO – Algodão

TPA – Ácido tereftálico

EG – Etilenoglicol

DMT - Éster tereftalato de dimetileno

DMDHEU –N,N'-dimetilol-4,5-dihidroietileno ureia

HEMA - 2-Hidroxietil Metacrilato

AIN - Nitreto de alumínio

SCMC - carboximetilcelulose de sódio

Min. – Minutos

IV – Infravermelho

FTIR - Infravermelho com transformadas de Fourier

ATR - Refletância total atenuada

SEM - Microscopia Eletrônica de Varrimento

EDS - Sistema de Energia Dispersiva

DSC - Calorimetria diferencial de varrimento

T_f - Temperatura de fusão

H_f - Entalpia de fusão

T_g – Temperatura de transição vítrea

DMA - Análise Dinâmico mecânica

Tan δ - Tangente de delta

1 Introdução

1.1 Enquadramento

Segundo o *Comité international de la Rayonne des Fibres Synthétiques* (CIRFS), as fibras sintéticas, principalmente as fibras de polietileno tereftalato (PET), poliamida (PA), poliacrilonitrilo (PAN) e polipropileno (PP), são as mais usadas na indústria têxtil. Estas fibras já superaram o uso de fibras naturais.

Este comité revela números estatísticos relativos a 2015, que referem o aumento crescente da utilização de fibras sintéticas em detrimento das fibras naturais. O aumento da utilização na Europa de fibras celulósicas passou de 621,000 toneladas em 2006 para 687,000 toneladas em 2015, comparado com o incremento da produção do poliéster de 2.171,000 toneladas para 2.673,000 toneladas. Os números são reveladores da importância crescente das fibras não naturais no mercado. Em relação ao mercado global, observa-se o mesmo crescimento das fibras não naturais, como mostra a Figura seguinte.

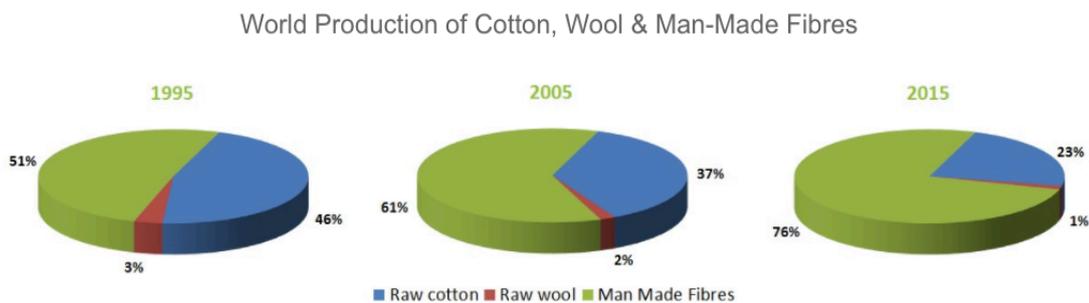


Figura 1: Produção mundial de fibras de algodão, lã e fibras sintéticas

A utilização das fibras sintéticas em artigos têxteis para vestuário, começou a ter aceitação nos anos 60, para tal contribuiu em muito as propriedades "easy-care" destes produtos. Contudo, foi notória uma dificuldade acrescida na sua limpeza em comparação com as fibras naturais. A investigação neste campo, tem vindo a obter resultados cada vez mais surpreendentes. Recentemente começou a ser possível a aplicação de acabamentos "soil-release" diretamente na fibra. Os produtos têxteis com este tipo de acabamento possuem uma maior facilidade para a remoção de sujidade (Schindler & Hauser, p. 87).

As fibras sintéticas são obtidas a partir da extrusão de polímeros no seu estado fundido ou em solução num solvente orgânico. As principais vantagens destas fibras, para além do seu baixo custo de produção, são a sua elasticidade, rigidez e elevada resistência. Por outro lado, as principais desvantagens no uso de peças de vestuário baseadas nestes polímeros são o desconforto que provocam, a propensão para acumulação de cargas electrostáticas e elevada formação de "pilling". A dificuldade no tingimento, na aplicação de acabamentos e propensão para atrair poeiras, deve-se às propriedades hidrofóbicas e electrostáticas deste tipo de fibras. O desenvolvimento e a necessidade de tornar estas fibras mais confortáveis, adotando as características positivas das fibras naturais e sintéticas numa só fibra e diminuindo o mais possível as características negativas das duas fibras, levou à pesquisa incessante da modificação das suas propriedades (Elnagar, et al., 2014).

O acabamento "soil-release" é introduzido para minimizar a propensão de atração e deposição da sujidade tanto nas fibras sintéticas, como nas fibras naturais. A redeposição de sujidade durante a lavagem é outro parâmetro que pode afetar as fibras têxteis. A quantidade de sujidade removível de um produto têxtil vai depender do tipo de fibra usada e do tipo de acabamento aplicado. As fibras de poliéster possuem baixa repelência à sujidade e grande dificuldade na sua remoção (Pavlidou & Roshan, 2014).

1.2 Justificação do trabalho

As fibras sintéticas têm conquistado cada vez mais o mercado têxtil, tanto pelo seu baixo custo de produção, como também pela melhoria das propriedades de conforto e "easy-care", resultado de uma intensa investigação desenvolvida no âmbito da funcionalização destes materiais.

A possível reciclagem de materiais para a produção de algumas fibras sintéticas, como é o caso do poliéster, é uma premissa de futuro que pode ajudar a recuperação do ecossistema. A quantidade de plásticos recebidos todos os anos pelos oceanos é de cerca de 8 milhões de toneladas. A Fundação Ellen MacArthur relata que em 2050 a proporção de peixe e plástico deverá ser de 1:1.

As preocupações ambientais por parte dos consumidores quanto à água e produtos químicos necessários para a produção do algodão também podem pesar no futuro das fibras têxteis e por essa razão, o algodão orgânico e fibras recicladas tem vindo a ganhar adeptos.

Assim o desenvolvimento de um acabamento "soil-release" na fibra de poliéster pode, não só criar produtos têxteis de conforto e com propriedades "easy-care", como também ajudar no desenvolvimento global.

O propósito deste trabalho é otimizar um acabamento "soil-release", que permite a eliminação da sujidade da superfície das fibras sem necessitar de lavagens especiais, promovendo também a diminuição de energia e água necessária para a sua limpeza.

1.3 Objetivos

O objetivo primordial deste trabalho, consiste na otimização de um processo de acabamento "soil-release" das fibras de poliéster. Este acabamento visa diminuir a redeposição de sujidade e aumentar o nível de limpeza destas fibras.

A base deste acabamento resultará da incorporação de polímeros hidrófilicos, nomeadamente o Poli (etilenoglicol) na fibra de poliéster em presença de uma resina a N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxi-etileno ureia modificada (DMDHEU modificada). Pretende-se ainda com o aumento da hidrofiliidade do poliéster, conferir-lhe propriedades mais vantajosas para o tingimento, sem detrimento das suas propriedades mecânicas, e consequente a sua utilização em peças de vestuário. Outro dos objetivos é utilizar várias técnicas de caracterização na análise do polímero modificado.

1.4 Metodologia adotada

Na elaboração do presente trabalho foi usada a seguinte metodologia e pela ordem referida.

1. Definição de objetivos;

Foram inicialmente definidos objetivos para permitir uma abordagem clara aos pontos de maior interesse para a elaboração desta dissertação.

2. Pesquisa bibliográfica;

Nesta segunda fase, procedeu-se à pesquisa, resumo e seleção de toda a bibliografia essencial para o desenvolvimento desta dissertação, utilizando-se como suporte, pesquisas científicas, livros, patentes e conferências. A pesquisa de bibliografia relacionada com as fibras de poliéster, os tratamentos que têm relevância na sua funcionalização, químicos e físicos, assim como as resinas existentes na indústria têxtil, foram obrigatórias.

Foi ainda reunida a bibliografia sobre a avaliação, processos e reagentes utilizados nos acabamentos "soil-release".

3. Desenvolvimento experimental

Dando seguimento ao plano traçado e depois de abordados e tratados os pontos anteriores, passou-se ao desenvolvimento experimental, planificando os testes laboratoriais mais adequados e relevantes para se conseguir obter conclusões bem fundamentadas, tendo em conta o tecido e o acabamento a usar.

4. Conclusões finais e proposta de trabalhos futuros

Pretende-se nesta etapa do trabalho, apresentar a análise dos resultados obtidos e respetivas conclusões mais relevantes obtidas ao longo deste estudo, tais como, as melhores condições para a aplicação do acabamento "soil-release" e caracterização do polímero modificado. Nesta fase da dissertação pretende-se ainda propor estudos de investigação que se julgam relevantes para realizar futuramente.

1.5 Estrutura da dissertação

A presente dissertação é constituída por 6 capítulos, dos quais fazem parte a introdução, noções sobre fibras têxteis, fibras de poliéster, desenvolvimento experimental, análises e discussão de resultados e o último capítulo é dedicado às conclusões e perspetivas futuras.

O primeiro capítulo engloba o enquadramento e justificação do trabalho, assim como os objetivos propostos, metodologia e estrutura da presente dissertação.

O segundo capítulo aborda as noções gerais sobre o tema da dissertação, incluindo denominação e classificação das fibras têxteis.

No terceiro capítulo, são abordados os temas relacionados com o poliéster como, a síntese, propriedades, tipos de funcionalização da superfície, incluindo métodos químicos e físicos, resinas e acabamentos "soil-release"

O quarto capítulo é dedicado ao desenvolvimento experimental, seguindo-se o quinto capítulo que inclui a análise e discussão dos resultados.

As conclusões finais e perspectivas futuras são relatados no sexto e último capítulo.

2 Noções sobre fibras têxteis

2.1 Denominações

Segundo o Regulamento (EU) N° 1007/2011 do Parlamento Europeu e do Conselho de 27 de Setembro de 2011 descreve como produtos têxteis:

“Todos os produtos que, no estado bruto, semitrabalhados, trabalhados, semi-manufaturados, manufaturados, semi-confecionados ou confecionados, sejam exclusivamente compostos por fibras têxteis, independentemente das técnicas de mistura ou de união aplicadas”

Descreve ainda como fibras têxteis, “Um elemento caracterizado pela sua flexibilidade, finura e grande comprimento relativamente à dimensão transversal máxima, que o tornam apto para aplicações têxteis” ou “uma fita flexível ou um tubo com largura aparente não superior a 5 mm, incluindo as fitas cortadas de fitas mais largas ou de folhas, fabricados a partir de substâncias que servem para o fabrico das fibras”.

Neste regulamento são definidas ainda, no anexo 1, todas as fibras têxteis adotadas com essa denominação e no anexo 2, são referidos os princípios para aceitação de novas fibras têxteis.

2.2 Classificação

As fibras têxteis podem ser ainda denominadas quanto à sua origem, dividindo-se em dois grupos, fibras naturais e não naturais.

2.2.1 Fibras naturais

1. De origem vegetal

Fibras provenientes de folhas, caule e frutos:

Estas fibras têm como base a celulose, um carboídrato constituído por 44,4% de carbono, 6,2% de hidrogénio e 49,4% de oxigénio. As fibras provenientes deste polímero têm baixa elasticidade, boa absorção, devido aos seus micróporos, a resistência destas fibras é influenciada pelo arranjo molecular e pelo seu grau de polimerização (Kuasne, 2008). As fibras celulósicas naturais encontram-se na natureza já sobre a forma de fibras, o algodão, o linho e juta são seus exemplos.

2. De origem mineral

Fibras provenientes da rocha:

Estas fibras são obtidas de rochas com estrutura fibrosa, constituídas principalmente por silicatos. A única fibra mineral utilizada para fins têxteis é o amianto, hoje em dia, proibida pelo seu carácter cancerígeno para a saúde humana.

3. De origem animal

Fibras provenientes do pêlo ou secreção de animais:

As fibras animais são de origem protéica, têm como elementos básicos o carbono, hidrogénio, azoto e oxigénio, possuem grande resiliência e pouca condutividade elétrica, estas fibras podem provir de pelos de animais ou das suas secreções glandulares (E.Stout, 1970). A lã e a seda são exemplos destas fibras.

2.2.2 Fibras não naturais

1. Fibras artificiais

Fibras com propriedades e características do polímero base, de origem celulósica como a viscose ou de origem proteica como a caseína, são fibras hidrófilas com grande capacidade de absorção de humidade e fácil tingimento.

2. Fibras sintéticas

Fibras orgânicas e inorgânicas, formadas por policondensação ou por poliadição.

São fibras com polímeros sintetizados pelo homem, inexistentes no meio ambiente, de carácter hidrófobo, que apresenta um reduzido número de grupos laterais hidrófilos.

Estas fibras possuem normalmente resistência mecânica elevada e são de difícil tingimento.

Fibras como a aramida, poliéster, poliamida são cada vez mais usadas, tanto em têxteis técnicos como em substituição de fibras naturais (Matarazzo, 2015).

3 Fibra de poliéster

O poliéster é um polímero obtido or de policondensação

A formação do poliéster foi estudada por Wallace H. contudo só em 1941 foi produzida uma fibra de poliéster por J. T. Dickson e J. R. Whinfield conseguida através da condensação entre o etilenoglicol e o ácido tereftálico (Cook, 1984, p. 238).

As propriedades mecânicas da fibra de poliéster dependem da sua massa molecular média e das condições do processo de fabrico. Os fios de poliéster com cristalinidade e peso molecular mais elevado, conduzem a uma maior resistência à tração. O elevado módulo de elasticidade e a rigidez das fibras de poliéster garantem estabilidade dimensional, por isso os artigos feitos com este tipo de fibra proporcionam grande resiliência. No entanto apresentam geralmente uma acentuada dureza ao toque. No geral, as propriedades deste polímero apresentam um peso molecular médio entre 16.000 e 20.000, zonas amorfas de 1.335 g/m² e zonas cristalinas de 1.455 g/m² ponto de fusão a 264°C e temperatura de transição vítrea a 80°C (Guillen, 1984).

A estrutura do poliéster não é totalmente cristalina, variando com o grau de perfeição dos cristais. A cadeia molecular está orientada numa inclinação ligeira em relação ao eixo da fibra. Os segmentos alifáticos (-CH₂-CH₂-) adotam configurações trans e as cadeias agrupam-se de forma a deixar pouco espaço livre, de tal forma que os anéis aromáticos e outros elementos se dispõem sobre planos perpendiculares ao eixo da fibra. A atração atômica rege-se por forças de van der Waals, assim o alto ponto de fusão do poliéster não se deve atribuir a estas forças de atração, mas sim à rigidez dos anéis aromáticos e às ligações éster. As fibras de poliéster convencionais e usadas na indústria têxtil, apresentam uma estrutura cristalina orientada e duas regiões não cristalinas que se dividem quanto ao seu grau de orientação molecular. Zonas anisotrópicas (de maior orientação molecular) e zonas isotrópicas (de menor orientação molecular). De referir ainda que estas fibras podem ser sujeitas a tratamentos hidrotérmicos e termomecânicos (termofixação, texturização) produzindo variações estruturais e modificando o seu comportamento a processos de tingimento (Guillen, 1984, pp. 64-69).

3.1 Síntese do poliéster

O poliéster (PET) pode ser fabricado a partir de duas reações diferentes: esterificação direta (Figura 2) e transesterificação (Figura 3). A esterificação direta é obtida pela reação do ácido tereftálico (TPA) com etileno glicol (EG). Uma das principais diferenças da transesterificação é a substituição do monômero ácido tereftálico pelo éster tereftalato de dimetileno (DMT) (Can, 2017, Romão et al, 2009). No caso da transesterificação, um éster é transformado noutro, envolvendo um diéster, o dimetiltereftalato e um diol, o etilenoglicol, como mostra a Figura 3 (Cann, 2017).

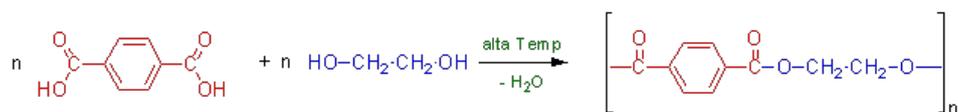


Figura 2: Síntese do poliéster através de uma reação de esterificação direta.

T Fonte: <http://www.scranton.edu/faculty/cannm/green-chemistry>

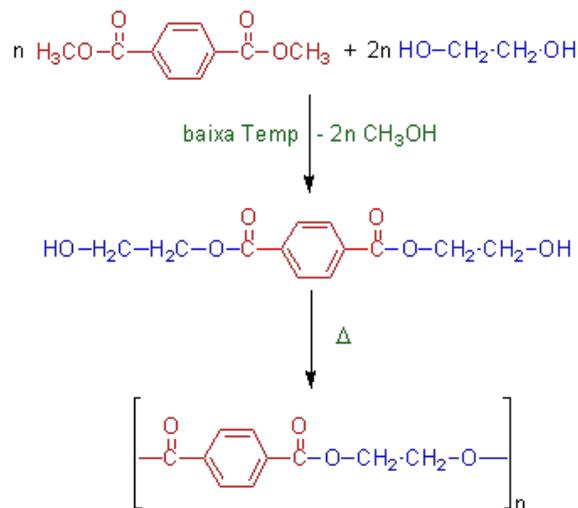


Figura 3: Preparação do poliéster através de uma reação de transesterificação.

fonte: <http://www.scranton.edu/faculty/cannm/green-chemistry/portuguese>

Depois da preparação do polímero, este é extrudido, neste processo pode-se alterar o diâmetro e a sua forma transversal dependendo do tipo de fiação usada. Os parâmetros de velocidade de extrusão, temperatura e diâmetro do filamento podem variar e provocar mudanças químicas e físicas no produto final. As fibras de poliéster após este processo apresentam um baixo nível de orientação molecular, oscilando entre 2 e 20% do que se considera conveniente, assim

torna-se necessário um processo que torne esta orientação maior, esse processo é a estiragem. Esta resulta da passagem do poliéster por dois rolos que giram a velocidades diferentes. Para a estiragem resultar convenientemente aumentando o grau de orientação molecular, esta deve ser feita a uma temperatura superior à da temperatura de transição vítrea (Guillen, 1984).

3.2 Propriedades físicas e químicas

As propriedades mecânicas da fibra dependem do seu peso molecular médio e das condições de fabrico. Um peso molecular médio mais elevado conduz a maior tenacidade e menor alongamento, a geometria desta fibra obedece ao tipo de feira usada, ao se obter um filamento não circular, estas propriedades mudam, obtendo-se fibras mais resilientes de maior brilho e que provocam menos "pilling". Determinadas formas da secção transversal podem dificultar a deposição de sujidade (Guillen, 1984).

As fibras comerciais de poliéster apresentam propriedades finais muito vastas e podem ser produzidas em função do campo de aplicação. A sua alta tenacidade, grande resistência, estabilidade dimensional e a possibilidade de obter propriedades distintas através do processo de estiragem, torna estas fibras de elevado valor para a indústria têxtil (Guillen, 1984).

Estas fibras possuem uma densidade de 1,38 g/cm², a sua tenacidade oscila entre 23 e 80 cN/tex, obtendo-se valores entre 8 e 50% no alongamento à rotura e uma resistência à rotura entre 250 e 1200 cN/tex, a temperatura de transição vítrea dá-se aos 70°C. Estes valores dependem da estiragem e da temperatura de estabilização. Possuem ainda, uma capacidade de retenção de água de 2 a 5%, são fibras consideradas altamente hidrofóbicas e por esta razão juntamente com a sua alta cristalinidade e elevada orientação das suas regiões desordenadas, torna-as difíceis de tingir, sendo necessário temperaturas de 120 a 130°C para o fazer, ou uma temperatura de 100°C na presença de "Carriers" (Guillen, 1991).

Estas fibras incham ou dissolvem-se em fenóis, ácido cloroacético e alguns hidrocarbonetos clorados a altas temperaturas, são resistentes à ação dos ácidos, bases, oxidantes e redutores, diminuindo a sua resistência a estes agentes a temperaturas elevadas (Guillen, 1991).

A ação dos ácidos inorgânicos na fibra de poliéster depende da sua concentração, temperatura e tempo de atuação, depende também do tipo de ácido aplicado. O ácido sulfúrico tem uma atuação superficial na fibra devido ao seu peso molecular elevado e por isso possui uma velocidade de difusão inferior ao ácido clorídrico, conservando as propriedades de flexibilidade do tecido. As fibras de poliéster, devido ao seu elevado grau de orientação, possuem ainda resistência às bases, particularmente às que são usadas em lavagens. As bases fortes atacam a superfície da fibra enquanto que as bases fracas conseguem penetrar no seu interior modificando as suas propriedades físicas (Vasconcelos, 1993).

As fibras de poliéster têm boa resistência à ação dos agentes biológicos, contudo a luz solar provoca a oxidação deste material, produzindo uma perda lenta e gradual da resistência do poliéster (Guillen, 1991).

3.3 Funcionalização da superfície do poliéster por soluções alcalinas

As soluções alcalinas são usadas na preparação dos têxteis, tanto na remoção de impurezas como no seu branqueamento. O hidróxido de sódio (NaOH) é normalmente usado para produzir soluções alcalinas em conjunto com surfatantes ou sequestrantes. Com estas soluções as impurezas são separadas e hidrolisadas das fibras (Wei.Q., 2009, p. 271). Esta técnica é utilizada na indústria têxtil para promover a melhoria da superfície das fibras dando-lhes um toque mais sedoso, uma maior hidrofiliidade e permeabilidade ao ar (Haghighatkish & Yousefi, 1992). A primeira patente relacionada com a hidrólise alcalina data de 1952, o seu uso pretendia melhorar as qualidades tácteis do tecido, com uma perda de massa do polímero entre os 2 e 5%. Em 1970, o tratamento alcalino foi revitalizado na tentativa da produção de tecidos sintéticos que tivessem um toque idêntico ao da seda, o tratamento foi utilizado em fios de fibras contínuas de poliéster e a perda de massa situava-se entre 10 e 30% (Hauser, 2011)

Para as fibras hidrofílicas, como o algodão, a remoção das impurezas é imprescindível, levando a uma modificação superficial da fibra que a torna propensa ao uso. Por outro lado, a remoção de impurezas nas fibras hidrofóbicas, como o poliéster, não as torna por si só aptas para o uso, assim foram desenvolvidos muitos tipos de modificações superficiais com soluções alcalinas.

Com uma recuperação de humidade de 0,5%, pobres propriedades anti-estáticas e dificuldade na remoção de nódoas na lavagem, o poliéster é uma das fibras têxteis mais hidrofóbicas, mas nas condições certas, os grupos éster hidrofóbicos do poliéster podem ser hidrolisados formando grupos hidrófilos (carboxílicos e hidroxilos). Os grupos carboxílicos e hidroxilos podem posteriormente ser usados para funcionalizar a superfície da fibra. As lavagens domésticas efetuadas com soluções alcalinas provocam uma hidrólise lenta da superfície do poliéster, tornando a fibra mais hidrofílica e menos propensa à retenção e deposição de sujidade. Este processo é mais lento nos ciclos de lavagem doméstica por serem menos agressivos do que os ciclos de lavagem industrial (Wei.Q., 2009).

Várias estratégias têm sido implementadas pela comunidade científica com o objetivo de funcionalizar a superfície do poliéster. A funcionalização através da hidrólise alcalina é um dos métodos mais usados. O ataque nucleófilo dos iões hidroxilos sobre os carbonos dos grupos carbonilo deficientes em eletrões, causa a cisão das ligações éster ao longo da cadeia, produzindo na superfície da fibra grupos carboxilo e hidroxilo, provocando uma maior polaridade à superfície da fibra e levando a uma melhor molhagem e melhores propriedades de "soil-release". A cisão continua e progressiva das cadeias na superfície das fibras do poliéster provocada pela hidrólise gradual, leva à diminuição do diâmetro e da massa à medida que as cadeias se tornam mais curtas. Esta diminuição é indicativa da extensão da hidrólise, contudo, o peso molecular continua praticamente inalterado, facto que se deve à reação ocorrer apenas na superfície da fibra (Wei.Q., 2009). Este facto pode ser explicado porque a densidade do polímero, que é uma medida da sua cristalinidade, se mantém constante, independentemente da perda de massa e do decréscimo do diâmetro do poliéster em consequência da hidrólise. Pode-se assim considerar a equação a seguir:

$$R^{0.5} = 10[(1 - K/r_0)t]$$

Onde R é a massa residual em percentagem, K é a constante da solução e r_0 é raio inicial da fibra. A equação apenas pode ser usada quando o diâmetro da fibra decresce linearmente com o tempo (Hauser, 2011). Segundo estes autores, quando a perda de massa após hidrólise é acima dos 10%, a erosão provocada pelo tratamento alcalino afeta o interior da fibra através das cisões

provocadas inicialmente. Abaixo deste valor a erosão progressiva apenas se dá na sua superfície (Hauser, 2011).

O tratamento alcalino reduz a resistência à tração do substrato. Esta redução muitas vezes não é diretamente proporcional à perda de massa, sendo muitas vezes superior. A degradação da fibra no tratamento alcalino depende da concentração do alcali, temperatura, duração, tipo de substrato e construção do tecido. Estas variáveis decrescem em importância pela ordem temperatura > concentração de alcali > tempo de tratamento (Hauser, 2011).

A presença de um surfatante catiónico aumenta a energia de ativação e a frequência de colisão (Wei.Q., 2009, p. 280).

Assim a hidrólise alcalina pode ser controlada de forma a promover uma alteração superficial ou mais profunda no polímero do poliéster. As condições ótimas para atingir a maior molhabilidade do poliéster podem ser obtidas a uma concentração de NaOH a 3 M com uma temperatura de 55°C, não se observando melhorias de funcionalização do poliéster a concentrações superiores (Wang & Zhejiang, 2009, p. 289).

A absorção da humidade por parte das fibras de poliéster aumenta linearmente com a sua molhabilidade e com a diminuição do ângulo de contacto, a distribuição e tamanho dos poros na fibra. Estas características são também cruciais para a melhoria das propriedades do poliéster (Wei.Q, 2009, p. 280). A Figura 4 elucida a hidrólise alcalina do poliéster, em solução aquosa.

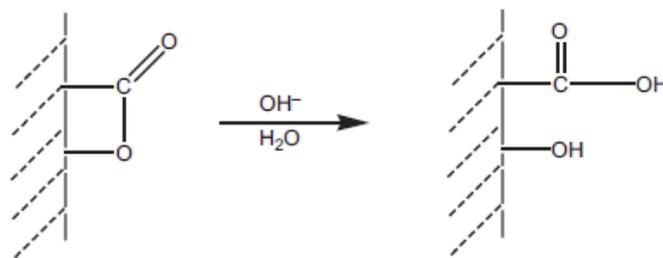


Figura 4: Hidrólise alcalina do poliéster em solução aquosa.

A Figura 5 evidencia com mais detalhe o mecanismo de hidrólise alcalina do poliéster. A reação do hidróxido de sódio com o poliéster é iniciada pelo ataque nucleófilo dos iões hidróxidos sobre os carbonos dos grupos carbonilo deficientes de eletrões levando à cisão das ligações éster ao longo das cadeias produzindo grupos carboxilo e hidroxilo na superfície da fibra. Na presença de uma base, a reação prossegue porque o ácido libertado é imediatamente convertido num anião carboxilato (Wang & Zhejiang, 2009).

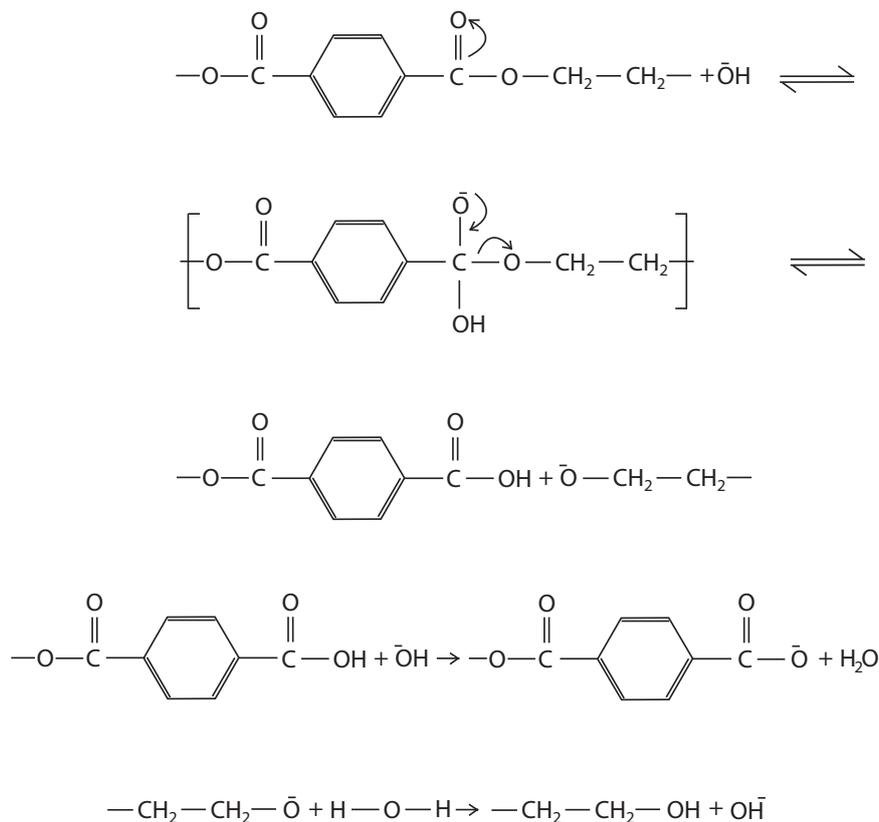


Figura 5: Mecanismo da hidrólise alcalina do PET.

3.4 Outros tipos de funcionalização

A funcionalização das superfícies de fibras sintéticas, nomeadamente do poliéster, tem vindo a ser alvo de vários estudos. O aspeto visual, conforto, propensão para o tingimento e outras funções procuradas num têxtil, são algumas das propriedades que se pretendem alcançar.

Ultimamente têm vindo a ser desenvolvidos vários métodos de funcionalização, tanto de carácter físico como químico.

3.4.1 Métodos físicos

3.4.1.1 Descargas corona

Corona é uma descarga luminosa de um objeto altamente carregado eletricamente, causado pela ionização do gás circundante. Este processo melhora a hidrofilicidade da superfície da fibra por um aumento significativo nos componentes polares da energia livre de superfície. Este tipo de descarga é utilizado para a ativação da superfície do poliéster como um primeiro passo para depositar complexos de polímeros muito finos de cloridrato de poli (alilamina hidroclorada) (PAH) e poli (ácido acrílico) (PAA) (Parvinzadeh, 2011). As camadas depositadas cobrem a superfície da fibra alterando as suas propriedades. Assim as propriedades de remoção da sujidade e as propriedades hidrofílicas são aumentadas e preservadas por um longo período de tempo. No tingimento, a absorção do corante é também melhorada com o aumento da afinidade. O uso do tratamento corona na superfície da fibra pode facilitar ainda o carregamento de nanopartículas de prata dos coloides nos tecidos de poliéster (PET) e poliamida (PA), melhorando assim as suas propriedades antibacterianas (Parvinzadeh, 2011).

3.4.1.2 Descarga plasmática

A introdução desta técnica na indústria têxtil iniciou-se na década de 1980. O seu uso foi aplicado no tratamento superficial das fibras, particularmente para limpeza, aumento da hidrofilidade e resistência à sujidade (Parvinzadeh, 2011).

O tratamento plasmático pode ser alcançado pela deposição de uma fina camada de um filme na superfície do tecido ou pela funcionalização da superfície por oxidação, ou por hidrólise (Schindler & Hauser, p. 335).

Pandiyaraj afirmou que o tratamento plasmático funcionaliza as superfícies de polímeros de polipropileno (PP) e PET pela incorporação de grupos funcionais polares, causando diminuição do ângulo de contato e aumento da energia superficial e da rugosidade, conferindo excelentes propriedades, como por exemplo, a aderência (Parvinzadeh, 2011). O plasma é usado também para o nano-revestimento com partículas. Esta funcionalização permite uma melhoria de várias

propriedades do polímero, tais como antimicrobianas, repelência à água e condutividade elétrica (Parvinzadeh, 2011).

O tratamento com plasma a baixa temperatura na presença do oxigênio, foi utilizado pelos investigadores Kan e Yuen com o objetivo de ativar a superfície de poliéster e facilitar a deposição de níquel através de um processo de revestimento eletrolítico. O tratamento revelou-se eficaz aumentando a resistência à tração e proteção UV (Parvinzadeh, 2011).

3.4.1.3 Tratamento a laser

O tratamento com laser induzido revelou-se um método eficaz para a modificação da superfície dos polímeros sem provocar alterações das suas propriedades. As superfícies das fibras sintéticas podem ser modificadas por esta técnica aumentando tanto a adesão de partículas e revestimentos, como propriedades hidrófilas e a aparência ótica. Estruturas onduladas de tamanho micrométrico foram desenvolvidos na superfície de tecido por esta técnica (Parvinzadeh, 2011).

Kan afirmou que propriedades como a hidrofílicidade e permeabilidade ao ar do poliéster foram positivamente afetadas pelo tratamento a laser. Por outro lado, as propriedades tais como o peso, diâmetro, resistência à tração, resistência à abrasão e flexão foram prejudicadas (Parvinzadeh, 2011).

3.4.1.4 Outros métodos físicos

A exposição das fibras a um poderoso fluxo energético de elétrões, foi outro método usado na modificação superficial. Este método permitiu melhorar o poder tintorial de fibras hidrofóbicas, nomeadamente, das fibras de polipropileno. As experiências realizadas por Kim e Bae, demonstraram uma modificação superficial da fibra através da irradiação do fluxo de feixe de elétrões com a incorporação de ácido sulfónico, conseguindo-se uma maior intensidade da cor nas fibras de polipropileno após o processo de tingimento, os melhores resultados foram obtidos com corantes catiónicos em condições alcalinas. Com este método observou-se a introdução de um grupo funcional no substrato de fibra. Outra técnica prende-se com a irradiação de neutrões na superfície da fibra, esta técnica provoca a deslocação de átomos gerando hélio e hidrogênio por transmutação nuclear. Os efeitos devidos à irradiação foram confirmados por SEM. A utilização da luz UV para a transformação química da superfície dos polímeros foi outra técnica estudada. Zhu

e Kelley modificaram a superfície de PET, por via fotoquímica utilizando irradiação UV (Parvinzadeh, 2011).

3.4.2 Métodos químicos

3.4.2.1 Funcionalidade da superfície têxtil por métodos de deposição por pulverização

O revestimento por pulverização é uma das técnicas usadas para revestir as fibras com nano-estruturas. Estas, uma vez funcionalizadas podem ser aplicadas na área da microeletrônica e em implantes médicos (Parvinzadeh, 2011).

Wei usou esta técnica, para criar nano-estruturas, tais como, nano-partículas de alumínio (Al), nitreto de alumínio (AlN) piezoelétrico e óxido de alumínio (Al_2O_3) que posteriormente foram depositados em fibras de PET a baixa temperatura. Estas fibras são usadas para escudos condutores, embalagem, proteção de materiais e para sensores eletrônicos (Wei.Q., 2009).

Uma maior espessura do revestimento melhora as características de condutividade elétrica e a proteção aos raios UV (Parvinzadeh, 2011).

3.4.2.2 Funcionalização através de reações de enxerto ("grafting")

As fibras naturais têm um grande número de grupos reativos nas suas superfícies que podem facilitar a reação com vários materiais, incluindo corantes e acabamentos. Por outro lado, estes grupos reativos escasseiam na maioria das fibras sintéticas. A sua adição por "grafting" é uma forma viável de aumentar a reatividade destas fibras.

Foi demonstrado por Denter e Schollmeyer que os derivados da ciclodextrina podem formar ligações com grupos funcionais e fixarem-se de forma permanente nas superfícies dos polímeros, por processos têxteis convencionais (Parvinzadeh, 2011).

Investigadores Coreanos, estudaram a funcionalização de um tecido de poliéster por enxerto via fotoquímica, com ácido acrílico (AA) e metacrilato de hidroxietilo (HEMA.). Foi observado uma diminuição do potencial zeta e um aumento do rendimento colorístico causado pelo aumento das interações eletrostáticas entre os aniões e os corantes catiónicos (Parvinzadeh, 2011)

3.4.2.3 Funcionalização por enzimas

A funcionalização por processos enzimáticos tem sido cada vez mais utilizada pela comunidade científica. As enzimas promovem a catálise de uma forma seletiva. Assim os tratamentos químicos tradicionais podem ser substituídos por tratamentos enzimáticos, uma vez que estes melhoraram, em alguns casos, a funcionalização do substrato em comparação com tratamentos tradicionais, obtendo-se resultados com menor custo de produção, menores quantidades de energia e menor poluição (Parvinzadeh, 2011). Recentemente, a funcionalização por processos enzimáticos, foi usada para melhorar a hidrofiliidade do poliéster e obter um rendimento colorístico mais elevado.

Estudos realizados por investigadores, mostraram que foi possível obter uma hidrólise enzimática do poliéster usando a Lipase e Cutinase, que em condições ótimas de tratamento foi possível melhorar significativamente a hidrofiliidade e conseqüente diminuição do ângulo de contacto do poliéster. Por outro lado, as regiões amorfas e semi-cristalinas podem ser mais acessíveis à hidrólise enzimática, permitindo que as moléculas de corantes penetrem mais facilmente nos tecidos sintéticos (Parvinzadeh, 2011).

3.4.2.4 Técnicas Sol-Gel

O processo sol-gel é uma técnica química amplamente utilizada nos campos da ciência dos materiais. Tais métodos são utilizados para o fabrico de diferentes óxidos metálicos a partir de uma solução química que atua como precursor de uma rede integrada de partículas ou de polímeros. Investigadores sugeriram que a técnica Sol-gel é uma ferramenta de futuro para a preparação de acabamentos oleofóbicos e anti-estáticos (Parvinzadeh, 2011). Textor e Mahltig, desenvolveram revestimentos à base de SiO_2 -sols por hidrólise ácida de tetraetoxissilano (TEOS) na presença de diferentes alquiltrialcoxissilanos, tais como, metiltrimetoxissilano (C1) butiltrimetoxissilano (C4) octiltrimetoxissilano (C8) dodeciltrimetoxissilano (C12) hexadeciltrimetoxissilano (C16) e octadeciltrimetoxissilano (C18) (Parvinzadeh, 2011). O objetivo deste tratamento foi obter simultaneamente propriedades hidrofóbicas e anti-estáticas no poliéster (PET). O revestimento apresentado foi capaz de repelir a água e simultaneamente absorver quantidades elevadas de vapor de água nas regiões mais profundas das camadas de revestimento (Parvinzadeh, 2011). Noutro estudo, Mihailović investigou a possibilidade da obtenção de um

tecido de poliéster multifuncional. Para isso usou nano-partículas de TiO₂. Os tecidos de poliéster modificados exibiram excelente atividade antibacteriana e eficiência de proteção UV mesmo após cinco ciclos de lavagem, indicando a excelente durabilidade de lavagem. De acordo com os seus resultados, as nano-partículas TiO₂ depositadas proporcionaram a foto-degradação total de metileno após 24 h de iluminação UV (Parvinzadeh, 2011).

3.4.2.5 Deposição "Layer by Layer"

Os polieletrólitos podem ser usados para modificar a superfície das fibras têxteis e alterar as suas propriedades. A deposição de nano-lâminas de polieletrólitos carregados eletronicamente produzindo camadas poliméricas à superfície da fibra. Este método pode também proporcionar a produção de polímeros que contêm grupos funcionais (Parvinzadeh, 2011).

Stawski e Bellmann usaram poli (ácido acrílico) e poli (cloridrato de alilamina) na deposição polimérica de um tecido de polipropileno. Verificou-se que a deposição de camadas de polieletrólitos não fornece uma cobertura completa da superfície modificada. O resultado da medição do potencial zeta não foi afetado pelo peso molecular do polieletrólito e o valor do potencial eletrocinético dependia do tipo de camada superior em vez de depender do substrato, no qual a camada foi depositada (Parvinzadeh, 2011).

Investigadores japoneses e chineses produziram (Ag) em tecido PET utilizando chapas eletrolíticas assistidas por ultra-sons. Esta técnica verificou-se eficaz permitindo ao substrato adquirir uma grande condutividade (Parvinzadeh, 2011).

3.4.3 Resinas

As resinas dividem-se em dois grupos distintos. Resinas termoplásticas que amolecem com a ação do calor e resinas termoendurecíveis, que polimerizam com a ação do calor.

3.4.3.1 Resinas termoplásticas

Em acabamentos têxteis, usam-se as resinas termoplásticas insolúveis em água. Estas resinas depositam-se à superfície das fibras e apresentam uma razoável solidez à luz, contudo não são imunes a solventes orgânicos. A sua aplicação é feita na forma de dispersões aquosas, que

para além do polímero, contém agentes emulsificantes. As principais funcionalidades destas resinas são o aumento do peso dos tecidos, diminuição do amarelecimento por exposição dos tecidos à luz, aumento da resistência mecânica, entre outros. As principais resinas termoplásticas são à base de poli (cloreto de vinilo) (PVC), poli (acetato de vinilo), poliésteres acrílicos, poliestireno, polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, etc.

Por outro lado, as resinas termoplásticas solúveis são usadas em encolantes, espessantes ou em acabamentos de carga. Quando aplicadas em simultâneo com resinas termoendurecíveis, produzem uma diminuição da resistência a tração e à abrasão que é apanágio das resinas termoendurecíveis. A base destas resinas são o poli (álcool vinílico) e o poli (ácido acrílico).

3.4.3.2 Resinas termoendurecíveis

Estas resinas são aplicadas, quase de forma obrigatória, nos banhos de acabamento de tecidos de algodão e viscose. São resinas que polimerizam sob a ação do calor. Este tipo de acabamentos pode designar-se por acabamento de reticulação e são aplicados como acabamentos de anti-rugas, acabamento "Teflon", plissado permanente e acabamento anti-encolhimento. Por outro lado, apresentam efeitos secundários tais como a diminuição da resistência à tração dos tecidos, a diminuição da resistência a abrasão, sensibilidade do tecido a tratamentos com cloro, provável alteração da tonalidade na cor, diminuição da solidez dos tintos, possível amarelecimento dos tecidos, alteração do toque e libertação de formaldeído.

A maior parte de resinas termoendurecíveis têm como base ureia e formaldeído. Porém, existem resinas glioxálicas que não contêm formaldeído. Para a aplicação destas resinas é necessário que o tecido tenha boa hidrofiliabilidade.

No referente à aplicação das resinas, o processo mais usado é o de reticulação em seco, procedendo-se a uma secagem após a impregnação, seguida de um tratamento térmico a alta temperatura (120 a 200°C). Num processo industrial é cómodo usar catalisadores fracos que vão depois permanecer sobre o tecido, pois não é económico proceder a uma lavagem após o acabamento.

3.5 Acabamento "soil-release"

A expressão "soil-release" refere-se à capacidade de libertação de impurezas através da lavagem em meio aquoso. O objetivo deste acabamento tem por base facilitar a remoção de sujidades de um têxtil e não a prevenção ou a redução da tendência que este tem de adquirir impurezas durante o uso (Bellini, et al., 2001, p. 154).

Grande parte da sujidade é de natureza hidrofóbica com grande aderência a fibras hidrofóbicas,

Os detritos que normalmente se depositam nos têxteis são de composição complexa compostos por óleos e partículas. Óxidos metálicos, argilas, sílica, óxido de ferro, suor, resíduos de alimentos e sementes de plantas, são alguns componentes que se podem encontrar (Fan.Q., 2003).

As fibras hidrofílicas, quando não tratadas, são consideradas como de fácil remoção de nódoas, não absorvem sujidade durante a lavagem. Este facto é atribuído à sua elevada tensão superficial quando em contacto com o ar e à diminuta tensão interfacial em meio aquoso. Por outro lado, algumas fibras sintéticas, em particular o poliéster, são difíceis de lavar devido à sua alta repelência à água, ao contrário do algodão que possui boa absorção de humidade e boa dissipação de cargas elétricas. A superfície do poliéster gera eletricidade estática que contribui para a absorção e retenção da sujidade, por este motivo, o acabamento "soil-release" é amplamente utilizado em têxteis lar, na produção de roupa interior e em misturas lã/acrílica para vestuário feminino, contudo, é pouco utilizado em fibras de poliamida e acrílico (Bellini, et al., 2001, p. 153).

A adesão por contacto direto de uma nódoa a um tecido ou a fricção deste contra a pele é um dos três principais mecanismos que ajudam na aderência da nódoa, contudo, a construção do tecido pode também contribuir para esta ligação, dado que as partículas de sujidade podem mais facilmente e dependendo dessa construção, ficar retidas em espaços inter - fios e inter - fibras. O segundo mecanismo refere-se à atração e adesão das partículas por forças electroestáticas, o reduzido teor de humidade das fibras, principalmente em fibras sintéticas, é o responsável por este fenómeno que tem mais impacto nas superfícies carregadas com carga

positiva. O terceiro mecanismo refere-se à redeposição das nódoas durante a lavagem, os tecidos sintéticos, pela sua natureza oleofílica, são os mais vulneráveis a este fenómeno (Goldstein & Herman, 1993, pp. 16-21).

O acabamento "soil-release" vai facilitar a difusão da água e detergente na interface fibra-partícula, auxiliando a remoção da sujidade. A capacidade de remoção das partículas de sujidade depende sobretudo da localização e adesão destas à superfície da fibra (Kissa, 1981). A solubilização e emulsificação das nódoas são controladas pela composição do detergente, por outro lado, o design da máquina de lavar controla o fluxo hidrodinâmico responsável pelo transporte das partículas de sujidade extraídas das fibras, enquanto que a estrutura do tecido é responsável pela dinâmica flexional da fibra (Schindler & Hauser, 2004)

O tempo decorrido entre a deposição da sujidade e a lavagem, é um parâmetro que influencia na posterior remoção das nódoas. Quanto maior for esse tempo, maior é a dificuldade de remoção, já que as nódoas se difundem para o interior da fibra dificultando a sua remoção (Kissa, 1981).

Os acabamentos químicos podem apenas influenciar os mecanismos que envolvem a superfície das fibras, nomeadamente o mecanismo "roll-up" das sujidades oleosas, a penetração da interface partícula de sujidade-fibra pela solução de lavagem e o inchamento das fibras para reduzir o espaçamento inter-fibras. Os acabamentos "soil-release" desenvolvidos potenciam o desenvolvimento de todos estes mecanismos.

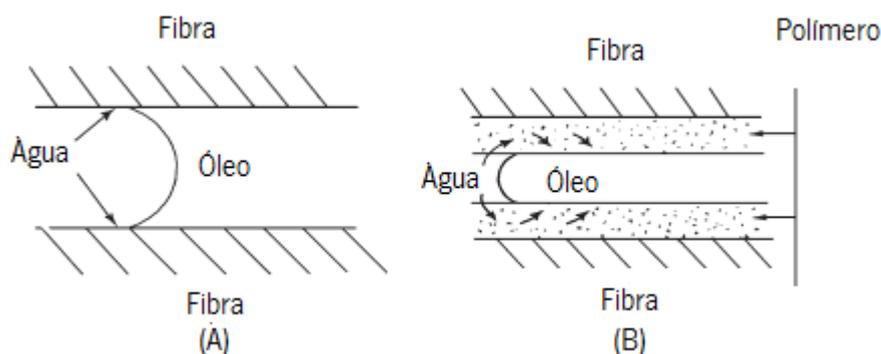


Figura 6: Difusão da água na interface da nódoa de óleo em tecidos hidrofóbicos sem agentes de remoção de sujidade em (A) e com um polímero de remoção de sujidade em (B).

O acabamento "soil-release" baseia-se num processo que melhora as propriedades

hidrofilicas das fibras de uma forma que, particularmente a sujidade repelente à água, consiga ser mais facilmente removida no processo de lavagem domestica. A Figura 7 é representativa da interação estabelecida entre a nódoa e detergente durante o ciclo de lavagem. A parte mais longa da molécula do detergente (parte apolar e hidrofóbica) fica orientada para a nódoa, enquanto que a parte hidrofílica (polar) permanece livre no meio aquoso.

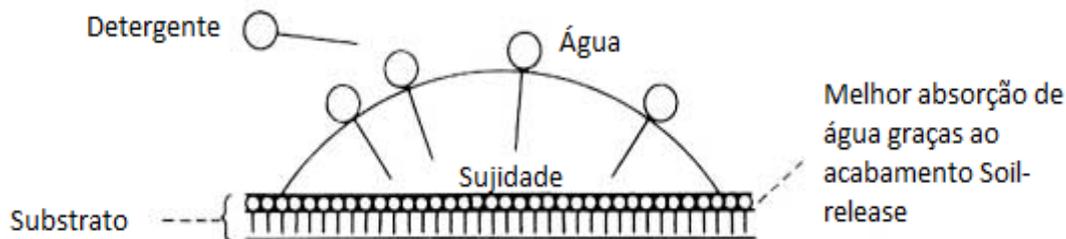


Figura 7: Efeito "soil-release"

Da observação da Figura 7 pode constatar-se que o efeito do acabamento "soil-release" é obtido pelo uso de um agente químico que tem a capacidade de formar na superfície da fibra, uma camada capaz de reduzir a atração da sujidade através da superfície hidrofílica do têxtil e ao mesmo tempo, facilitar a penetração do detergente entre a nódoa e essa superfície. Os produtos químicos mais adequados para este uso, são os que contêm um polímero fluorcarbonado em combinação com um polímero de sílica. Têm a capacidade de formar camadas finas de cargas negativas e não apresentam propriedades plásticas na presença de calor. Estes produtos são capazes de conferir um efeito anti-estático que favorece a libertação de sujidade (Bellini, et al., 2001, p. 154).

3.5.1 Hidrofilidade vs "soil - release"

A hidrofilidade tem um papel preponderante na capacidade de libertação de sujidade de um têxtil. A Figura seguinte mostra os resultados obtidos a partir de um estudo que compara dois tipos de poliéster, um não tratado e outro caracterizado pela sua hidrofilidade conseguida através da modificação superficial da fibra. Estas duas fibras sujeitas a um processo idêntico de lavagem, durante um período de tempo. Na Figura pode-se observar que a taxa de sujidade retida, na fibra mais hidrofílica, após 5 minutos de lavagem é praticamente nula, enquanto que a fibra mais

hidrofóbica continua com uma elevada taxa de sujidade após 1000 minutos de lavagem (Deopura, et al., 2008, pp. 333-334).

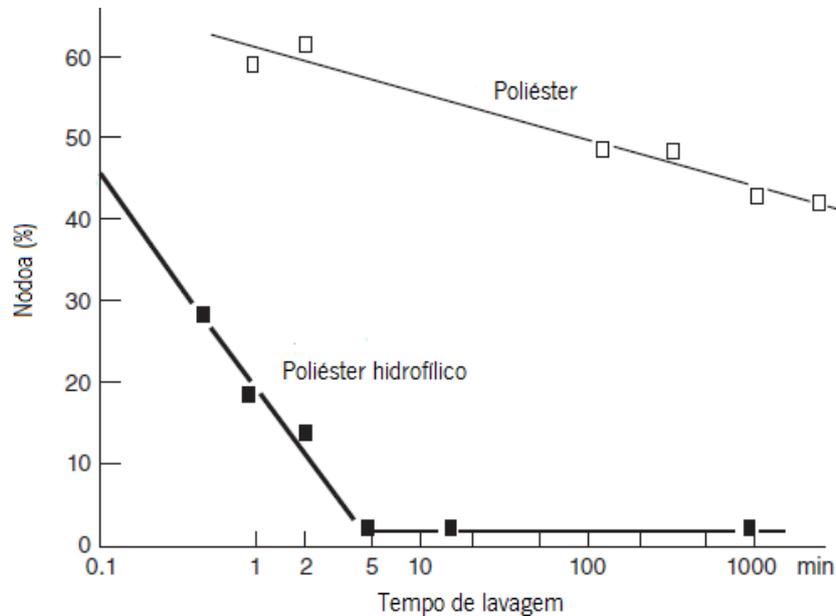


Figura 8: Efeito da hidrofiliidade na remoção da sujidade

3.5.2 Detergência

A eficácia para qualquer tratamento "soil-release" está intimamente ligado com a remoção da sujidade pela ação de detergentes (Fan.Q., 2003).

A detergência refere-se à ação físico-química de limpeza de uma superfície sólida recorrendo a uma solução aquosa de surfatante, esta ação é conseguida através de uma combinação de efeitos envolvendo a alteração da tensão interfacial e emulsificação entre a sujidade e a fibra (Fan.Q., 2003).

A remoção das partículas oleosas e das nódoas têm características físicas e químicas distintas e conseqüentemente possuem mecanismos de remoção distintos. O bom funcionamento de um acabamento "soil-release" depende das propriedades de cada tipo de sujidade. No caso da remoção das nódoas depende da sua localização e adesão das partículas à superfície do substrato. Os agentes "soil-release" podem facilitar a remoção destas partículas diminuindo a sua adesão facilitando a difusão da água entre as partículas e a fibra. Esta ação pode-se dividir-se em duas

fases: a) a difusão da água e detergente na interface sujidade-fibra, b) deslocamento e transporte da sujidade por ação mecânica. Por sua vez, a detergência das nódoas oleosas envolve a difusão da água na interface nódoa-fibra e no mecanismo posterior de "Roll-up" que separa a sujidade da fibra, outros mecanismos como solubilização, emulsificação, penetração da sujidade na fibra, usualmente não determinam a quantidade de nódoas removidas. Os agentes "soil-release" aumentam a hidrofiliidade da fibra e facilitam a difusão da água e a sua penetração na interface nódoa-fibra, neste caso, pode-se separar este mecanismo em três fases: a) período de difusão da água e detergente na interface fibra-nódoa, a velocidade de penetração depende do acabamento "soil-release", agitação mecânica, da natureza da nódoa e do substrato, b) desagregação da nódoa à fibra pelo mecanismo "Roll-up", c) no período final, a remoção da nódoa é muito lenta ou insignificante (Kissa, 1981).

Pode-se assim obter equações diferentes que relacionam os diversos fatores interventivos dos mecanismos descritos:

a) Remoção de nódoas.

A remoção nódoas é iniciada pelo contacto entre a solução de detergente (D), a fibra (F), e a nódoa (N). O trabalho necessário para a separação entre nódoa e substrato pode ser definido pela equação seguinte:

$$W_{FN} = \gamma_{DF} + \gamma_{DN} - \gamma_{NF}$$

Onde,

γ_{DF} = tensão interfacial entre detergente e fibra;

γ_{DN} = tensão interfacial entre detergente e nódoa;

γ_{NF} = tensão interfacial entre nódoa e fibra;

A adsorção do surfatante na interface detergente-fibra (DF) e nódoa-detergente (ND), resulta na diminuição da tensão interfacial detergente-fibra e detergente-substrato, diminuindo assim o trabalho necessário na remoção da nódoa da fibra. O êxito da solvatação das superfícies

das fibras e nódos pela solução de surfatante facilita a separação das partículas do substrato. As partículas desalojadas podem então mover-se livremente, ajudadas pela ação mecânica produzida pelo tambor na operação de lavagem (Kissa, 1981).

b) Remoção de nódos de partículas oleosas.

A remoção das partículas oleosas de um substrato ocorre pelo mecanismo "roll-up", a força responsável por este mecanismo é definida como a resultante **R** da tensão Interface, como mostra a equação e figura seguinte (Kissa, 1981).

$$R = \gamma_{NF} - \gamma_{DF} + \gamma_{DN} \cos \theta$$

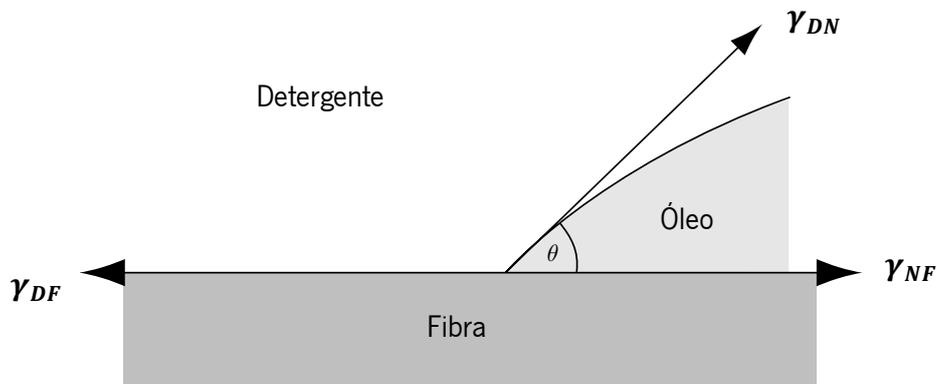


Figura 9: Interface entre fibra-água, e a partícula oleosa.

À medida que o ângulo de contacto θ entre a fibra e a partícula oleosa aumenta e se aproxima de 180° , o cosseno aproxima-se de -1 e a resultante **R** tende para zero. A desagregação pelo mecanismo "rol-up" termina quando **R** atinge o valor zero antes de θ atingir 180° , como mostra a figura seguinte. A força resultante **R** pode ser amplificada se aumentar γ_{DN} e diminuir γ_{DF} . Isto é conseguido com uma maior hidrofiliidade da fibra (Kissa, 1981).



Figura 10: Mecanismo "Roll-up" (Society Of Dyers & Colourists, 2003, p 322)

Por sua vez, o mecanismo de desagregação das nódos de partículas sólidas, não é dominado pela hidrofiliidade. Fatores como a localização e adesão ao substrato tornam-se de importância

vital na remoção das nódoas. A área de contacto e forças de atração molecular entre nódoa e fibra determina a energia necessária para a sua separação. A área de contacto entre nódoa e fibra depende da força de impacto, enquanto que o tipo de nódoa determina a força de adesão e consequente desagregação (Kissa, 1981).

3.5.3 Redeposição das nódoas

Durante a lavagem, as nódoas desalojadas do substrato podem acabar por se redepositar no mesmo tecido ou em outros através da solução de detergente. Esta possibilidade é determinada por interações complexas e inúmeras variáveis envolvidas. Condições de lavagem, solução de detergente, tipo de nódoa, tipo de fibra e fio e geometria do tecido, são algumas das variáveis encontradas. A prevenção da redeposição da nódoa ou a sua suspensão eficaz na solução de detergente, é parte essencial do processo geral de detergentia. A formulação mais usada nos detergentes comerciais para a anti-redeposição é a carboximetilcelulose de sódio (SCMC). O mecanismo associado a este agente envolve a formação de duplas camadas elétricas de fibras carregadas negativamente revestidas com SCMC e nódoas revestidas com detergente, resultando na repulsão electrostática entre ambas. O SCMC tem boa eficácia em superfícies de algodão, por sua vez os esteres de celulose são usados em superfícies sintéticas (Fan,Q., 2003, p. 323)

3.5.4 Fatores influentes na libertação da sujidade

a) Natureza da nódoa

Uma das nódoas mais frequentes que se pode encontrar nos tecidos têxteis é a resultante de gorduras libertadas pelas glândulas sebáceas. Este tipo de nódoa contem principalmente ácidos gordos, triglicerídeos e álcoois, sendo praticamente todos removidos a temperaturas de lavagem inferiores a 50°C. Contudo, a permanência prolongada deste tipo de nódoa no tecido, provoca a sua oxidação, formando substâncias de maior viscosidade, sendo necessário temperaturas de lavagem mais elevadas para a sua total remoção (Fan.Q., 2003, p. 323).

Kissa nos seus estudos verificou que o grau de sujidade aumenta com o aumento da razão entre a viscosidade e a constante dielétrica. A viscosidade aumenta, por forças tangenciais, a resistência á remoção da nódoa composta por óleo e partícula. Por sua vez, a constante dielétrica e o seu contributo na adesão da nódoa não é claro. Kissa verificou ainda que quando uma partícula

é forçada a entrar na película de líquido, a molhabilidade desta pelo líquido, não é um pré-requisito (Fan.Q., 2003, p. 323).

b) Natureza do substrato

A hidrofobicidade de uma fibra têxtil influencia negativamente a ação "soil-release". Após efetuada a revisão bibliográfica pode-se concluir que tratamentos que aumentam a hidrofobicidade do têxtil, tais como, o acabamento "durable-press", acabamentos à base de sílica e de compostos fluorcarbonados convencionais, quando aplicados em tecidos hidrófilos, como o algodão, pode resultar numa diminuição de libertação de sujidade durante a lavagem, em comparação com tecidos de algodão sem este tipo de tratamento. A maior retenção de sujidade, é por isso associada a tecidos com baixa recuperação de humidade, ou tratados com acabamentos que reduzem a sua hidrofiliidade. Por outro lado, a formação de manchas de sujidade em tecidos, depende da área de contacto sujidade/tecido, portanto, a geometria das fibras, as suas características e a construção dos fios e tecidos, têm um papel fundamental no mecanismo de libertação da sujidade. Nas fibras de algodão a sujidade pode ser encontrada dentro do lúmen e na parede secundária da fibra. No algodão danificado, resultado das lavagens continuadas, as gorduras corporais podem entrar no interior do lúmen. Este facto tem maior evidência em zonas de tecidos com maior propensão ao desgaste, como os colarinhos, nestes casos acresce a dificuldade de remoção de nódoas durante a lavagem (Fan.Q., 2003, p. 324).

Por outro lado, os autores Tomasino e Joyce, investigaram o "ponto de libertação" da sujidade oleosa nos tecidos de poliéster (Fan.Q., 2003, pp. 324-325). O "ponto de libertação" é referenciado como a tensão superficial do detergente necessária para libertar espontaneamente, as gotas de sujidade, a partir de um tecido. Foi verificado que fios sujeitos a acabamento e relaxados, libertavam a sujidade com uma tensão superficial de 43 dynes/cm, enquanto que fios esticados, não libertavam a sujidade mesmo sujeitos a uma tensão superficial de 15 dynes/cm (Fan.Q., 2003, pp. 324-325). Nestes casos, a hidrofiliidade do acabamento usado, não afeta significativamente os resultados obtidos. Os autores do estudo consideraram que as menores dimensões dos espaços vazios existentes nas amostras do fio esticado são a principal causa dos resultados obtidos (Fan.Q., 2003, pp. 324-325). Este argumento foi também sustentado pelo maior tamanho das gotas de óleo libertadas de uma malha de fios texturizados em relação ao tamanho das gotas de óleo libertadas de fios não texturizados. Assim pode-se explicar a menor

eficácia dos acabamentos "soil-release" em fios de poliéster, ao invés da melhor funcionalização deste acabamento em fios feitos de fibras menos lineares. Outro fator a ter em conta, é o grau de torção dos fios, que vai contribuir para uma maior ou menor distância entre fibras e dificultar a remoção das nódoas (Fan.Q, 2003, pp. 324-325).

3.5.5 Tipos de acabamentos "soil-release"

Os acabamentos "soil-release" podem ser classificados, entre outros, segundo os métodos de aplicação, tipo de fibras usadas, estrutura química e cargas elétricas. De seguida serão apresentados alguns tipos de estruturas químicas usadas neste tipo de acabamentos (Schindler & Hauser, 2004, p. 91).

3.5.5.1 Compostos baseados em grupos carboxilos

Os primeiros acabamentos deste tipo foram desenvolvidos para aplicação em tecidos de algodão e misturas que continham algodão. O ácido acrílico, ácido metacrílico são a base da composição química deste acabamento. Considera-se que o equilíbrio entre a hidrofiliidade e oleofiliidade (equilíbrio hipofílico-lipofílico HLB), é conseguido quando existe uma proporção 70:30 entre o éster e o ácido. A escala HLB que vai de 0 (muito hidrófoba), a 20 (pouco hidrófoba), é usada com frequência na pré-seleção de surfatantes. Para um bom desempenho dos acabamentos "soil-release", o valor deverá estar próximo de 15, porem, esta escala estabelece apenas uma orientação aproximada, dado que o arranjo dos copolímeros de bloco, importantes neste acabamento, não é expresso pelos valores da escala HLB (Schindler & Hauser, 2004, p. 91)

3.5.5.2 Compostos baseados em amido e celulose

Compostos químicos derivados da celulose e do amido, tais como, metilcelulose, etilcelulose, hidroxipropilamido, hidroxietilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose e acetatos de celulose hidrolisados, são usados como agentes "soil-release". Com algumas exceções, estes acabamentos não são capazes de garantir uma boa solidez à lavagem. Os acabamentos à base de celulose e amido, devem ser aplicados em conjunto com um aglutinante, ou agente de reticulação (Schindler & Hauser, 2004, p. 92). Na Figura seguinte é ilustrado o mecanismo de "soil-release" associado a este composto.

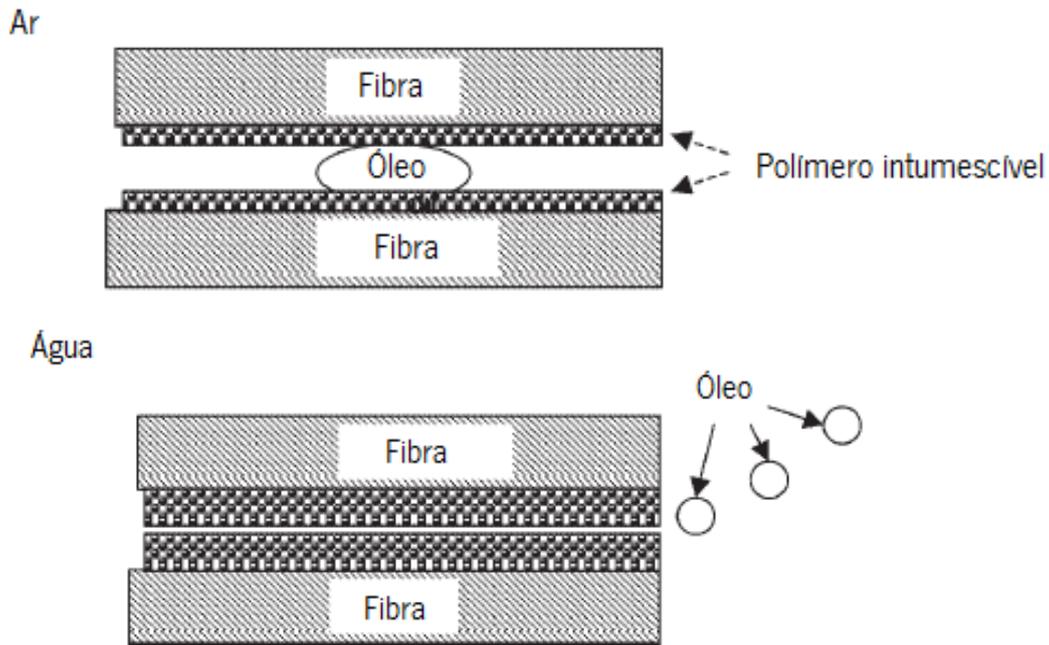


Figura 11: Mecanismo de acabamento soil-release com copolímeros de acrílico

3.5.5.3 Compostos baseados em grupos etoxilos

Estes produtos podem conter polietileno ou produtos derivados da reação de óxido de etileno com ácidos, álcoois, aminas, fenóis, ente outros. Agentes de ligação podem não ser necessários, dependendo da durabilidade do tratamento. Um grupo importante no acabamento "soil-release", utilizado nas fibras de poliéster é composto por copolímeros de condensação de ácido tereftálico com etilenoglicol e poli (etilenoglicol). A estrutura deste poliéster-éter contém blocos de tereftalato de polietileno e blocos de tereftalato de polioxietileno, estes grupos permitem obter regiões hidrofílicas intercaladas com regiões hidrofóbicas, atraídas pela superfície do poliéster. Estes produtos podem ter efeitos "soil-release" extremamente duráveis com excelente solidez à lavagem. A obtenção deste acabamento é conseguida através de processos de esgotamento ou impregnação, podendo ser aplicado em conjunto com o tingimento por esgotamento (Schindler & Hauser, 2004, p. 92).

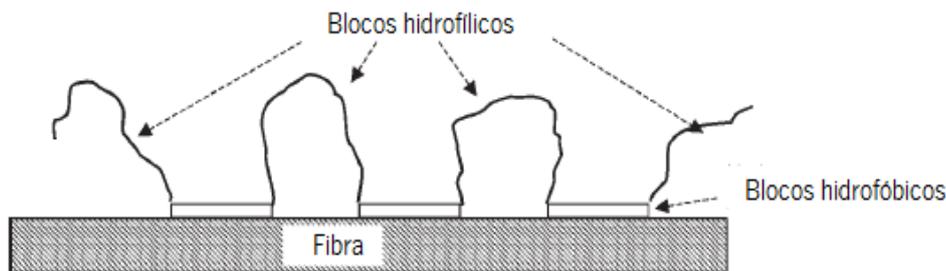


Figura 12: Copolímero com blocos hidrofílicos e hidrofóbicos na fibra hidrofóbica

A modificação dos compostos dos copolímeros de condensação, envolve a incorporação de caráter aniônico na cadeia polimérica pela utilização de monómeros sulfonados que são responsáveis pela hidrofiliidade gerada à superfície da fibra. Do mesmo que os restantes polímeros de condensação do poliéster, estes produtos aniônicos podem ser aplicados por esgotamento ou "pad-batch". A eficiência do processo de esgotamento pode ser melhorada pela adição de cloreto de magnésio em pequenas quantidades que atua como catalisador. A utilização de copolímeros de silicone e óxido de polialquileno permite obter elevados níveis de desempenho, excelente suavidade e compatibilidade com acabamentos baseados em compostos fluorcarbonados. Os segmentos de silicone contêm estruturas hidrofóbicas de dimetilsiloxano e estruturas hidrofílicas de silicone modificado com grupos etoxilados ou aminas laterais. O equilíbrio hidrófilico-hidrofóbico (HLB) dos blocos de polialquileno é ajustado através do rácio hidrofóbico (óxido polipropileno) e hidrófilo (óxido de polietileno) (Schindler & Hauser, 2004, p. 93)

3.5.5.4 Acabamentos baseados em flúor

A grande hidrofobicidade da maior parte dos carbonatos não parece conferir propriedades atrativas na sua utilização em acabamentos "soil-release", todavia a escolha adequada de blocos de copolímeros pode validar estas propriedades. Os copolímeros de bloco flúorcarboneto híbrido é o composto responsável por atribuir hidrofiliidade à superfície da fibra. Estes polímeros são hidrofóbicos e oleofóbicos enquanto secos e hidrófilos e capazes de libertarem óleos durante o processo de lavagem. Estas características resultam pelo facto dos blocos hidrófilos estarem protegidos pelos segmentos de fluorcarbonato quando se encontra no estado seco, apresentando propriedades de repelência, mas depois de imersos em solução aquosa, os blocos hidrófilos incham invertendo as características da superfície e obtendo assim uma superfície hidrófila. Normalmente este tipo de polímero é aplicado no tecido, pelo processo de impregnação,

juntamente com agentes reticulantes que conferem ao têxtil maior durabilidade do acabamento (Schindler & Hauser, 2004).

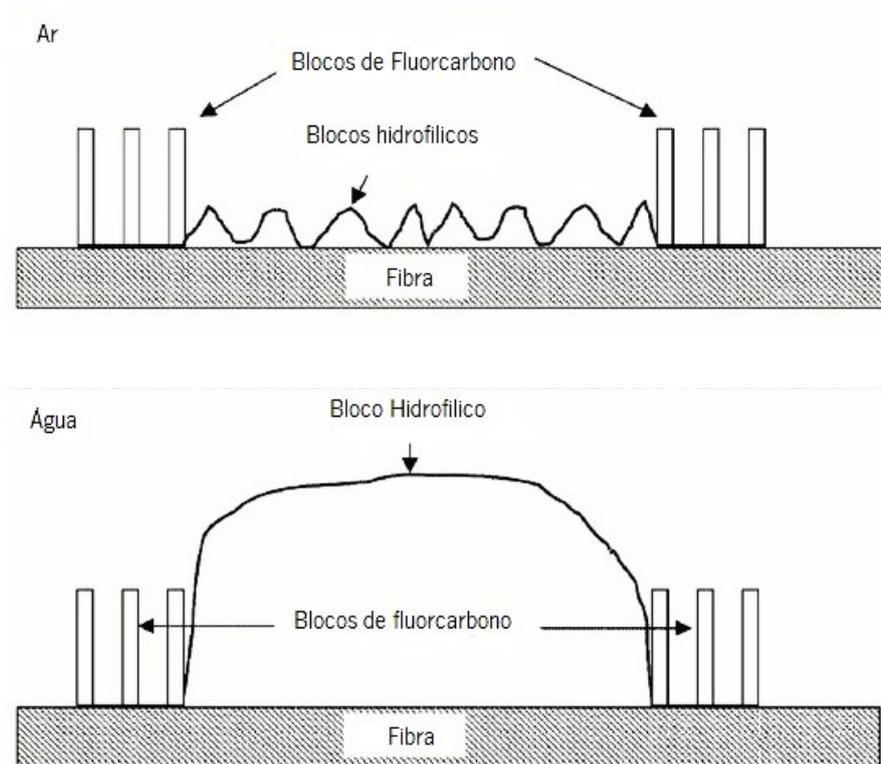


Figura 13: Mecanismo de ação dupla

3.5.6 Avaliação do acabamento "soil-release"

A capacidade de libertação de sujidade de um têxtil durante a lavagem depende de diversos fatores, tais como, a natureza da sujidade, a ação mecânica exercida pela máquina de lavar, a composição do detergente, a estrutura do material têxtil, a temperatura de lavagem e as características da superfície da fibra. As nódoas de origem oleosa são as mais difíceis de retirar das fibras sintéticas, a superfície da fibra deve ser hidrófila e oleofóbica para a remoção ser facilitada (Fan.Q., 2005, pp. 116-117).

As condições ideais de avaliação do acabamento "soil-release" são as que caracterizam com maior fidelidade as condições encontradas numa lavagem doméstica. Usar a mesma máquina de lavar, detergente, água e temperatura seria uma prática impossível, por isso é necessário assumir um compromisso e procedimentos normativos. Estes procedimentos foram desenvolvidos e padronizados pela Associação Americana de Química e Colorista Têxtil (AATCC), permitindo assim

tirar conclusões sobre o desempenho e vida útil de um acabamento "soil-release", portanto o uso destes procedimentos pelos fabricantes e clientes veio implementar linhas guia que podem ser seguidas, auxiliando o desenvolvimento de produtos e facilitando a resolução de problemas relacionados com a qualidade do acabamento. Porém, outro tipo de óleos e detergentes não incluídos na norma, mas usados pelos consumidores, devem ser considerados para se poder alcançar um desenvolvimento mais assertivo. A avaliação do acabamento "soil-release" após a lavagem, é feita visualmente por comparação com padrões fotográficos. Pode ser feita também através de medições de refletância, ou outras medições instrumentais, inclusive com microscópio (Schindler & Hauser, 2004, p. 95).

3.5.6.1 Avaliação da remoção da sujidade

A norma AATCCT-130, indica todos os parâmetros que influenciam a libertação de sujidade. Uma quantidade de óleo de milho é colocada na superfície do tecido e posteriormente pressionada, para o interior do tecido, com um peso específico. De seguida, o tecido é lavado com um detergente normalizado e sob condições específicas de tempo e temperatura. A comparação com padrões fotográficos é feita após secagem do tecido e é atribuído um grau de 1 a 5 em função dos resultados obtidos, para os testes de durabilidade, é feita a lavagem do tecido antes de proceder à colocação do óleo, em conformidade com a norma AATCC-124 (Fan.Q., 2005, p. 96).

3.5.6.2 Redeposição da sujidade

Esta característica é manifestada durante o processo de lavagem e pode ser avaliada pela lavagem conjunta dos tecidos a serem tratados e amostras que contêm sujidades secas e oleosas. Esta lavagem é efetuada na presença de um detergente padronizado. O processo e avaliação é feito de acordo com a norma AATCC-151. A avaliação por refletância das alterações registadas no tecido, fornecem uma indicação da possível redeposição da sujidade no tecido (Schindler & Hauser, 2004, p. 96).

3.5.6.3 Transporte e humidade

O procedimento referido na norma AATCC-79 pode também ser usado para determinar o grau de absorção dos tecidos com acabamento "soil-release". É esperada uma absorção de

humidade de menos de 1 segundo em acabamentos que não são baseados em flúor (Schindler & Hauser, 2004, p. 96).

3.5.7 Problemas associados ao acabamento "soil-release"

Quando se aplicam acabamentos "soil-release" conjuntamente com agentes reticulantes, deve-se ter em conta as proporções relativas destes últimos, fazer uma análise das suas propriedades e aplica-los de forma cuidadosa porque um baixo índice de reticulação, leva a uma resistência diminuta do acabamento às lavagens. Por outro lado, uma reticulação elevada, impede o inchamento necessário dos produtos de acabamento, indispensável para a remoção da sujidade (Schindler & Hauser, 2004, p. 96).

4 Desenvolvimento experimental

Neste estudo, pretende-se otimizar a modificação do poliéster através de um processo "pad-dry-cure", com um polímero hidrófilico, o poli (etilenoglicol) na presença da resina Adipret P- LF com catalisador incorporado. Tendo em conta a revisão da bibliografia, foi dado ênfase em primeiro lugar, à funcionalização do tecido de poliéster através da hidrólise alcalina. Este primeiro passo é essencial para um aumento da hidrofiliidade do tecido e preparação para o segundo passo. Em trabalhos anteriores, efetuou-se o estudo da hidrólise alcalina do poliéster, com diferentes concentrações de NaOH (2M, 2,5M, 3M e 4M), numa máquina de tingir Ahiba com uma razão de banho de 1:20 e a uma temperatura de 90°C, durante 30 min e também com a concentração de 3M de NaOH a 55°C, nas mesmas condições (Miranda, T., et al., 2017). Chegou-se à conclusão, que as melhores condições de tratamento, foram realizadas com a concentração de 3M de hidróxido de sódio num banho a 55°C durante 30 minutos. Neste trabalho, pretende-se comparar diversas concentrações entre si, avaliando e otimizando as condições do estudo anterior e novas variações no processo, nomeadamente outras concentrações de hidróxido de sódio ainda não estudadas. Assim estudaram-se concentrações de NaOH (2,0M, 2,5M, 3,0M, 3,5 M e 4,0M) a 55°C, com uma razão de banho de 1:20, durante 30 minutos.

A segunda etapa inclui a incorporação de poli (etilenoglicol) sobre o poliéster saponificado nas melhores condições, na presença de uma resina modificada de dimetilol-hidroxi etileno ureia. Estudos anteriores, revelaram que nesta segunda etapa da reação, o PEG de peso molecular 2000, na presença da resina referida, com a concentração de 60g/L, através de um processo "pad-dry-cure" correspondem às melhores condições, que permitem um melhor efeito "soil-release" no tecido de poliéster (Miranda, T., et al., 2017). Neste trabalho, pretende-se otimizar as condições e processos desta segunda etapa, de modo a aumentar a eficiência do efeito "soil-release" do poliéster, proporcionando a capacidade de libertação de sujidade com maior eficácia numa lavagem domestica. Pretende-se também caracterizar o poliéster saponificado e modificado na presença do PEG e resina, através de várias técnicas, tais como, o ângulo de contacto, FTIR-ATR, SEM-EDS, DSC, STA e DMA. Outro dos objetivos é efetuar a caracterização básica do PET e estudar as propriedades do poliéster saponificado e modificado, tais como a resistência à tração e a permeabilidade ao ar.

4.1 Materiais

Neste trabalho, utilizou-se um tecido 100% Poliéster, tafetá de fibra cortada. Foi fornecido pela empresa Lemar (Portugal), já branqueado e com um peso de 100g/m². Das suas características deve-se ainda salientar os 70 e 75 fios por polegada e uma massa linear de 80/1 e 36/1 Ne à teia e à trama respetivamente. Os fios à teia apresentam pouca torção e fraca compactação entre fibras. Por sua vez os fios da trama apresentam maior resistência, maior compactação entre fibras e maior torção.

As propriedades "soil-release" foram avaliadas segundo a norma AATCC Test Method 130-2000, utilizando-se os materiais referidos por esta, tais como papel "glassine", papel mata-borrão, peso normalizado de 2,268 ± 0,045 Kg e uma escala "stain release replica" fornecidas pela empresa Charles Small Lda.

4.2 Químicos

No estudo realizado, foi utilizado o Poli (etilenoglicol) (PEG) com massa molecular média de 2000, fornecido pela empresa Merck (Portugal).

O reagente usado para a realizar a hidrólise alcalina do poliéster foi o hidróxido de sódio. Usou-se ainda uma resina Adipret P- LF com catalisador incorporado cedido pelo Grupo ADI (Portugal).

Os testes necessários para a avaliação das propriedades "soil-release" foram elaborados segundo a norma AATCC Test Method 130-2000 utilizando-se neste procedimento óleo de milho e detergente ECE com a concentração de 4 g/L.

4.3 Equipamentos utilizados

Para realizar a saponificação das amostras de poliéster com diferentes concentrações de soluções de hidróxido de sódio, usou-se uma máquina de tingir Ahiba,

Utilizou-se também um Foulard vertical Werner Mathis e uma râmola, para realizar o processo de "pad-dry-cure" sobre as amostras de tecido de poliéster. Para efetuar a secagem antes e após a saponificação e no processo "pad-dry-cure", as amostras foram secas numa estufa a 40°C.

Neste trabalho efetuou-se a caracterização do poliéster tratado através do processo "pad-dry-cure", saponificado e do original utilizando várias técnicas. Uma das técnicas usadas foi a Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). Os espectros do poliéster saponificado e original foram obtidos com a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR) em vez da espectroscopia de transmissão pelo facto das amostras serem de tecido. Os espectros foram obtidos com um espectrofotómetro de FTIR – SHIDMAZU IRAffinity S1, com 45 varrimentos min^{-1} e uma resolução de 4 min^{-1} . O cristal de ATR utilizado neste trabalho foi de seleneto de zinco. Foi feita a correção de ATR com o software LabSolutionsIR.

Efetuiu-se também a caracterização do poliéster modificado na presença do PEG e resina, saponificado e do original, usando a calorimetria diferencial de varrimento (DSC). O aparelho usado para quantificar os parâmetros térmicos das amostras de poliéster modificadas com PEG e resina, hidrolisadas e sem tratamento foi o DSC – 822 (Mettler Toledo).

Outras das técnicas de caracterização, realizadas no estudo das amostras de poliéster sem tratamento, hidrolisados e tratadas foi a análise dinâmico mecânica (DMA). Esta técnica foi usada para avaliar as temperaturas de transições vítreas das amostras de poliéster tratadas e originais no sentido da teia e da trama. O aparelho utilizado foi o HITACHI DMA 7100. Realizaram-se os ensaios numa gama de temperatura entre 30 ° C a 200 ° C, com incrementos de 3°C/min.

A análise da morfologia das amostras de poliéster original, hidrolisados e tratados foi realizada através da técnica de Microscopia Eletrónica de Varrimento de alta resolução (FEG-SEM), NOVA 200 Nano SEM, FEI Company.

As imagens topográficas foram obtidas com um detector de electrões secundário (SE) e foram realizadas com uma tensão de aceleração de 5kV.

As análises químicas das amostras foram efetuadas com a técnica de Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS). O detetor utilizado foi o EDAX Si (Li) com uma tensão de aceleração de 15 kV.

As amostras foram cobertas com um filme de 50 nm de Au-Pd (80-20% em peso), num aplicador de pulverização de alta resolução, 208HR Cressington Company, acoplado a um controlador de espessura de alta resolução MTM-20 Cressington.

Para avaliar a hidrofiliidade das amostras de poliéster originais, e hidrolisadas em meio alcalino e tratadas com PEG e resina, utilizou-se o equipamento que permite medir o ângulo de contacto OCA 15 Plus, DataPhysics Instruments GmbH.

Para estudar as propriedades mecânicas das amostras de poliéster tratadas e sem tratamento, nomeadamente a determinação da força máxima e do alongamento à força máxima por meio do método da tira, usou-se um dinamómetro HOUNSFIELD modelo H10KS.

Para quantificar a permeabilidade ao ar das amostras de poliéster em estudo, foi usado um permeabilímetro Textest FX 3300.

O objetivo principal deste trabalho, prende-se essencialmente em estudar o efeito "soil-release" do Poliéster tratado e original, como já foi referido anteriormente. Para realizar estes ensaios, utilizou-se uma máquina de lavar Wascator FOM 75, uma estufa e uma câmara de luz "Verivide".

4.4 Métodos experimentais

4.4.1 Hidrólise alcalina do poliéster

A hidrólise alcalina do poliéster foi antecedida pelo acondicionamento das amostras em estufa a 40°C durante 24 horas na presença de sílica. As amostras foram previamente cortadas com as dimensões de 30x15cm.

Após a secagem, as amostras foram pesadas e tratadas numa solução de hidróxido de sódio a concentrações de 2M, 2.5M, 3M, 3.5M e 4M numa proporção de banho de 1/20, a uma temperatura de 55°C durante um período de 30 minutos com uma subida inicial de 4°C/min. De seguida, as amostras foram lavadas em água corrente à temperatura ambiente, secas na estufa durante 24h e posteriormente foram pesadas.

4.4.2 Determinação da perda de peso

Para quantificar a perda de peso em percentagem das amostras após saponificação, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\text{Perda de peso \%} = [(P_i - P_f)]/P_i \times 100$$

Onde P_i e P_f representam respetivamente, o peso antes do tratamento e o peso após o tratamento.

4.4.3 Modificação do poliéster com poli (etilenoglicol) e resina Adipret P-LF

Na segunda etapa da modificação do poliéster foi usado o processo "oad-dry-cure". Este processo de modificação do poliéster com poli (etilenoglicol) na presença de resina, foi realizado com base em pesquisas realizadas por Vigo e os seus colaboradores, mas com alterações relevantes no processo (Vigo & Bruno, 1986, p. 427). É de referir que as amostras foram previamente secas numa estufa a 40°C em presença da sílica e durante 24 horas, e posteriormente pesadas.

A concentração da solução de poli (etilenoglicol) estudada foi de 250 g/L e a concentração da solução da resina Adipret P-LF (incorporada com um catalisador), foi de 60 g/L. Procedeu-se à impregnação no Foulard, usando uma taxa de expressão de 90%, à temperatura ambiente.

Após a impregnação, as amostras de poliéster foram secas a 40°C na presença de sílica, durante 24 horas. Posteriormente as amostras de PET foram termofixadas durante 1,5 min a 180°C, na râmola. Após termofixação, as amostras foram lavadas com água corrente sendo secas posteriormente a 40°C na presença de sílica, durante 24 horas e pesadas.

4.4.4 Avaliação de resistência à tração

O estudo das propriedades mecânicas do PET sem tratamento, saponificado com várias concentrações de soluções de NaOH e tratado com poli (etilenoglicol) (PEG) na presença da resina de dimetilol hidroxil etileno ureia (DMDHEU) modificada foi efetuada de acordo com a norma portuguesa NP EN ISO 13934-1. Parte 1: Determinação da força máxima e do alongamento à

força máxima por meio do método da tira. As medidas foram efetuadas em amostras de 30x5 cm em seis repetições à teia e à trama. A força de rutura, é medida num dinamómetro, onde se coloca aproximadamente 30 cm de tecido e aplica-se uma força gradual até à sua rutura. O tecido é preso nas extremidades por duas axilas de modo a que a distância entre elas seja de 20 cm. O dinamómetro ligado a um computador, permite quantificar a força necessária para romper o fio e o alongamento em percentagem.

As condições experimentais usadas na avaliação da resistência à tração, foram uma distância entre pinças de 1000mm, um comprimento nominal de 200 mm, velocidade de 100 mm/ min e uma pré - tensão de 2N.

4.4.5 Avaliação do ângulo de contacto

As características relacionadas com a maior ou menor hidrofiliidade de um tecido ou malha, está ligada a três principais fatores: a energia superficial do material de base, a energia superficial do material revestido e tensão superficial do líquido em contacto com a superfície (Coulson, 2007, p. 187). A importância das superfícies de grande hidrofobicidade é já estudada desde os anos 90. No geral o ângulo de contacto depende da rugosidade da amostra e da energia das superfícies. O teste do ângulo de contacto é usado para avaliar as características de hidrofobicidade de uma superfície. Assim é calculado o ângulo de contacto, que é formado pela interseção da tangente à superfície líquida de uma gota com o plano da superfície de contacto (Bhushan, 2012).

A Figura 14 evidencia uma das formas de avaliar o ângulo que a gota faz no momento de interação com a base



Figura 14: Exemplo de ângulo de contacto de uma superfície hidrofílica (esquerda) e uma superfície hidrofóbica (direita).

Um têxtil é considerado hidrofóbico quando o ângulo de contacto é superior a 90° e super-hidrofóbico quando produz um ângulo superior a 150°. Uma superfície é considerada hidrófila quando produz um ângulo inferior a 90°, quanto menor for esse ângulo maior é a hidrofiliidade do têxtil. (Anderson & Carrol, 2011, p. 61).

O trabalho de adesão é dado pela equação de Young - Dupre (Goff, et al., 2010, pp. 4-5)

$$W_a = \gamma L(\cos\theta + 1)$$

Onde:

W_a = trabalho de adesão e

γL = tensão da superfície da água (72,8 m/m²)

4.4.6 Avaliação da permeabilidade ao ar

A permeabilidade ao ar pode ser descrita como a capacidade que um tecido ou malha têm de permitir a passagem do ar pelos espaços entre fibras e fios. Esta propriedade é determinada pela quantidade e velocidade de um fluxo que passa perpendicularmente através da amostra durante um período de tempo e numa certa área. A quantidade de ar que passa através da amostra depende essencialmente do tamanho, espaçamento e distribuição entre fibras e fios. As propriedades térmicas de um tecido são diretamente influenciadas pelo tipo de fibra, estrutura do fio e construção do tecido, sendo que uma maior permeabilidade ao ar permite uma maior condutividade térmica, melhor transferência de calor por convecção e maior respirabilidade. A avaliação desta propriedade foi efetuada de acordo com a norma NP EN ISO 9237:2005, que prevê uma área de ensaio de 20 cm² repetido por 10 ensaios, com resultados apresentados em 1/m²/s.

4.4.7 Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier, é uma técnica analítica com um grande potencial para o estudo dos mais diversos materiais poliméricos e nas mais variadas áreas de aplicação.

Esta técnica pode ser usada para identificar materiais desconhecidos, determinar a consistência ou qualidade de uma amostra e quantificar os seus componentes. O uso desta técnica consiste na análise de uma amostra segundo a quantidade de raios infravermelhos absorvidos e transmitidos através desta. Assim é criada uma representação individual e única da amostra usando o seu espectro molecular de absorção e transmissão. Esta análise só é possível devido ao movimento constante dos átomos que possuem frequências específicas associadas à rotação ou

vibração correspondente a diversos níveis de energia, absorvendo a radiação de infravermelhos apenas quando as suas frequências são iguais, determinando assim o tipo de grupos químicos presentes na amostra.

O cálculo matemático dos sinais obtidos é computado com transformadas de Fourier obtendo-se um espectro final. O aparelho de FTIR-ATR utilizado para efetuar a caracterização do poliéster original, saponificado, e modificado encontra-se evidenciado na Figura 15.



Figura 15: FTIR-ATR utilizado

4.4.8 Caracterização dos poliésteres modificados e sem tratamento por calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Esta técnica é utilizada no estudo das transições térmicas dos polímeros quando estes sofrem um aquecimento, permitindo medir o fluxo de energia calorífica dessa transição em função da temperatura. Esta técnica de caracterização possibilita ainda a quantificação da variação de entalpia, em função da temperatura, na qual a diferença no fornecimento de energia entre uma substância e um material de referência, é avaliada de forma quantitativa e qualitativa os processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica) (Figura 16). Na Figura 17, pode observar-se um termograma típico de DSC, de uma amostra de Poli (etilenoglicol) obtido a 20°C / min. Esta técnica permite obter a temperatura de transição vítrea (T_g), o pico exotérmico à cristalização a frio e o pico endotérmico à fusão, tal como se pode constatar pela análise da Figura 16 que representa um termograma típico e pela figura 17 que representa um termograma de DSC de um polímero orgânico que ilustra a diferença de fluxo de calor em função da temperatura do programa imposto. O declive à face ascendente deste pico endotérmico (onset) é a temperatura de fusão.

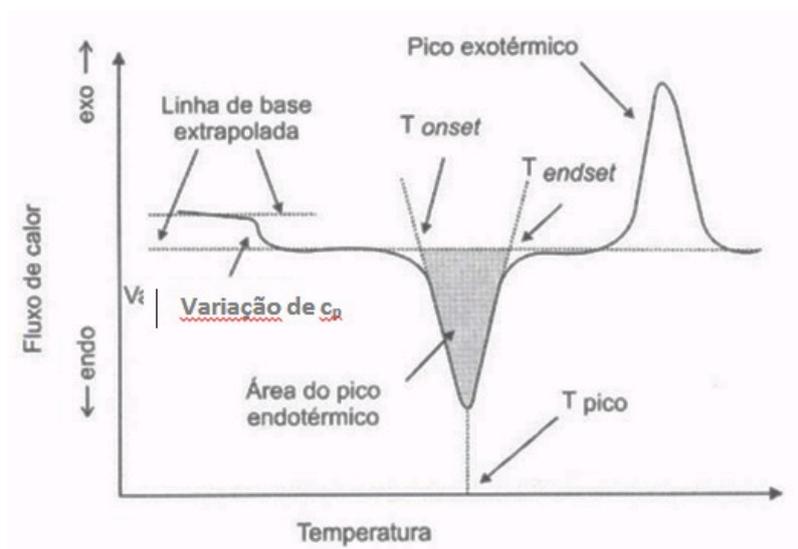


Figura 16: Termograma típico de DSC

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/An%C3%A1lise_t%C3%A9rmica#/media/File:Gráfico_3_An%C3%A1lise_T%C3%A9rmica.jpg

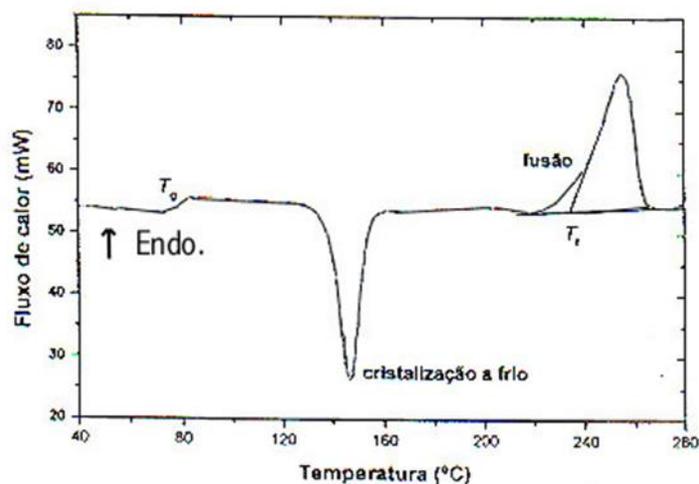


Figura 17: Termograma de DSC do poli (etilenoglicol) com passagem à T_g , pico exotérmico (cristalização a frio) e pico endotérmico (à fusão).

As análises térmicas são usadas, neste caso, para a identificar as características dos materiais. A colorimetria diferencial de varrimento (DSC) pode assim medir a, temperatura de fusão (T_f), cristalinidade, temperatura de cristalização a frio, degradação térmica, processos térmicos associados à libertação de água e a T_g que é uma característica dos materiais totalmente ou parcialmente amorfos.

Neste estudo obtiveram-se os termogramas a partir de um DSC da marca Mettler, modelo 822 (Figura 18), que sofreu uma calibração de temperatura segundo padrões de início de elevada

pureza (99,99%) fornecido pela marca que concessionou o aparelho. As amostras usadas possuíam massas entre 10,4 mg e 10,7 mg e foram encapsuladas em cadinhos de alumínio, com um volume de 40 microlitros.

Foram assim determinadas as propriedades térmicas de amostras não tratadas e tratadas com concentrações de 2M, 2,5M, 3M, 3,5M e 4M de hidróxido de sódio.

O processo de preparação e determinação das propriedades térmicas passou inicialmente por um tratamento térmico, com o objetivo de eliminar a água residual. Neste contexto, as amostras foram aquecidas a uma velocidade de 10°C/min até uma temperatura de 300°C e arrefecidas novamente até à temperatura ambiente de forma controlada. Para a obtenção dos termogramas, foi necessário um novo aquecimento com as mesmas condições do primeiro, mas desta feita, sob uma atmosfera de azoto com um caudal de 80 cm³/min, usando-se como material de referência uma cápsula de alumínio vazia.



Figura 18: DSC – 200W de capacidade, com intervalo de temperatura -65°C a 500°C "intercooler" e velocidade de aquecimento/arrefecimento 1 a 20K/min.

4.4.9 Caracterização dos poliésteres modificados e sem tratamento por análise mecânica dinâmica (DMA)

Através da técnica de DMA, é possível determinar as propriedades termomecânicas de materiais de forma rápida e eficiente. Esta técnica permite medir propriedades, tais como, o módulo elástico e módulo viscoso, em função da temperatura, frequência ou tempo, usando uma quantidade relativamente pequena de amostra (Natalia, et al., 2016).

Um dos principais objetivos desta técnica, é relacionar propriedades, tais como, termomecânicas, com relaxações moleculares, as quais podem resultar de alterações conformacionais e/ou deformações microscópicas ocasionadas pela movimentação molecular, causada pela variação de temperatura, frequência ou tempo.

Uma tensão oscilante é aplicada na amostra para criar uma série curvas tensão-deformação a uma dada frequência, durante um determinado tempo. O deslocamento (deformação) e a amplitude resultante desta força aplicada são medidos para que se possa, após, determinar os módulos elástico e viscoso do material (Sakaguchi, et al., 2002).

O comportamento elástico é definido pelo módulo de armazenamento, calculado em cada ciclo a partir da força (tensão) necessária para resultar no deslocamento ou deformação (amplitude); enquanto que a região viscosa é dada pelo módulo de perda, calculado a partir da diferença de fase entre a tensão e a deformação resultante (Shiqiang, et al., 2016).

Nesta técnica, como a força é aplicada de forma sinusoidal, o módulo pode ser expresso como componente em fase, módulo de armazenamento, e componente fora de fase, módulo de perda. A razão entre o módulo de perda pelo de armazenamento resulta na $\tan \delta$ ("damping"), a qual mede a energia de dissipação do material.

Através da técnica de DMA, também é possível estudar as transições de relaxação primárias, secundárias e terciárias, tais como, a transição vítrea.

O fator de perda, tangente de perda, $\tan \delta$ ou $\tan \delta$, é a razão entre o módulo de perda (E'') pelo módulo de armazenamento (E'), tal como se evidencia na equação seguinte.

$$\tan \delta = E'' / E'$$

Transição vítrea é a temperatura de transição vítrea, T_g . A transição vítrea é a transição que um material amorfo ou sem cristalino sofre ao sair de sua condição viscosa (elástica) para uma condição vítrea (rígida e dura) ou vice-versa. A transição vítrea não é uma mudança de fase, mas sim uma transição de segunda ordem, onde ocorrem diversas alterações em algumas propriedades características (coeficiente de expansão térmica e calor específico, por exemplo). Já

a temperatura de transição vítrea, T_g , é a temperatura (ou faixa de temperatura) média em que ocorre essa transição (Natalia, et al., 2016). A $\tan \delta$ permite quantificar a diferença entre as componentes viscosa e elástica do material. Quanto maior for a diferença do pico da $\tan \delta$, maior será essa diferença, indicando um material onde a resposta viscosa predomina sobre a elástica.

A Figura 19, elucida uma curva típica obtida pela técnica de DMA. Consta-se que com o aumento da temperatura, o material passa de um estado vítreo para um estado elástico.

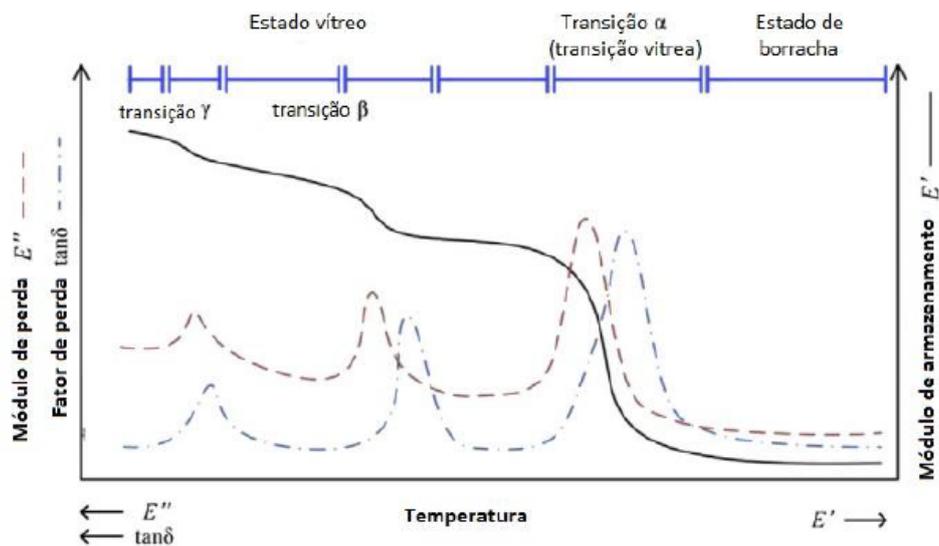


Figura 19: Curva típica das propriedades mecânico-dinâmicas (E' , E'' e $\tan \delta$) do polímero em função da temperatura obtida por DMA (Lorandi, et al., 2016).

Para avaliar as temperaturas de transições vítreas das amostras de poliéster tratadas e originais no sentido da teia e da trama utilizou-se um aparelho HITACHI DMA7100 (Figura 20).

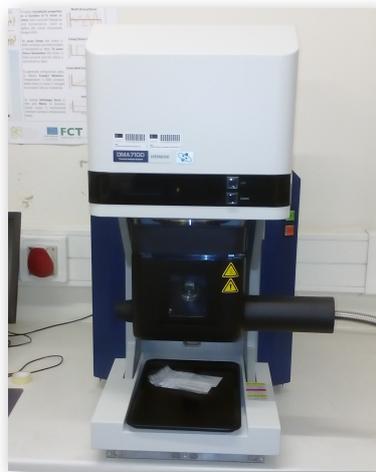


Figura 20: HITACHI DMA7100 usado.

4.4.10 Aplicação da microscopia eletrônica de varrimento na caracterização do poliéster saponificado

A microscopia eletrônica de varrimento SEM (*Scanning Electron Microscopy*) tem como base a interação de uma amostra com uma descarga de elétrons, produzindo sinais que contêm informação provenientes da topografia da superfície da amostra e da sua composição (Leng, 2008).

O mecanismo passa pela descarga de um feixe de elétrons sobre a superfície de uma amostra emitindo diferentes tipos de radiação, como elétrons Auger, fótons de raios-X, elétrons retrodifundidos, elétrons secundários, entre outros. A radiação emitida pela superfície é medida com detetores específicos para cada tipo de radiação. Os elétrons secundários são obtidos pela interação dos elétrons incidentes com as orbitais dos átomos da amostra, possibilitando a caracterização da sua topografia, por outro lado os elétrons retrodifundidos possibilitam a distinção entre regiões de átomos leves e átomos pesados. Enquanto que os raios X emitidos, são produzidos devido ao bombardeamento dos elétrons na superfície da amostra permitindo obter uma análise semi-quantitativa ou qualitativa da composição química. A técnica que permite a análise destes raios é conhecida como EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*) (Leng, 2008).

A Figura 21 mostra uma representação esquemática do comportamento da emissão das diferentes radiações que resultam da incidência do feixe de elétrons na superfície de uma amostra.

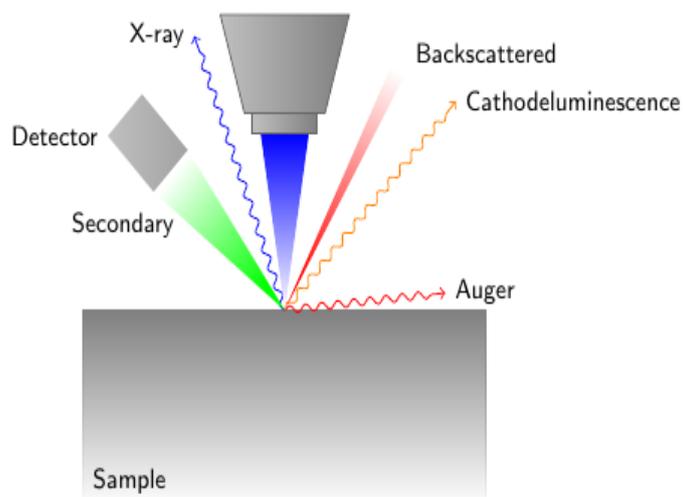


Figura 21: Representação esquemática do Microscópio SEM

Fonte: <http://www.texample.net/tikz/examples/scanning-electron-microscopy/>

A condutividade elétrica superficial das amostras e a sua estabilidade física e química, assim como a possibilidade de suportarem condições de vácuo, são imposições indispensáveis para a caracterização por SEM. Quando o material a caracterizar não se mostra com cariz suficientemente condutor, é necessário adicionar um fino revestimento de ouro ou carbono evitando assim a acumulação de carga devido à intensa descarga de eletrões sobre a amostra (David, et al., 2007).

Foi usado para a análise das diferentes amostras de poliéster originais e tratadas, o equipamento SEM do SEMAT da Universidade do Minho.

4.4.11 Avaliação das propriedades "soil-release"

O objetivo deste estudo, prende-se com a modificação do poliéster efetuada em duas etapas, capazes de otimizar as propriedades "soil-release" sem diminuir significativamente as propriedades do tecido de poliéster impedindo o seu uso num contexto de peça de vestuário têxtil. Para isso a avaliação das propriedades de "soil-release" torna-se fundamental.

Esta avaliação teve como base a norma AATCC Teste Method 130:2000. No entanto o tamanho da amostra foi reduzido para 7,5x15cm. A avaliação foi feita em amostras de poliéster modificado com NaOH com uma concentração em solução de 3M e 3,5M, a uma temperatura de 55°C durante um período de 30 minutos. Foi ainda feito este ensaio em amostras tratadas com NaOH nas mesmas condições que as amostras anteriores, mas com a adição de uma resina DMDHEU modificada que incorpora um catalisador, com uma concentração de 60g/L.

A avaliação decorreu conforme a norma referida anteriormente, começando-se pela colocação de cinco gotas de óleo de milho nas amostras com estas sobrepostas sobre papel mata-borrão. De seguida colocou-se um peso estipulado pela norma, durante 60 segundos sobre a amostra usando-se papel "glassine" entre amostra e peso. O teste prosseguiu com a lavagem das amostras a uma temperatura de 40°C numa máquina de lavar Wascator FOM 75, durante um período de 12 minutos e na presença de detergente ECE com uma concentração de 4 g/L numa solução de 50 ml. A avaliação das propriedades "soil-release" foi feita numa câmara de luz "Verivide" com luz D65. Usou-se ainda uma escala "stain release réplica" com uma variação de escala de 1 a 5,

correspondendo, respetivamente, ao pior e melhor valor de remoção da nódoa. A figura 22 apresenta a distribuição das amostras testadas na fase de colocação do peso.

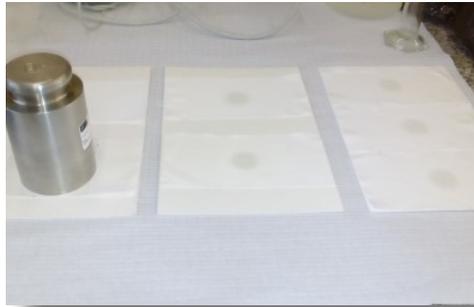


Figura 22: Amostras de poliéster hidrolisadas e não tratadas, manchadas com óleo de milho.

5 Análise e discussão de resultados

5.1 Hidrólise alcalina do poliéster

Com a hidrólise alcalina pretende-se atingir uma relação ótima entre a máxima hidrofiliidade, conseguida através da criação de grupos hidroxilos e carboxilos à superfície das fibras e a menor degradação possível provocada pela reação química gerada. No presente trabalho foi estudado esta reação recorrendo a diferentes concentrações de NaOH aplicando as mesmas condições de banho, tempo e temperatura para todas as amostras.

As características das fibras de poliéster advêm das condições de produção, dependendo a sua cristalinidade e elasticidade de fatores como o diâmetro da fibra, a temperatura e velocidade de extrusão (Guillen, 1991). Estes fatores podem influenciar os resultados obtidos, alcançando diferentes resultados para diferentes fibras de poliéster utilizando as mesmas condições estudadas noutras pesquisas.

De referir que a hidrólise alcalina é uma reação heterogénea e por isso necessita de processos bem controlados e com o máximo de rigor para se conseguir resultados satisfatórios.

Como referido por estudos anteriores, a hidrofiliidade do poliéster tem grande impacto na propensão do tecido em libertar nódoas e na ligação a posteriores acabamentos.

5.1.1 Determinação da perda de peso

Para efetuar a hidrólise alcalina do poliéster foram usadas concentrações de hidróxido de sódio de 2M, 2,5M, 3M, 3,5M e 4M com uma razão de banho de 1:20, a 55°C durante 30 minutos. As amostras hidrolisadas com hidróxido de sódio com várias concentrações, apresentavam um toque macio, sendo este efeito mais acentuado com o incremento da concentração da base utilizada.

A tabela seguinte mostra os resultados obtidos, em percentagem, dos valores médios da perda de peso das amostras de poliéster provocada pelo tratamento alcalino. Foram usadas 6 amostras para cada concentração de 2M, 2,5M e 4M e 42 amostras para cada concentração de 3M e 3,5M. Realizaram-se 6 testes das concentrações 3M e 3,5M em conjunto com todas as

outras concentrações estudadas e realizaram-se mais 36 testes para cada concentração de 3M e 3,5M. A utilização de um maior número de amostras para as referidas concentrações, deve-se ao facto de, com estas concentrações se terem obtido melhores propriedades de "soil-release" nas amostras de poliéster saponificadas. São ainda apresentados os valores do desvio padrão e do coeficiente de variação (Tabela 1). Na "boxplot" apresentada na Figura 23, encontram-se evidenciados o valor médio, máximo, mínimo, mediana, primeiro quartil e terceiro quartil dos resultados obtidos na determinação da perda de peso para cada um dos tratamentos avaliados. No mesmo gráfico, encontram-se também apresentados os resultados obtidos, em cada um dos testes realizados, podendo avaliar-se a respetiva dispersão.

Tabela 1: Perda de peso em (%) das amostras de poliéster hidrolisadas com uma solução de NaOH.

[NaOH]	2M	2,5M	3M	3,5M	4M
Nº de amostras	6	6	42	42	6
Média	3,755	6,171	9,127	12,315	13,445
Desvio padrão	0,548	0,513	1,086	1,309	1,115
Coefficiente de variação	0,145	0,083	0,118	0,106	0,083

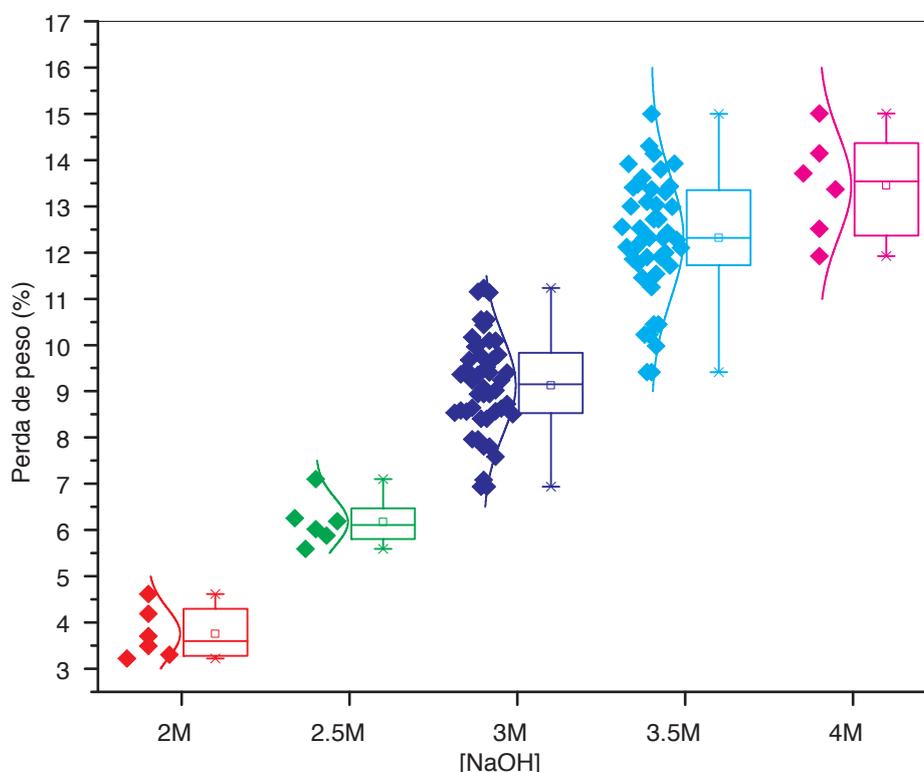


Figura 23: Boxplot da variação de peso de cada uma das amostras hidrolisadas.

De seguida, efetuou-se o tratamento estatístico dos resultados utilizando o teste de Tukey, para calcular as diferenças das médias das variações de peso, que possam ter influência estatística dos resultados.

Os valores retirados da análise deste teste são comprovados na representação gráfica, Figura 24, pela comparação das diferenças entre as médias obtidas pela realização dos vários tratamentos, juntamente com os respetivos intervalos de confiança, para o nível de significância definido, $\alpha=0.05$. Pode-se ainda observar que as diferenças de médias dos pares de tratamentos são consideradas significativas, uma vez que intervalo de confiança não inclui o valor 0.

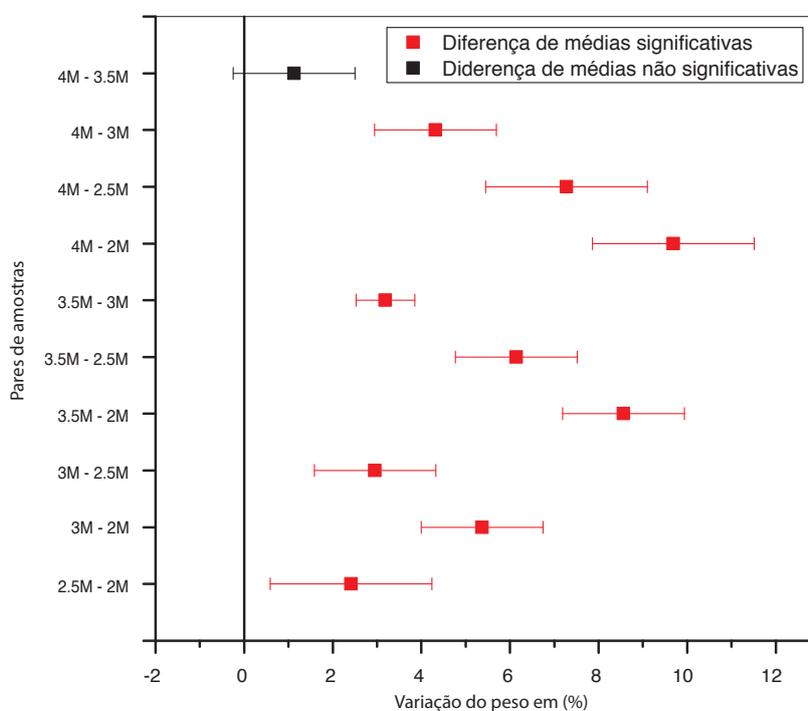


Figura 24: Comparação das diferenças de médias de variação de peso das amostras hidrolisadas.

Verifica-se, da análise dos resultados, diferenças significativas quanto à variação de peso após a hidrólise das amostras. Observa-se ainda, um aumento da perda de peso à medida que a concentração de NaOH aumenta na solução. Por outro lado, a comparação dos pares das médias de variação de peso das amostras, mostra diferenças estatísticas significativas entre elas, com exceção do par 4M-3,5M, mostrando que a utilização de uma ou de outra concentração não difere significativamente no resultado obtido.

5.1.2 Avaliação da resistência à tração das amostras de poliéster hidrolisadas em meio alcalino

É conhecido o impacto da hidrólise alcalina do poliéster, tanto no que diz respeito ao aumento da sua hidrofiliidade, assim como, na diminuição da sua resistência mecânica. Assim foi necessário avaliar e comparar a resistência à tração que o poliéster adquiriu após o tratamento, com o original. A perda de resistência é inevitável, por isso tornou-se imprescindível efetuar uma avaliação quantitativa para perceber as implicações da saponificação.

As Tabelas e Figuras seguintes apresentam os valores médios obtidos para a resistência à tração, no sentido da teia, das amostras de poliéster sem tratamento e hidrolisadas com as concentrações referidas no ponto 4.4.1.

O procedimento para avaliar as resistências à tração das amostras, seguiu o mesmo fio condutor do tratamento estatístico efetuado para quantificar a hidrólise alcalina do poliéster. Procedeu-se em primeiro lugar, à formatação da tabela onde são representadas as médias, desvios padrão e coeficientes de variação (Tabela 2).

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos no sentido da teia em ensaios à tração nos tecidos de poliéster tratados com hidróxido de sódio.

De seguida, apresenta-se a Figura 25, onde se ilustra a "boxplot" dos valores médios, máximo, mínimo, mediana, primeiro e terceiro quartil das resistências à tração das amostras hidrolisadas no sentido da teia.

Tabela 2: Resistência à tração (N) das amostras hidrolisadas com NaOH (sentido da teia).

[NaOH]	S.T	2M	2,5M	3M	3,5M	4M
Nº de amostras	5	5	5	15	15	5
Média	464,4	429,5	416,7	396,5	366,4	345,6
Desvio padrão	1,085	1,155	2,679	1,582	1,751	0,089
Coefficiente de variação	0,002	0,002	0,006	0,003	0,004	0,000

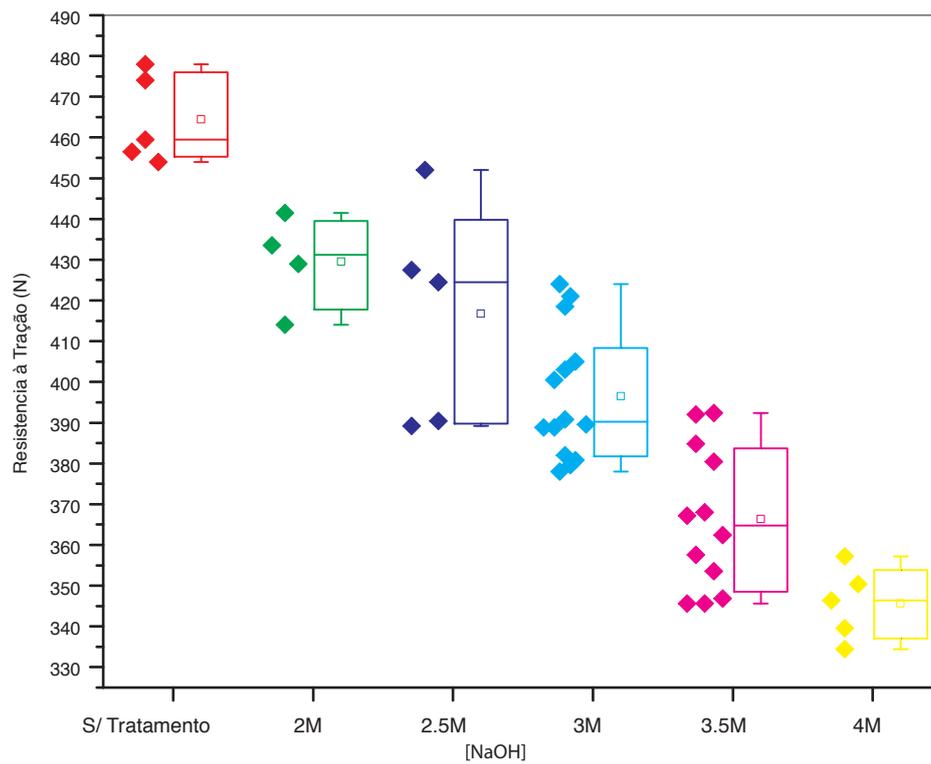


Figura 25: Boxplot da resistência à tração (N) das amostras original e hidrolisadas com NaOH (sentido da teia).

De seguida efetuou-se o tratamento estatístico dos resultados utilizando o teste de Tukey, com o objetivo de identificar as médias que, tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si, e que deste modo, possam ter influência estatística nos resultados.

Os valores retirados da análise deste teste são comprovados na representação gráfica, Figura 26, onde se evidencia as diferenças entre as médias obtidas pela realização dos vários tratamentos. Foi usado um nível de significância de $\alpha=0.05$. Pode-se ainda observar que a maioria das diferenças de médias dos pares de tratamentos são consideradas significativas, uma vez que intervalo de confiança não inclui o valor 0, com exceção das diferenças de médias dos pares 4M-3,5M, 3M-2,5M e 2,5M-2M que incluem o valor 0 e por isso não são significativos.

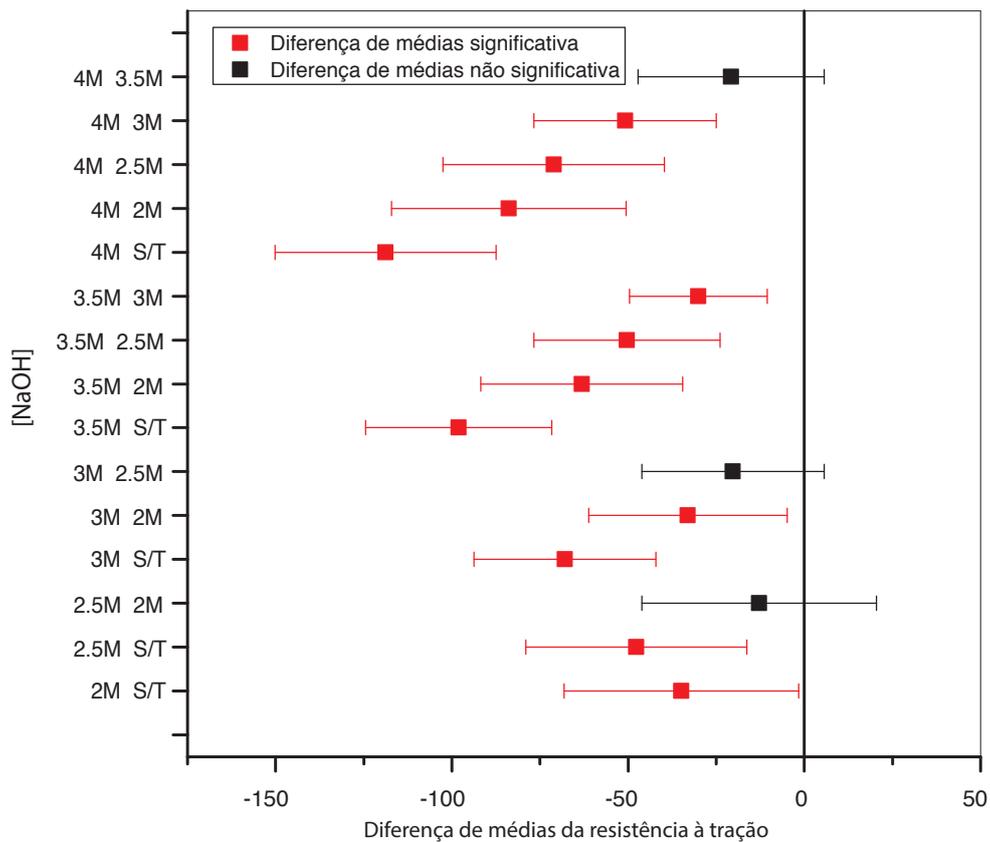


Figura 26: Comparação das médias de variação da resistência à tração (sentido da teia)

A Tabelas 3 e Figura 27 apresentam os valores, obtidos para a resistência à tração, no sentido da trama, das amostras de poliéster sem tratamento e hidrolisadas com as concentrações referidas no ponto 4.4.2.

Tabela 3: Resistência à tração (N) das amostras original e hidrolisadas com NaOH (sentido da trama).

[NaOH]	S.T.	2M	2,5M	3M	3,5M	4M
Nº de amostras	5	5	5	15	15	6
Média	533,0	476,3	428,1	413,6	363,6	335,8
Desvio padrão	1,732	1,141	2,802	2,378	2,522	1,650
Coefficiente de variação	0,003	0,002	0,006	0,006	0,007	,005

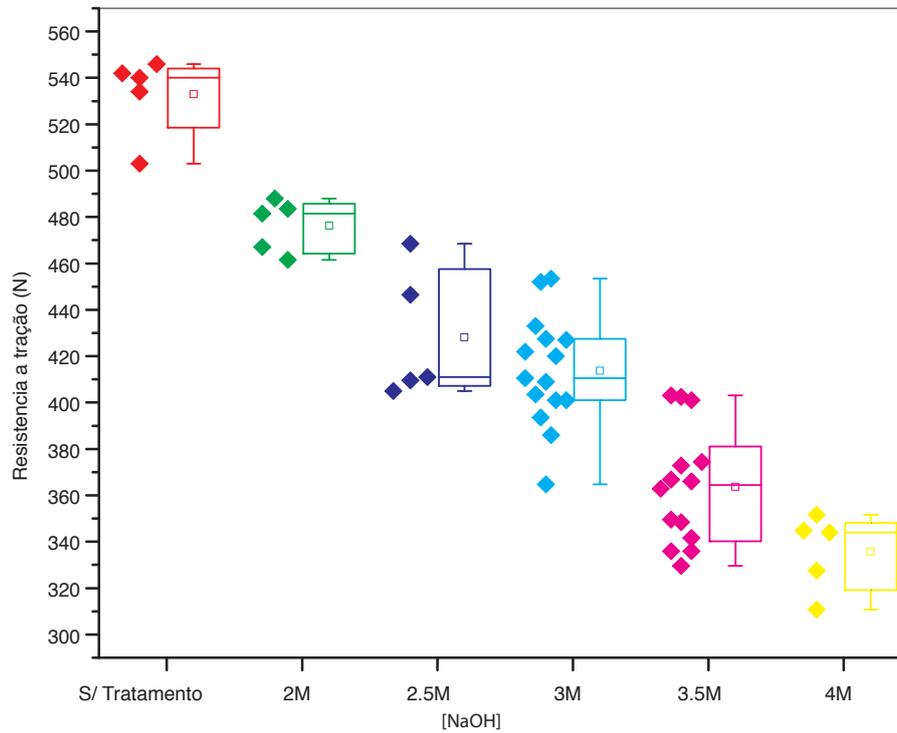


Figura 27 :Boxplot dos valores médios de resistência à tração, no sentido da trama, das amostras hidrolisadas, com NaOH.

Da mesma forma, utilizou-se o tratamento estatístico dos resultados, através do teste de Tukey, com o objetivo de identificar as médias que, tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si, e que deste modo, possam ter influência estatística nos resultados.

Os valores retirados da análise do teste de Tukey são comprovados na representação gráfica, Figura 28, pela comparação das diferenças entre médias, que usa um nível de significância de $\alpha=0.05$.

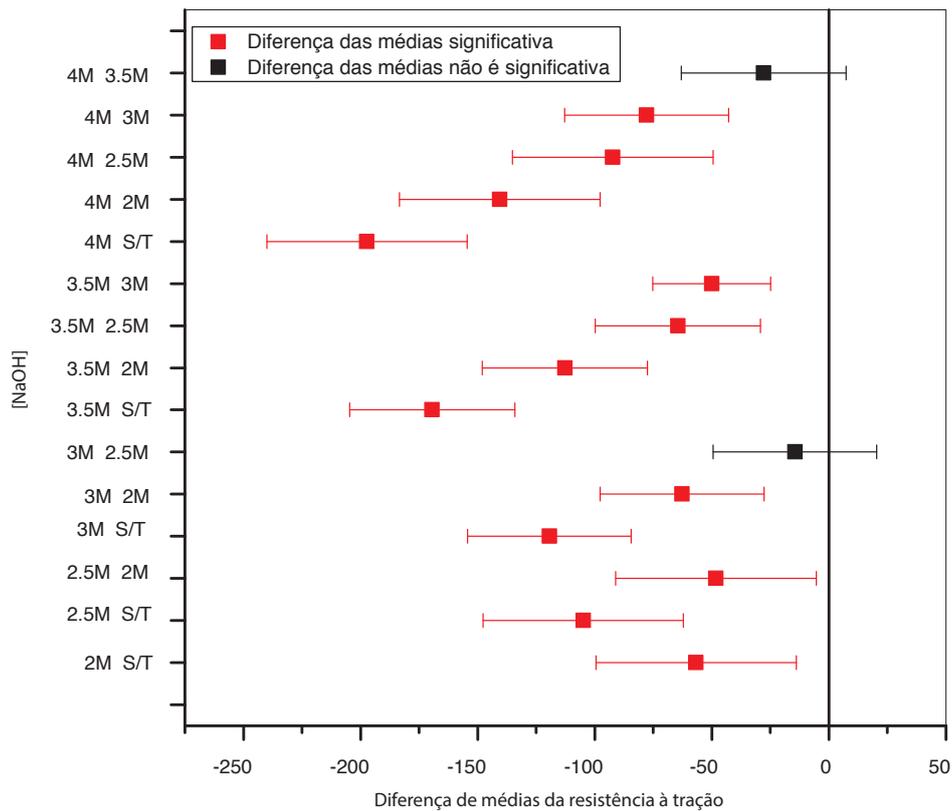


Figura 28: Comparação das médias da variação da resistência à tração (sentido da trama).

Pela análise dos resultados conclui-se que a resistência à tração diminui progressivamente com o aumento da concentração de hidróxido de sódio, estes resultados são evidenciados tanto no sentido da teia como da trama.

Observa-se ainda, pela análise dos resultados baseados no teste de Tukey, que não existe diferença significativa estatística entre os tratamentos realizados a concentrações, 3M-2,5M e 4M 3,5M no sentido da trama, para um nível de significância de $\alpha=0.05$.

Os valores apresentados estão de acordo com o referenciado nos estudos de Hauser, que sugere uma perda de resistência progressiva com o aumento da concentração de NaOH no tratamento e que pode não ser diretamente proporcional à perda de massa da amostra (Hauser, 2011).

5.1.3 Avaliação do ângulo de contacto das amostras de poliéster hidrolisadas em meio alcalino

O comportamento estático do ângulo de contacto de uma gota de água destilada sobre a superfície das amostras de poliéster originais e dos poliésteres saponificados são evidenciados na Figura 29.

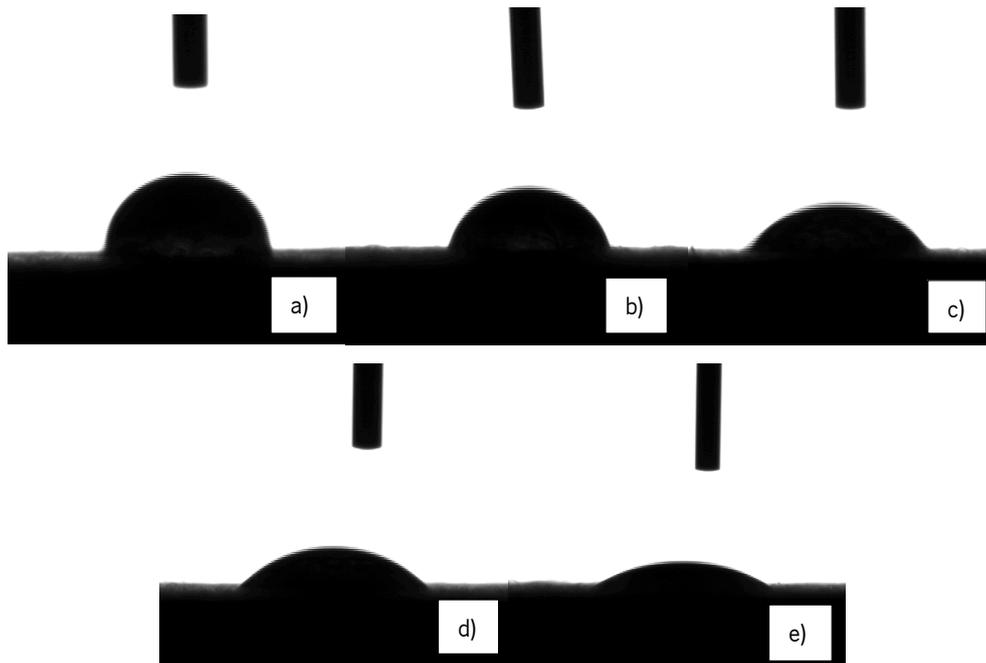


Figura 29: Ângulos de contacto (θ) de uma gota de água sobre a superfície de a) poliéster não tratado; b) amostra de poliéster tratada com NaOH (2M); c) amostra de poliéster tratada com NaOH (2,5 M); d) amostra de poliéster tratado com NaOH (3M); e) amostra de poliéster com NaOH (3,5M).

Quando se adiciona uma gota de água destilada sobre a superfície do poliéster original, observa-se que, esta tem dificuldade em penetrar na fibra dado a sua hidrófobicidade (Figura 29). Da análise da Figura 29, podemos constatar que com a saponificação, as amostras tornam-se mais hidrófilas.

Procedeu-se de seguida, à apresentação das médias, desvios padrão e coeficientes de variação dos resultados obtidos para dos ângulos de contacto do poliéster original e tratados com NaOH, com diferentes concentrações (Tabela 4). A Figura 30, evidencia a representação gráfica da "boxplot" face à sua dispersão, para o valor médio, máximo, mínimo, mediana, primeiro e terceiro quartil. Efetuou-se o tratamento estatístico dos resultados baseado no teste de Tukey, com

o objetivo de identificar as médias que, tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si, e que deste modo, possam ter influência estatística nos resultados.

Da análise da Tabela 4, é possível observar que o poliéster original apresenta o valor médio mais elevado de ângulo de contacto ($98,48^\circ$) o que confirma o caráter hidrófobo desta fibra. Pode-se observar ainda que, as amostras de poliéster saponificadas possuem ângulos de contacto menores. A hidrólise alcalina permite que a superfície do poliéster fique hidrófila, permitindo assim que a gota de água destilada penetre mais facilmente na fibra.

Tabela 4: Ângulos de contacto das amostras hidrolisadas com hidróxido de sódio e original.

[NaOH]	S.T.	2M	2,5M	3M	3,5M
Nº de amostras	22	22	22	22	22
Média	98,48	64,60	45,59	30,64	31,12
Desvio padrão	3,799	9,390	5,601	5,245	4,845
Coefficiente de variação	0,038	0,145	0,123	0,172	0,156

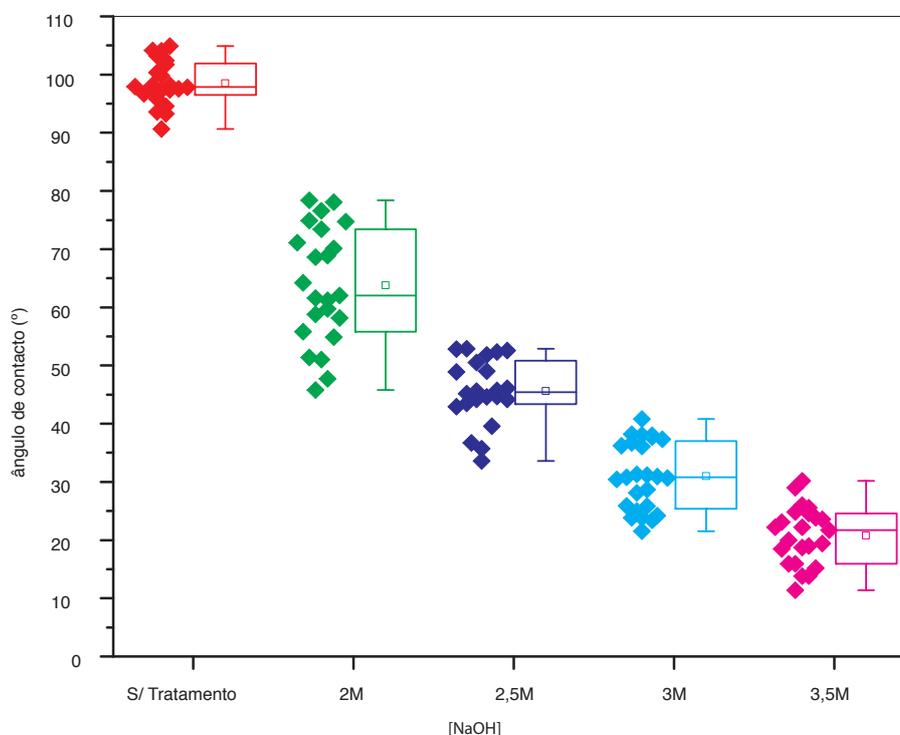


Figura 30 "Boxplot" dos valores médios do ângulo de contacto das amostras original e hidrolisadas com NaOH.

Os valores retirados da análise do teste de Tukey são comprovados na representação gráfica, Figura 31, pela comparação das diferenças entre as médias com um nível de significância de $\alpha=0.05$. Pode-se ainda observar, que as diferenças entre as médias dos pares analisados são consideradas significativas, uma vez que intervalo de confiança não inclui o valor 0.

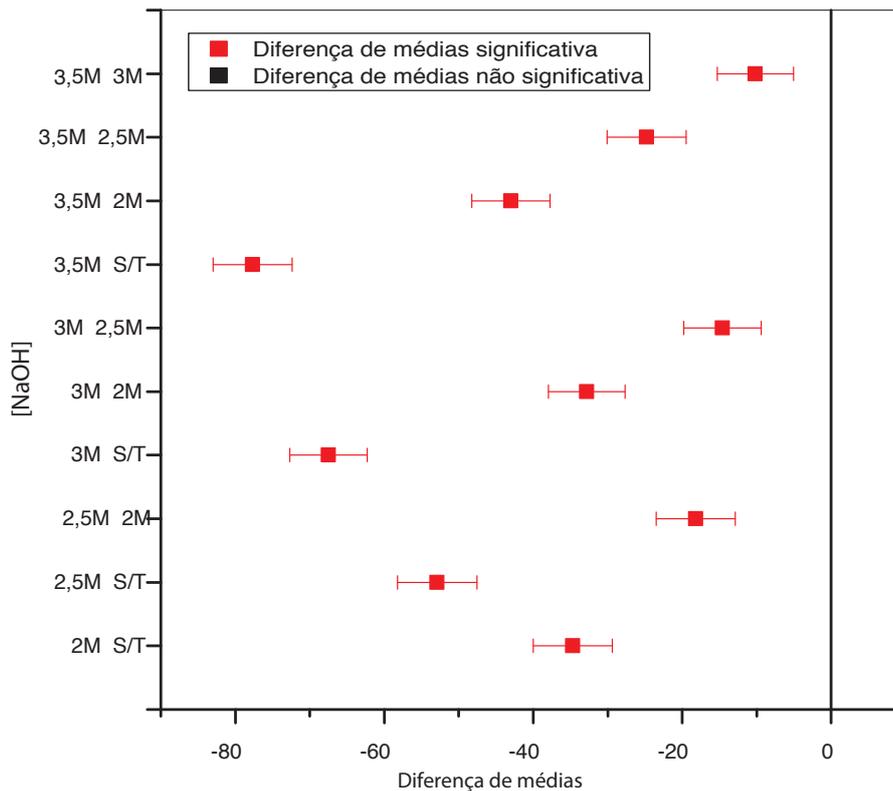


Figura 31: Comparação das diferenças das médias dos ângulos de contacto das amostras de poliéster original e hidrolisadas.

Observa-se uma diminuição significativa e progressiva do ângulo de contacto à medida que aumenta a concentração de NaOH utilizada na hidrólise do poliéster. Estes resultados estão de acordo com o descrito por Hauser que descreve a hidrólise alcalina como um ataque nucleófilo dos iões hidroxilos sobre os carbonos dos grupos carbonilo deficientes em electrões, causando a cisão das ligações éster ao longo da cadeia, produzindo na superfície da fibra grupos carboxilo e hidroxilo, provocando uma maior polaridade à superfície da fibra e levando a uma melhor molhagem (Hauser, 2011).

5.1.4 Análise dos poliésteres saponificados e não tratados por Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

As alterações químicas do poliéster hidrolisado e tratado com PEG de massa molecular média 2000 e na presença da resina com uma concentração de 60 g/L, foram caracterizadas através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier e a Técnica de Reflectância Atenuada (FTIR-ATR). Os resultados são apresentados nas Figuras ilustradas a seguir. Da análise dos espectros pode-se visualizar vários picos de absorção característicos do poliéster em todas as amostras estudadas. O pico à volta de 1708 cm^{-1} é atribuído à elongação do grupo C=O dos grupos éster. As bandas de absorção múltiplas e fortes na região de $1245\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, são atribuídas às vibrações de elongação da ligação C-O. O pico a 1471 cm^{-1} pode corresponder à vibração de deformação no plano da ligação C-H do anel benzénico (Gu, et al., 2001). É de referir, que da análise do espectro do poliéster original, aparecem duas bandas a volta de 1506 cm^{-1} e a 1408 cm^{-1} atribuídas a vibrações de elongação assimétrica e simétrica do anião COO^- respetivamente (Gu, et al., 2001). O aparecimento destes picos indiciam que o poliéster fornecido já tem um tratamento físico que leva a degradação da fibra (Figura 32).

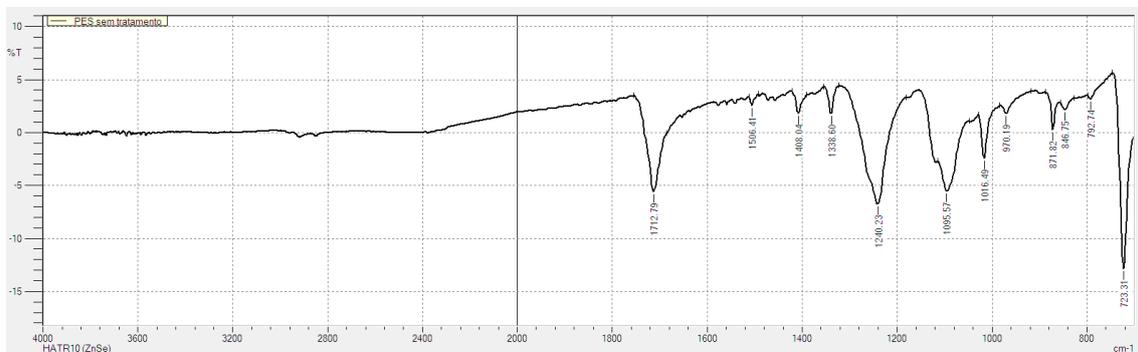


Figura 32: Espectro de FTIR – ATR da amostra de poliéster sem tratamento.

Os espectros de FTIR-ATR das amostras de poliéster não tratado e hidrolisado com uma solução de NaOH (2,5M), (3,0M) durante 30 minutos, à temperatura de 55°C e a sobreposição dos respectivos espectros são ilustrados nas Figura 33 a 35.

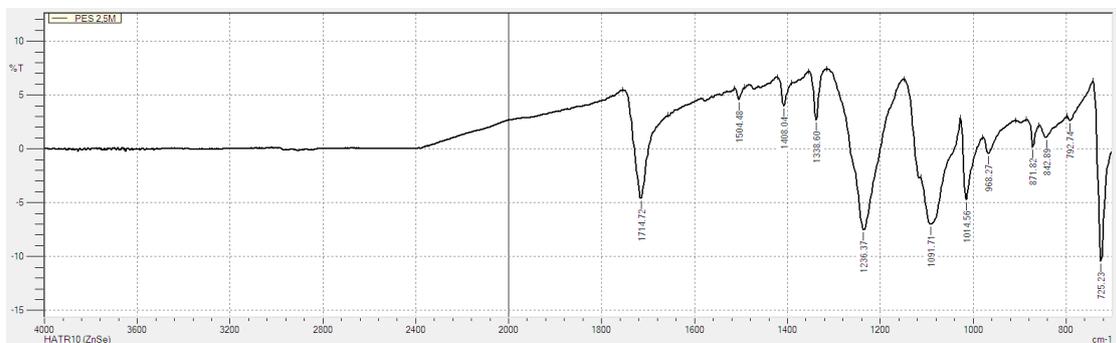


Figura 33: Espectro de FTIR – ATR da amostra de poliéster hidrolisada com NaOH 2,5 M.

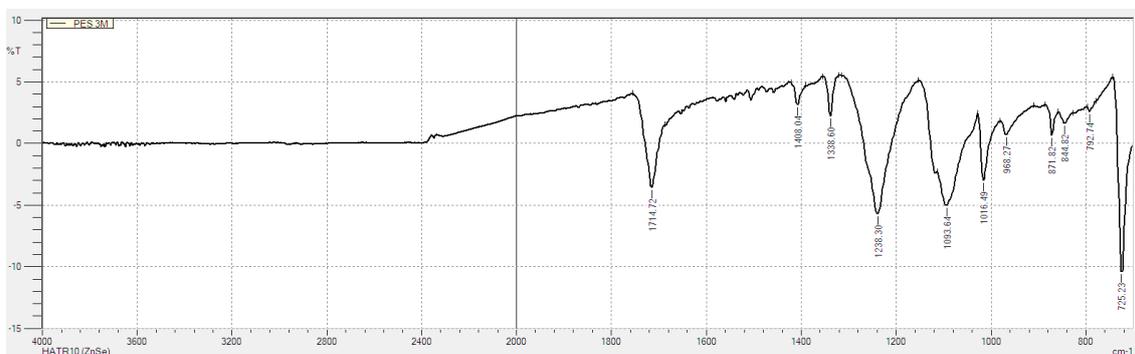


Figura 34: Espectro de FTIR – ATR da amostra de poliéster hidrolisada com NaOH 3,0 M.



Figura 35: Sobreposição dos espectros de FTIR – ATR das amostras de poliéster original (—) e hidrolisadas com NaOH 2,5M (—) e 3,0M (—).

Da análise dos espectros das Figuras 32, 33, 34 e 35, relativas aos espectros de FTIR-ATR do poliéster original e hidrolisado com uma solução de NaOH (2,5M) e (3M) à temperatura de 55°C, durante 30 minutos, e respetiva sobreposição dos mesmos, pode-se constatar que, os

picos a 1506 cm^{-1} e 1408 cm^{-1} aumentam de intensidade quando as amostras de PET se encontram hidrolisadas. Este facto, comprova que houve efetivamente uma hidrólise alcalina do poliéster (Gu, et al., 2001).

5.1.5 Análise dos poliésteres hidrolisados em meio alcalino e não tratados, por DSC

A técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) tem dado um contributo muito importante na caracterização de polímeros.

Os parâmetros térmicos dos poliésteres hidrolisados e sem tratamento, foram medidos com um DSC, tal como foi referido anteriormente. As Figuras 36 até à Figura 41, evidenciam os termogramas de DSC para o poliéster sem tratamento e saponificados na presença do hidróxido de sódio com as concentrações de 2,0M, 2,5M, 3,0M, 3,5M e 4,0M à temperatura de 55°C durante 30 minutos.

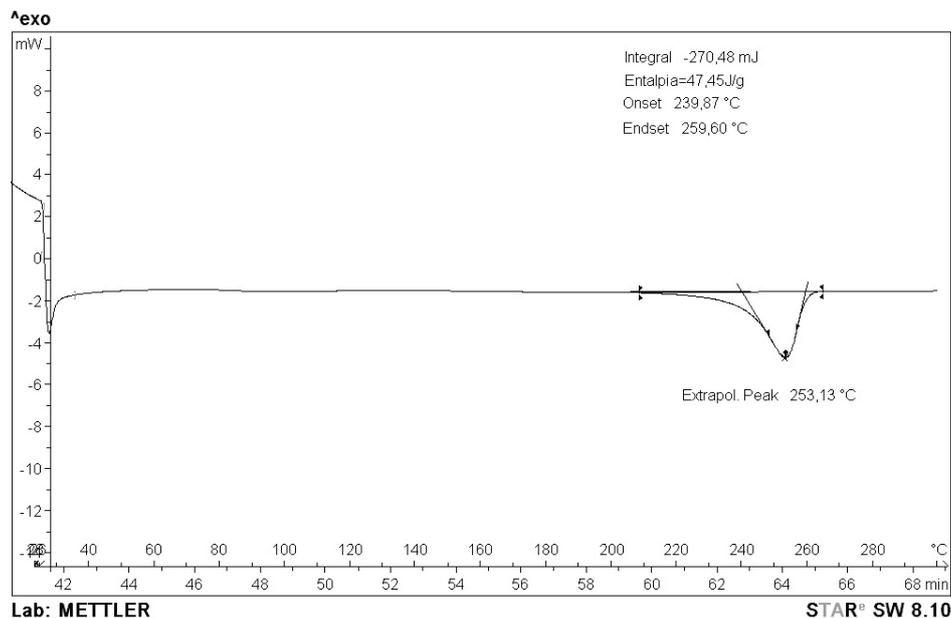


Figura 36: Curva de DSC obtida do poliéster sem tratamento

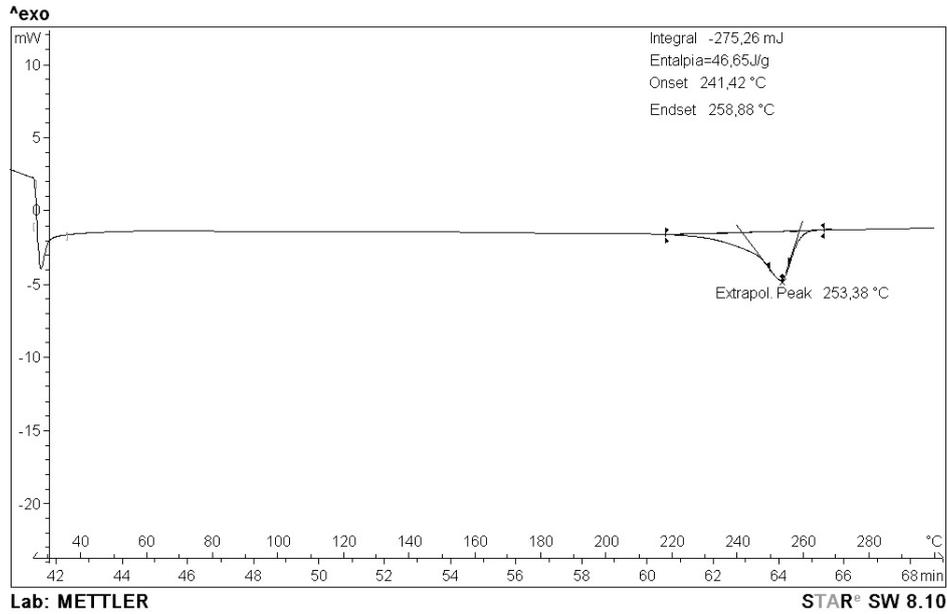


Figura 37: Curva de DSC obtida para o poliéster hidrolisado com NaOH (2M) a 55°C durante 30 minutos.

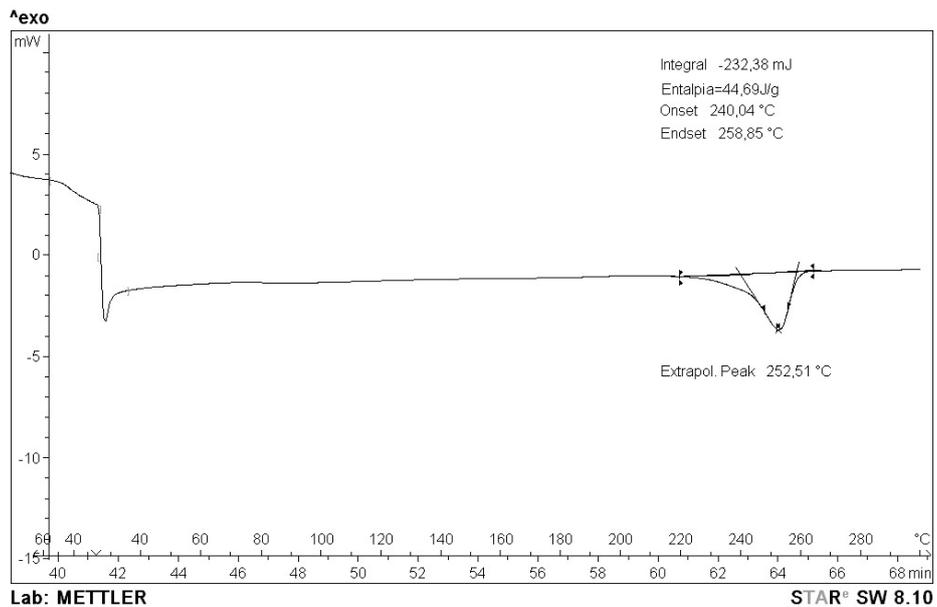


Figura 38: Curva de DSC obtida para o poliéster hidrolisado com NaOH (2,5M) a 55°C durante 30 minutos

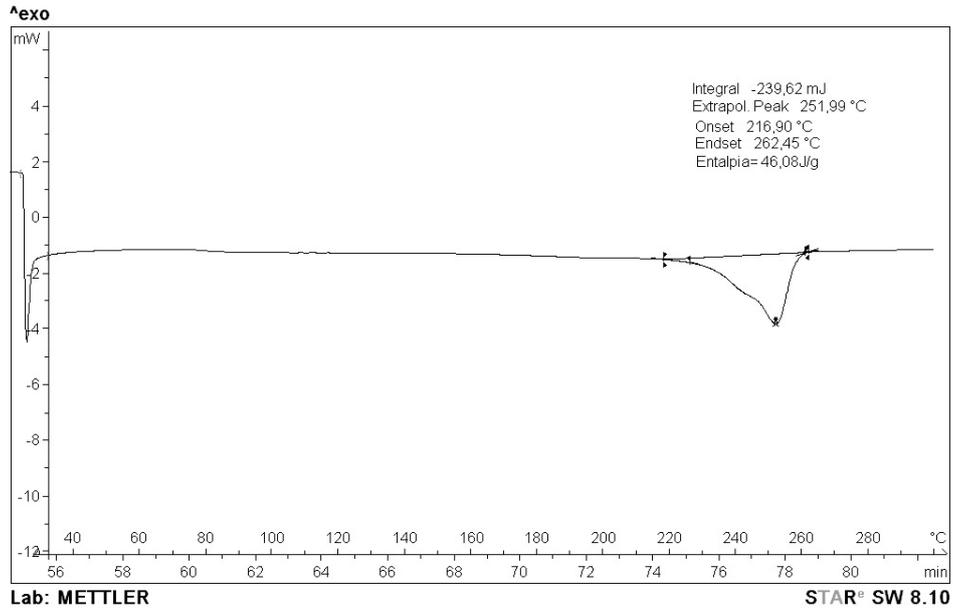


Figura 39: Termograma de DSC obtido do poliéster tratado com NaOH (3.0M) a 55°C durante 30 minutos.

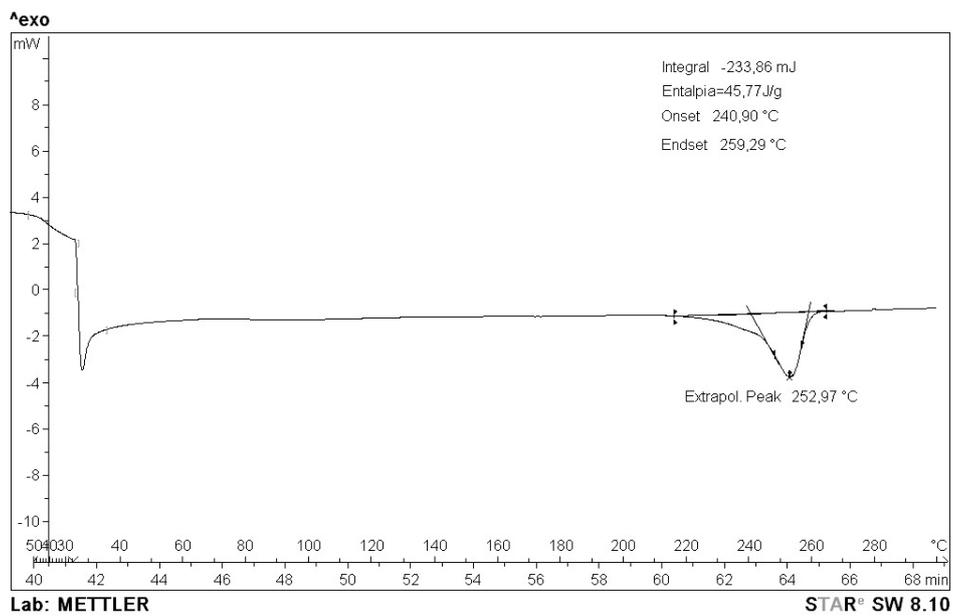


Figura 40: Termograma de DSC obtido do poliéster tratado com NaOH (3.5M) a 55°C durante 30 minutos.

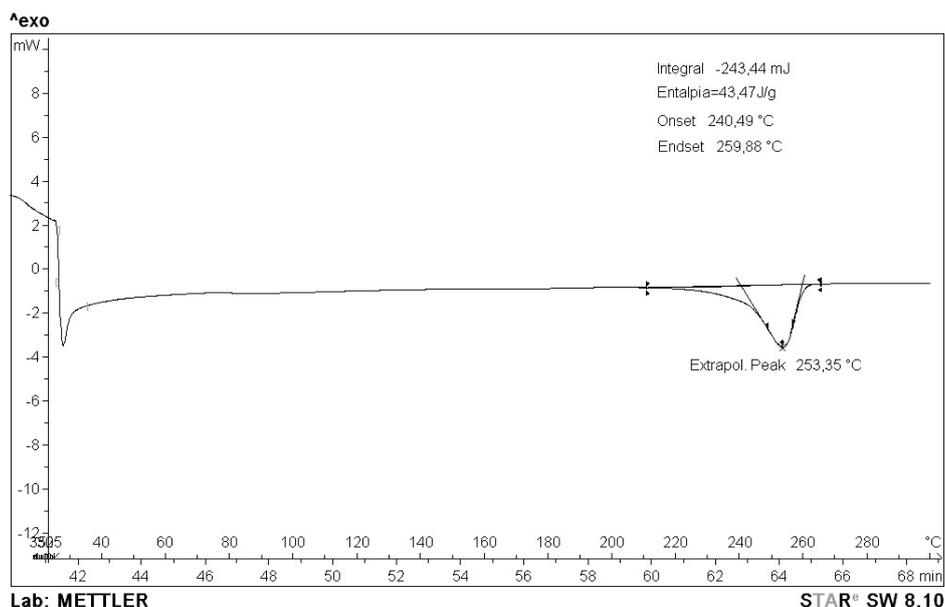


Figura 41: Termograma de DSC obtido do poliéster tratado com NaOH (4,0M) a 55°C durante 30 minutos.

Da observação da Tabela 5, pode-se constatar, que de um modo geral existe uma diminuição da entalpia de fusão com a hidrólise alcalina efetuada sobre o poliéster. Quanto maior é a concentração de NaOH utilizada na hidrólise do poliéster, menor é a entalpia de fusão com exceção da saponificação do PET com a solução de NaOH (2,5M). Este facto deve-se à quebra das cadeias poliméricas, levando a uma diminuição da cristalinidade do poliéster quando este é saponificado. É de referir, que em relação ao valor obtido para a temperatura de fusão do poliéster tratado com diferentes concentrações de hidróxido de sódio, não existem diferenças significativas em relação à temperatura de fusão do poliéster original.

Tabela 5: Estudo das entalpias de fusão (ΔH) e temperaturas de fusão (T_f) obtidas por DSC, para as amostras: PES não tratado e PES tratado com NaOH com diferentes concentrações à temperatura de 55°C, durante 30 minutos.

Amostras	ΔH (J/g)	T_f (°C)
Poliéster não tratado	47,45	253,15
Poliéster tratado com NaOH	2,0M	253,38
	2,5M	252,51
	3,0M	251,99
	3,5M	252,97
	4,0M	253,35

5.1.6 Análise da morfologia das amostras de poliéster hidrolisadas por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) tem contribuído de um modo revelante na caracterização de polímeros. Através desta técnica, foram analisadas as estruturas dos poliésteres saponificados, com uma ampliação de 5000 x. A Figura 42 evidencia as superfícies das fibras de poliéster originais e hidrolisadas com soluções de hidróxido de sódio com diferentes concentrações.

Da análise da imagem das fibras de poliéster não tratadas, pode-se verificar que, estas apresentam-se lisas. Nas restantes imagens de SEM que evidenciam as fibras de poliéster hidrolisadas, pode-se concluir que, com o aumento da concentração de NaOH, estas ficam mais degradadas.

É de referir que, quando se utiliza uma concentração de hidróxido de sódio de 3,5 M, as fibras apresentam uma degradação bastante acentuada, evidenciando fissuras e estruturas irregulares.

De acordo com o narrado pelo investigador Hauser, perdas de peso acima de 10% provoca a erosão resultante do tratamento alcalino que prossegue para o interior da fibra através das cisões provocadas inicialmente. Abaixo deste valor a erosão progressiva apenas se dá na sua superfície (Hauser, 2011). Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos para a resistência à tração.

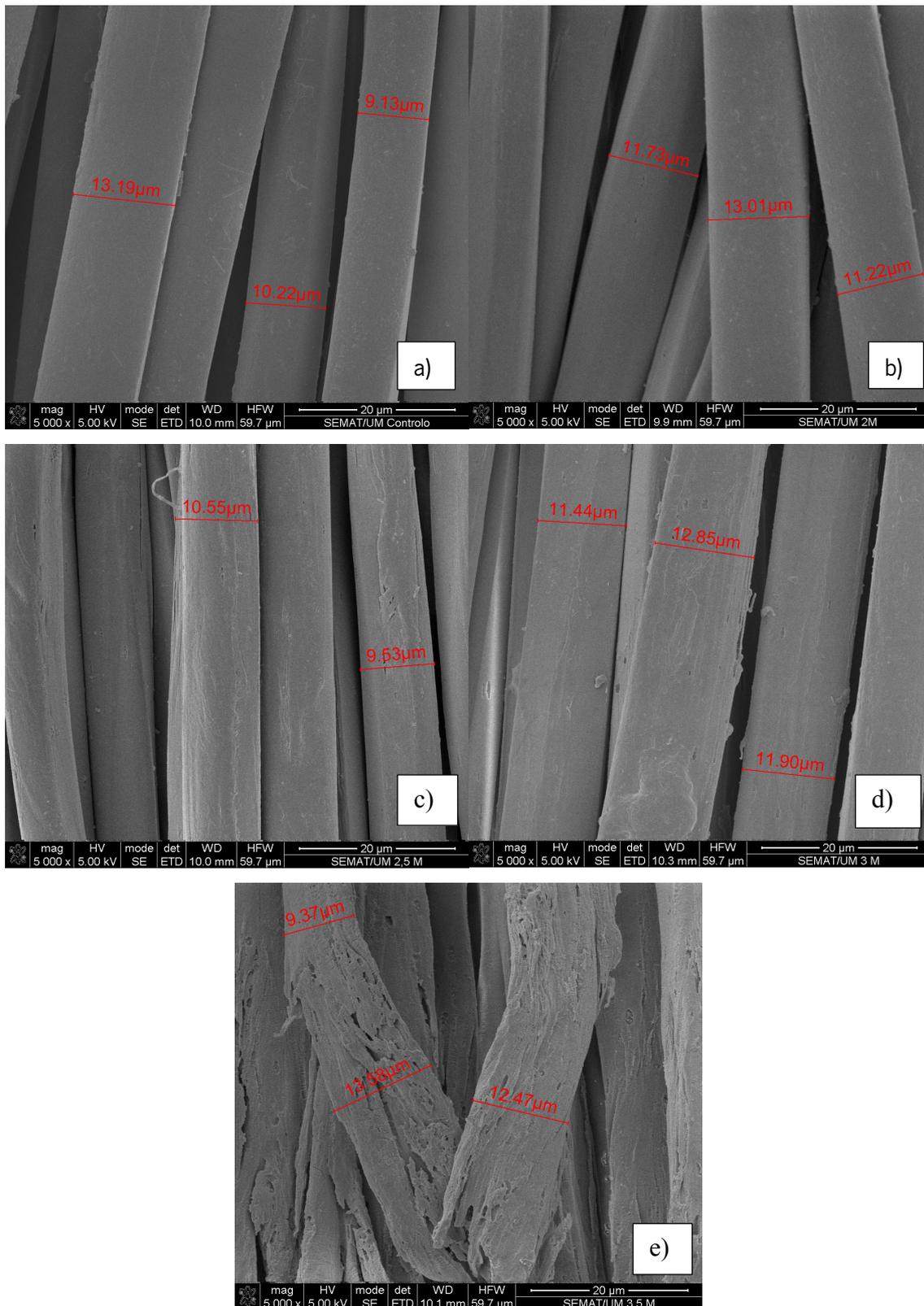


Figura 42: Imagens SEM: a) poliéster não tratado, b.) poliéster hidrolisado com NaOH 2,0M, a 55°C, durante 30 minutos, c.) poliéster hidrolisado com NaOH 2,5M, a 55°C, durante 30 minutos, d) poliéster hidrolisado com NaOH 3,0 M, a 55°C, durante 30 minutos, e) poliéster hidrolisado com NaOH 3,5 M, nas mesmas condições citadas anteriormente.

5.2 Avaliação do efeito "soil-release" nas amostras de poliéster saponificadas e sem tratamento

Concluída a avaliação das propriedades testadas e caracterização anteriormente descritas procedeu-se à avaliação do efeito "soil-release" nas amostras de poliéster original e hidrolisada com hidróxido de sódio (3M) e (3,5 M).

Tabela 6: Avaliação do grau de "soil-release" das amostras de poliéster sem tratamento e tratadas com NaOH a 3M e 2,5M.

[NaOH]	S.T.	3M	3,5M
Grau "soil-release"	2	4	4

Da análise dos graus de "soil-release" obtidos nas amostras hidrolisadas e sem tratamento, pode-se constatar que há uma melhoria significativa deste acabamento com a saponificação em relação à amostra de PET original. Por outro lado, pode-se observar que os graus de "soil-release" são iguais nas amostras saponificadas com NaOH 3M e 3,5 M. Apesar da saponificação no poliéster com NaOH 3,0M e 3,5M, conduzir a ângulos de contactos que diminuem consideravelmente e com variações estatisticamente significativas entre si, além da obtenção de graus de "soil-release" serem idênticos, a resistência à tração no sentido da teia e trama diminui consideravelmente no caso da amostra de PET, tratada com 3,5 M e é confirmada sobretudo pelas análises de SEM. Assim pode-se concluir que as condições ótimas de saponificação correspondem à concentração de NaOH de 3,0 M.

5.3 Modificação química das fibras de poliéster hidrolisadas por reticulação com PEG e resina (DMDHEU)

Após se ter realizado a hidrólise do poliéster e ter estudado as melhores condições da reação, efetuou-se a segunda etapa da reação que consistiu em modificar o polímero com poli (etilenoglicol) por um processo "pad-dry-cure", na presença de uma resina de DMDHEU modificada quimicamente. Este processo foi baseado em estudos efetuados por T. L. Vigo e J. S. Bruno (1986). Estudos anteriores mostraram que o processo de secagem das amostras de poliéster tratadas a 60°C durante 7 minutos, resultavam na degradação do poli (etilenoglicol)

(Glastrup, 1995, p. 217). J. Glastrup constatou que a degradação do poli (etilenoglicol) podia ocorrer com uma secagem a 70°C, dando origem à formação de ácido fórmico. Quando se realiza a secagem, o ácido reage com o grupo hidroxilo terminal do poli (etilenoglicol) resultando em ésteres do ácido fórmico. Em condições húmidas o ácido permanece em solução ou evapora-se (Glastrup, 1995, p. 222). A degradação do PEG foi observada em condições idênticas às referidas, em estudos realizados recentemente (Miranda, et al., 2017).

As propriedades "soil-release" dos tecidos de poliéster, podem ser melhoradas utilizando poli (etilenoglicóis) de baixos pesos moleculares, uma vez que os PEGs são polímeros hidrofílicos, isto é, as moléculas do polímero são absorvidas à superfície do poliéster (Takke et al, 2011). De facto, as moléculas de PEG possuem dois grupos terminais hidróxilos e grupos éter ao longo das cadeias favorecendo ligações de hidrogénio com as moléculas de água. O PET no entanto, não possui um grupo quimicamente ativo capaz de reagir com o grupo OH do PEG, exceto com alguns grupos ácidos terminais, capazes de formar ligações de hidrogênio com o OH (grupo terminal) ou grupos éter do PEG. É provável que possam formar-se ligações covalentes entre os grupos -COOH do PET e os grupos terminais -OH do PEG (Takke et al, 2011).

A extensão da reação de reticulação entre os PEGs e o poliéster depende de muitos fatores, entre eles, do peso molecular e concentração do polímero, do tipo e da concentração do agente de reticulação, do catalisador, do tipo de tratamento, temperatura e o tempo.

Assim, tendo em conta o processo de modificação citado anteriormente, na segunda etapa da reação, a resina Adipret P-LF (DMDHEU modificada quimicamente, com catalisadores incorporados) atua como agente reticulante, formando pontes entre as cadeias do PEG e a fibra de poliéster (Haojie & Xiao, 2003, p. 2288).

Estudos anteriores, mostraram que os melhores resultados foram obtidos com os tecidos de poliéster tratados com PEG 2000 (250 g/L) na presença da resina (60 g/L) (Miranda, et al., 2017). Assim neste trabalho, efetuou-se a modificação do poliéster com uma solução de poli (etilenoglicol) (PEG) 250 g/L com uma massa molecular média de 2000 que foi reticulado através de uma resina com um catalisador incorporado, ao tecido de poliéster. A concentração utilizada de resina foi de 60 g/L. É de referir que as amostras de PES saponificadas foram impregnadas e de seguida secas

a 40°C, na presença de sílica durante 24 horas. Após a secagem as amostras foram termofixadas durante 1,5 min a 180 ° C e posteriormente foram lavadas individualmente em água corrente durante 5 minutos. É de assinalar ainda, que as amostras foram secas posteriormente a 40 ° C e não à temperatura ambiente como em estudos anteriores.

As variações de peso em percentagem, foram calculadas tendo em conta a equação assinalada a seguir.

$$\text{Valor de peso (\%)} = [(P_f - P_i)]/P_i \times 100$$

Onde P_i é o peso inicial da amostra seca a 40°C ± 2°C durante 24 horas e P_f é o peso final após tratamento e seco a 20°C ± 2°C durante 48 horas.

5.3.1 Avaliação das variações de pesos associadas ao tratamento do poliéster com PEG e resina

A avaliação das variações de peso referem-se ao aumento de peso das amostras, provocado pela impregnação secagem e termofixação com PEG 2000 (250 g/L) na presença da resina (60 g/L). As amostras foram pesadas após condicionamento em estufa durante 24h como referido no ponto 4.

Os valores obtidos para média, desvio padrão e coeficiente de variação, são representados na Tabela 7.

Tabela 7: Variações de pesos associados ao tratamento do PET com PEG e resina.

Impregnada com resina + PEG	3M
Nº de amostras	12
Média	1,39 %
Desvio padrão	0,005
Coeficiente de variação	0,374

Verificou-se, em média, um aumento de 1,39% podendo-se concluir que a adição e reticulação do polímero sobre o poliéster na presença da resina, foi bem-sucedida.

5.3.2 Avaliação da resistência à tração das amostras de poliéster tratadas pelo processo "pad-dry-cure" na presença de PEG e resina

No ponto 5.1.2 quantificou-se a resistência à tração do poliéster original, na direção da teia e trama e das amostras de poliéster tratadas com NaOH com diferentes concentrações.

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos para a resistência à tração, no sentido da teia, das amostras de poliéster sem tratamento (S.T.), hidrolisadas com concentração de 3M (melhores condições de saponificação) e hidrolisadas com NaOH (3M) e tratada posteriormente por um processo "pad-dry-cure" com uma solução de PEG 2000, com uma concentração de 250 g/L e na presença da resina com uma concentração de 60 g/L.

Tabela 8: Resistência à tração (N) das amostras de PET sem tratamento, hidrolisado com NaOH 3M e tratada com um processo dry-pad-cure com PEG e resina (sentido da teia).

[NaOH]	S.T.	3M	3M+Resina+PEG
Nº de amostras	5	14	7
Média	464,4	396,5	350,0
Desvio padrão	1,085	1,582	2,519
Coefficiente de variação	0,485	0,422	0,095

Na figura 43 encontra-se graficamente representado o valor médio da resistência à tração no sentido da teia.

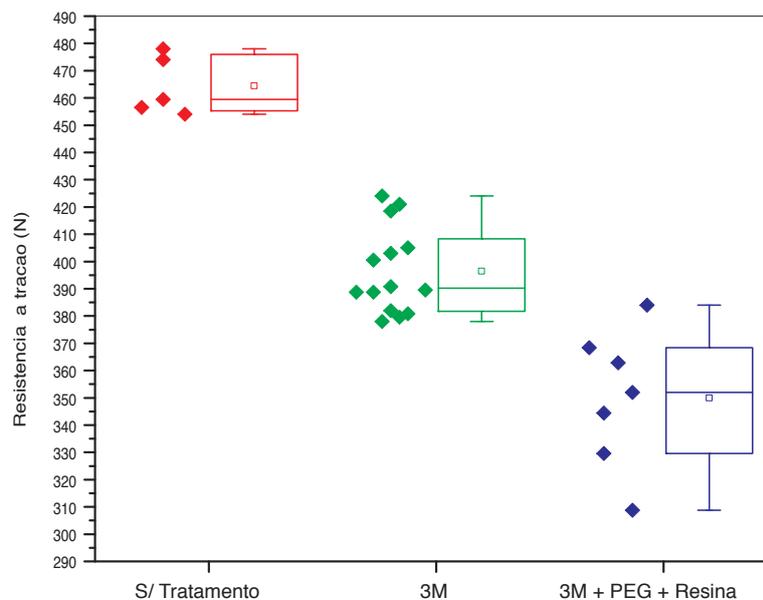


Figura 43: Boxplot dos valores médios de resistência à tração, no sentido da teia, das amostras sem tratamento, hidrolisada com NaOH (3M) e tratada com resina e PEG 2000.

Realizou-se de seguida o teste de Tukey, para calcular as diferenças das médias das variações da resistência à tração, no sentido da teia, que possam ter influência estatística nos resultados.

Através da análise da Figura 44, na qual se encontram graficamente representadas as diferenças entre as médias obtidas pela realização dos vários tratamentos, para o nível de significância definido $\alpha=0.05$, pode-se observar que as diferenças de médias dos pares de tratamentos são consideradas significativas.

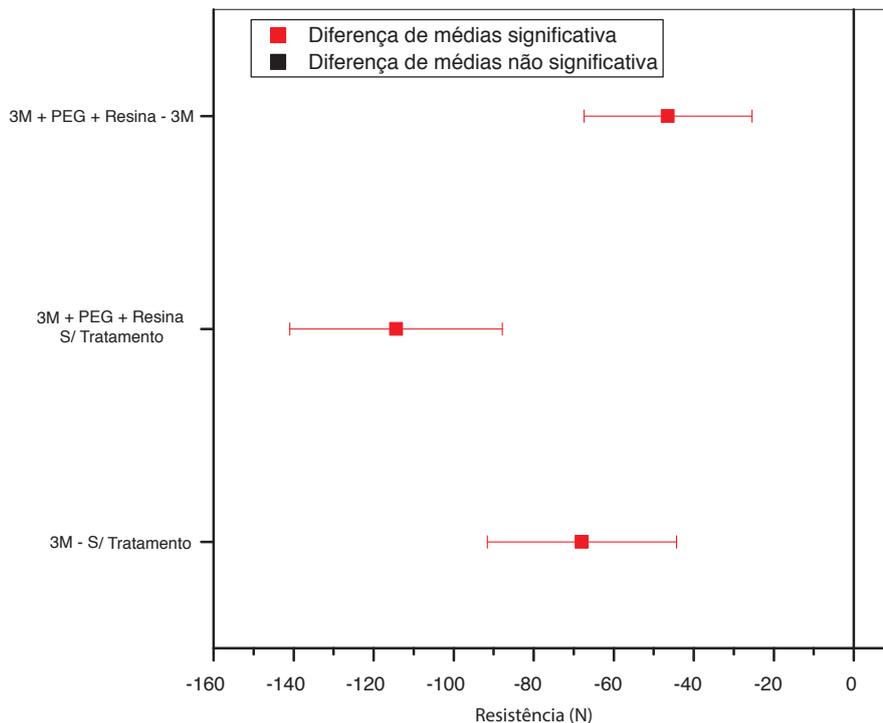


Figura 44: Comparação das médias da variação da resistência à tração dos pares PET hidrolisado 3M – PET sem tratamento, PET tratado com PEG e resina - PET e PET tratado com PEG e resina - PET hidrolisado com NaOH 3M (sentido da teia)

A Tabela 9 ilustra os valores obtidos para a resistência à tração, no sentido da trama nas condições citadas anteriormente.

Tabela 9: Resistência à tração (N) das amostras sem tratamento, [NaOH] 3M e impregnada com resina e PEG (Sentido da Trama)

[NaOH]	S.T.	3M	3M+Resina+PEG
Nº de amostras	5	14	5
Média	533,0	413,6	312,6
Desvio padrão	1,732	2,378	0,950
Coefficiente de variação	0,003	0,006	0,003

Na figura 45 encontra-se graficamente representado o valor médio da resistência à tração no sentido da trama.

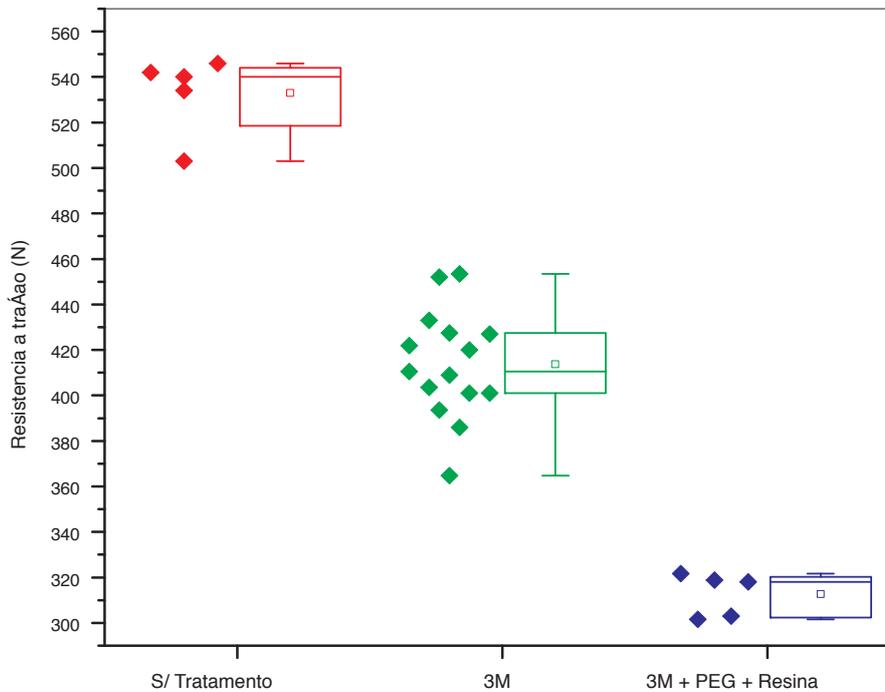


Figura 45: Boxplot dos valores médios de resistência à tração, no sentido da trama, das amostras sem tratamento, hidrolisada com NaOH (3M) e tratada com resina e PEG 2000.

Realizou-se de seguida o teste de Tukey, com o objetivo de quantificar as diferenças das médias das variações da resistência à tração, no sentido da trama, que possam ter influência estatística nos resultados.

Através da análise da Figura 46, na qual se encontram graficamente representadas as diferenças entre as médias obtidas pela realização dos vários tratamentos, para o nível de significância definido $\alpha=0.05$, pode-se verificar que as diferenças de médias dos pares de tratamentos são consideradas significativas no sentido da trama.

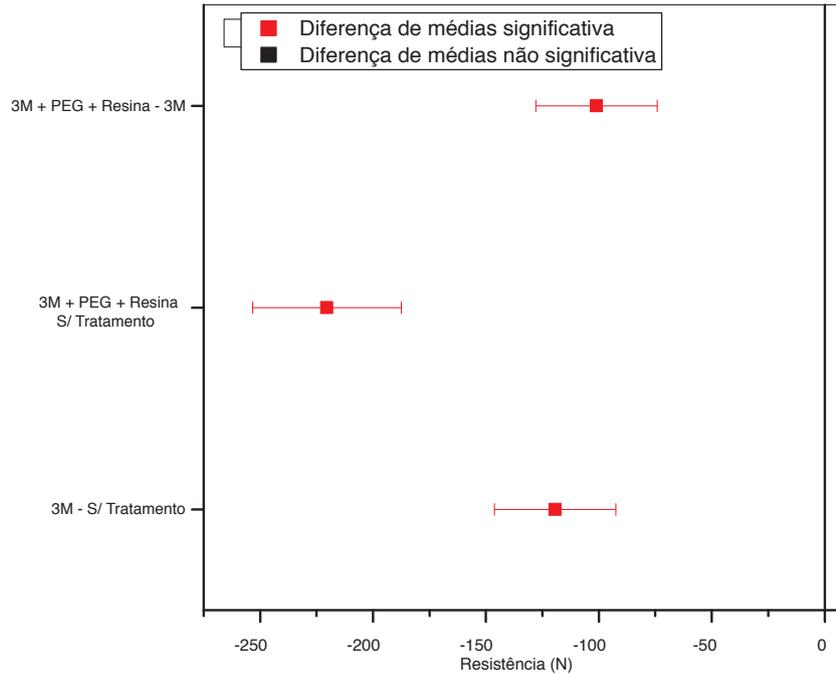


Figura 46: Comparação das médias de variação da resistência à tração (sentido da trama)

Pode-se concluir que existe uma contínua e crescente degradação quando se utiliza a impregnação secagem e termofixação com PEG 2000 (250 g/L) na presença da resina (60 g/L).

Os valores obtidos sugerem uma contínua degradação do poliéster provocado pela modificação com o PEG na presença da resina.

5.3.3 Avaliação do ângulo de contacto das amostras de poliéster tratadas com o processo "pad-dry-cure" com resina e PEG

A Figura 47 evidencia o comportamento estático dos ângulos de contacto de uma gota de água destilada sobre as superfícies das amostras de poliéster sem tratamento (a) e tratada pelo processo "pad-dry-cure" na presença de PEG 2000 com uma concentração de 250 g/L e resina modificada com uma concentração 60 g/L, (b).

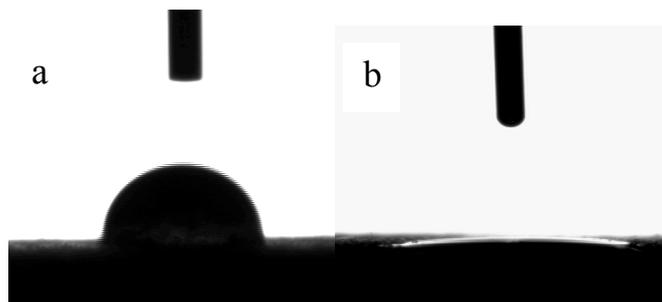


Figura 47: Amostras de poliéster original e tratada com o processo "pad-dry-cure" com resina e PEG

A tabela 10, mostra os valores obtidos dos ângulos de contacto, da amostra de poliéster sem tratamento, saponificado com NaOH (3M), e tratado na presença do PEG e da resina por um processo de "pad-dry-cure".

Tabela 10: Ângulos de contacto das amostras sem tratamento, hidrolisadas com NaOH a 3M e da amostra tratada com PEG 2000 e resina.

[NaOH]	S.T.	3M	3M+Resina+PEG
Nº de amostras	22	25	40
Média	98,49	30,98	2,85
Desvio padrão	0,379	0,584	0,151
Coefficiente de variação	0,004	0,019	0,053

Na Figura 48 encontra-se graficamente representado os valores médios do ângulo de contacto.

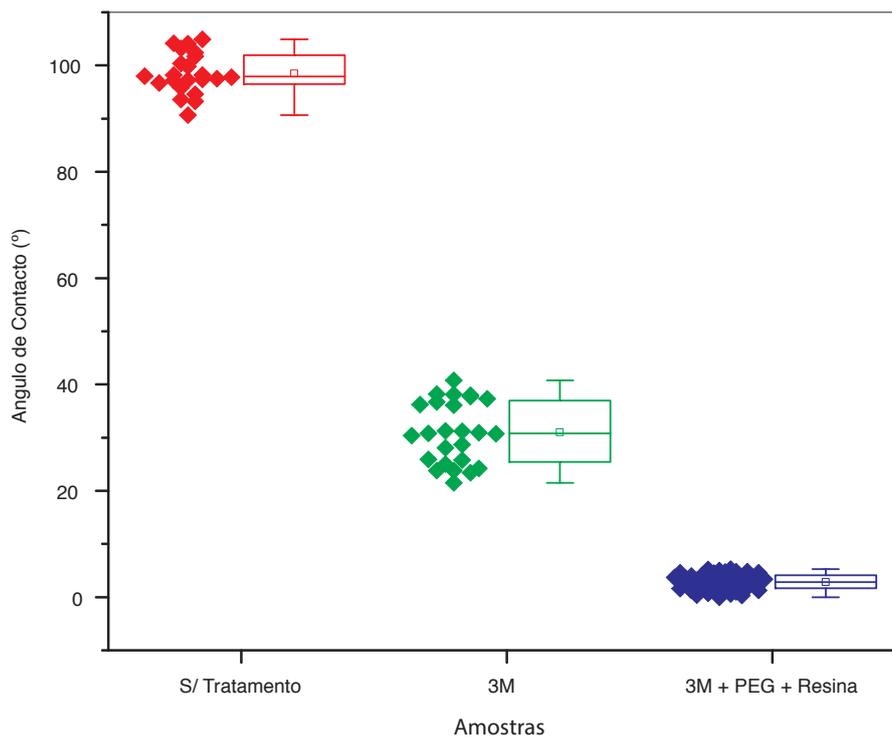


Figura 48: Boxplot dos valores do ângulo de contacto das amostras sem tratamento, hidrolisadas com [NaOH] a 3M e tratada com PEG e resina.

Efetou-se de seguida o teste de Tukey, com o objetivo de avaliar as diferenças das médias das variações do ângulo de contacto, que possam ter influência estatística nos resultados.

Através da análise da Figura 46, na qual se encontram graficamente representadas as diferenças entre as médias obtidas pela realização dos vários tratamentos, para o nível de significância definido $\alpha=0.05$, pode-se observar que as diferenças de médias dos pares de tratamentos são consideradas significativas.

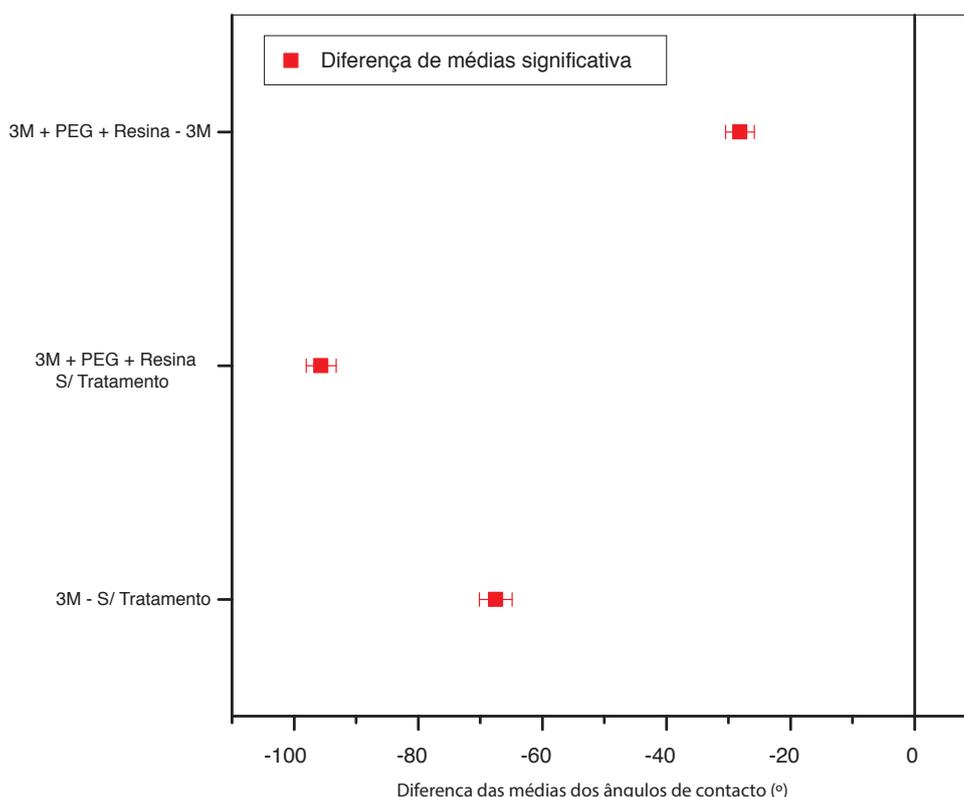


Figura 49: Comparação das médias de variação do ângulo de contacto das amostras sem tratamento, hidrolisadas com NaOH a 3M e tratada com resina e PEG.

Da análise da tabela 10, pode-se observar que, as amostras de poliéster sem tratamento possui um ângulo de contacto maior do que as amostras tratadas com NaOH (3M) e do que as amostras tratadas com NaOH (3M) tratadas com resina 60g/L e PEG 2000. A hidrólise alcalina permite que a superfície do poliéster fique hidrófila, permitindo assim que a gota de água destilada penetre mais facilmente na fibra.

A presença do poli (etilenoglicol) com uma concentração de 250 g/L e a resina modificada com uma concentração 60 g/L, diminui significativamente o ângulo de contacto, proporcionando uma molhagem mais eficaz do substrato.

De salientar ainda, que da análise da Figura 49, pode-se observar que as diferenças de médias dos pares de tratamentos são consideradas significativas, para um nível de significância de $\alpha=0.05$.

5.3.4 Análise do poliéster tratado com PEG e resina por Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Como foi referido anteriormente no ponto 5.1.4, as alterações químicas do poliéster hidrolisado e tratado com PEG de massa molecular média 2000, na presença da resina com uma concentração de 60 g/L, foram caracterizadas através da técnica de FTIR - ATR. A Figura 50 ilustra o espectro do FTIR-ATR do poliéster modificado nas condições indicadas anteriormente.

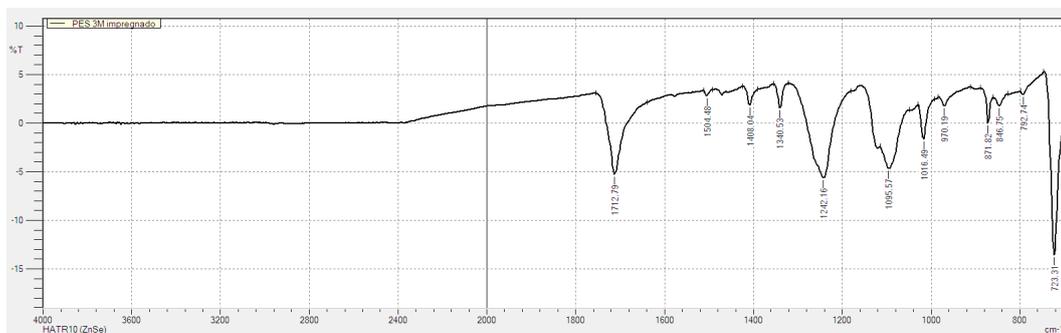


Figura 50: Espectro FTIR-ATR do poliéster saponificado com uma solução de hidróxido de sódio 3M e tratado posteriormente com PEG 2000, na presença de uma resina modificada com uma concentração de 60 g/L..

Da comparação do espectro de FTIR – ATR do poliéster original apresentado no ponto 5.1.4., com o espectro do PET tratado (Figura 50), é possível observar o aumento da intensidade do pico a 1700 cm^{-1} que corresponde à vibração do grupo carbonilo do anel da resina tetrafuncional DMDHEU que reagiu com o PEG e o PET. Este facto, comprova que houve efetivamente uma modificação do poliéster em que a resina Adipret P-LF (DMDHEU modificada quimicamente, com catalisadores incorporados) atua como agente reticulante, formando pontes entre as cadeias do PEG e a fibra de poliéster (Haojie & Xiao, 2003, p. 2288).

5.3.5 Análise do poliéster tratado com o processo "pad-dry-cure" com resina e PEG por DSC

Os parâmetros térmicos do poliéster tratado através do processo "pad-dry-cure" na presença do PEG e da resina foi medido com um DSC, tal como foi referido anteriormente. O peso molecular do PEG é um fator chave para analisar o estudo dos parâmetros térmicos do PET modificado na presença da resina utilizada neste trabalho. O PEG usado neste estudo possui uma massa molecular de 2000. Estudos efetuados anteriormente em tecidos com misturas de PET/CO tratados com PEGs com massas moleculares da ordem de 400 a 1500 na presença de uma resina DMDHEU modificada revelaram que com a reticulação de PEG com massas moleculares de 400 e 600, as entalpias de fusão decrescem acentuadamente em relação ao PET original. No caso em que utilizaram o PEG 1500, observou-se apenas um pequeno decréscimo em relação ao PET/CO original (Xiao, M.G., & Haojie, G. 2003). No caso do PEG 1500, o peso molecular mais elevado leva um constrangimento maior da reticulação. A formação da rede tridimensional entre a fibra e o PEG através da resina usada, é mais difícil e mais rígida levando a uma variação muito pequena da entalpia de fusão (Xiao, M.G., & Haojie, G. 2003).

No presente estudo, pode-se constatar que a variação da entalpia de fusão obtida no PET tratado com o PEG 2000 na presença da resina (Figura 28) não é significativa em relação à obtida no PET saponificado com NaOH 3M. Estes resultados estão concordantes com os obtidos pelos investigadores Xiau e Haojie (Xiao, M.G., & Haojie, G. 2003).

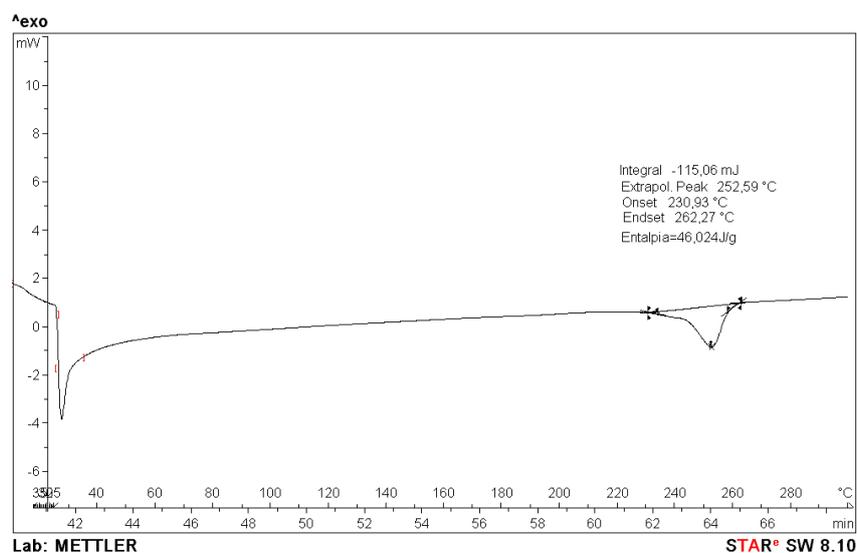


Figura 51: Curva de DSC da amostra de poliéster tratada através do processo "pad-dry-cure" na presença de uma solução de PEG 2000 com uma concentração de 250 g/L e da resina com uma concentração de 60 g/L.

5.3.6 Análise das fibras de poliéster hidrolisadas por reticulação com PEG e resina (DMDHEU) por DMA

A técnica de Análise Dinâmico Mecânica (DMA), é um método muito usado para a caracterização de materiais, em especial polímeros, devido a sua natureza viscoelástica. A sua utilização neste trabalho deve-se à dificuldade encontrada para determinar a temperatura de transição vítrea através da técnica de DSC.

Avaliou-se a temperatura de transição vítrea das amostras de poliéster originais e hidrolisadas por reticulação com PEG 2000 e resina (DMDHEU) com uma concentração de 60 g/L por DMA. A Figura 52 a 55, evidenciam as curvas de DMA do poliéster originais e tratados na direção da teia e da trama.

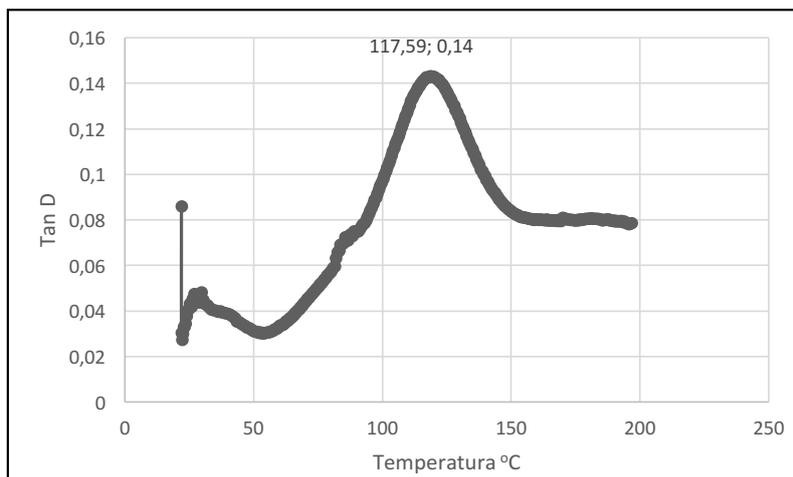


Figura 52: Curva de DMA da amostra de poliéster na direção da teia 1 Hz

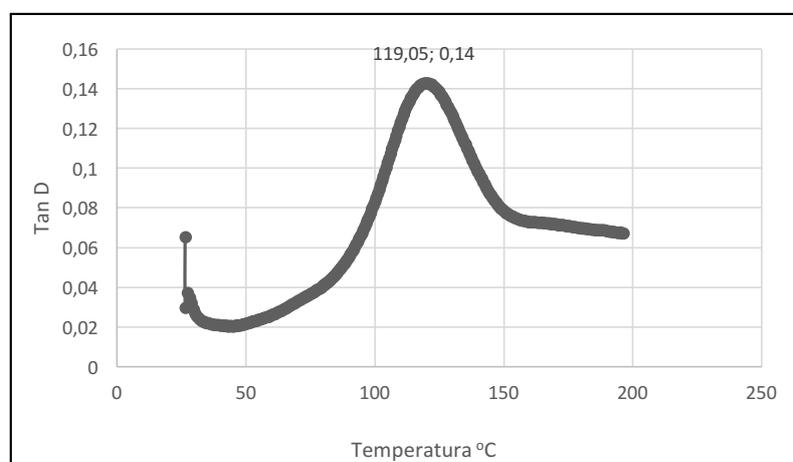


Figura 53: Curva de DMA da amostra de poliéster na direção da trama a 1 Hz.

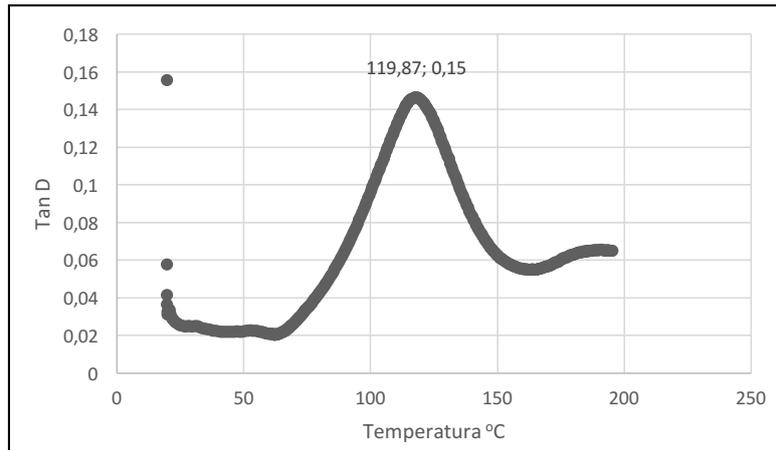


Figura 54: Curva de DMA da amostra de poliéster na direção da teia, a 1 Hz, tratada através do processo "pad-dry-cure" na presença de uma solução de PEG 2000 com uma concentração de 250 g/L e da resina com uma concentração de 60 g/L.

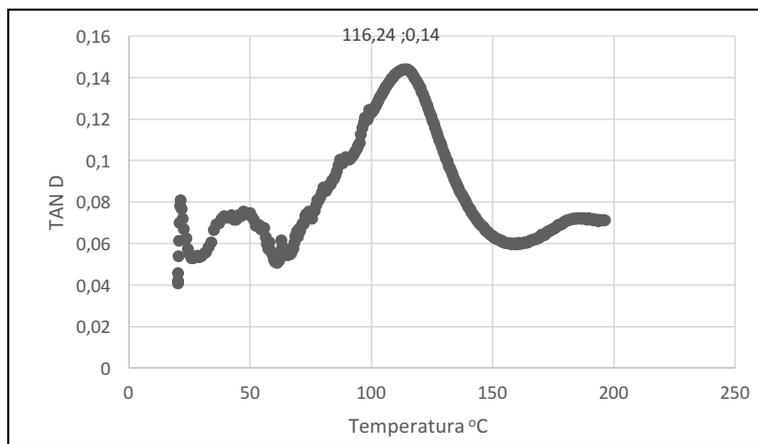


Figura 55: Curva de DMA da amostra de poliéster na direção da trama, a 1 Hz, tratada através do processo "pad-dry-cure" na presença de uma solução de PEG 2000 com uma concentração de 250 g/L e da resina com uma concentração de 60 g/L.

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PET abrange uma ampla faixa (67-140 °C), sendo esta dependente da pureza, do grau de cristalinidade e do método de determinação. A T_g aumenta com o aumento da cristalinidade do poliéster. Este valor de transição vítrea deve-se ao alto grau de cristalinidade e orientação do material (BARTOLOTTA, et al., 2003).

Tabela 11: Temperatura de transição vítrea do poliéster original e tratado, obtida por DMA.

Amostras	T_g (°C)
PET (teia)	117,59
PET (trama)	119,87
PET tratado com PEG e resina (teia)	119,87
PET tratado com PEG e resina (trama)	116,24

Da análise da Tabela 11, verifica-se que não ocorreram alterações significativas da temperatura de transição vítrea com a hidrólise com NaOH (3M) seguido do tratamento com uma solução PEG 2000 com uma concentração de 250 g/L e na presença de uma solução de resina com a concentração de 60/L, quer à direção da teia quer à direção da trama. Os valores da Tg obtidos quer no sentido da teia e da trama, quer para o PET sem tratamento, quer para o PET tratado sugere um poliéster semicristalino.

5.3.7 Análise da morfologia das amostras de poliéster hidrolisadas e tratadas com PEG e resina por Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS)

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varrimento foram analisadas as estruturas do poliéster original e tratadas com hidróxido de sódio 3M e PEG 2000 na presença da resina com uma concentração de 60 g/L. As imagens de SEM foram obtidas com uma ampliação de 5000 x e 10000 x. A Figura 56 evidencia as superfícies das fibras de poliéster originais e tratadas com hidróxido de sódio 3M, PEG e resina. Da análise da Figura 56, pode-se constatar que a superfície da amostra tratada é irregular quando comparada com a imagem da fibra de poliéster original, com uma ampliação de 5000x. Da análise da imagem das fibras de poliéster tratada com uma ampliação de 10000 x, pode-se verificar que o efeito ainda é mais nítido, comprovando que o PEG se encontra ligado ao poliéster através da resina que atua com agente reticulante. A análise elementar (imagem d) mostra que não existe hidróxido pelo que se pode presumir que a amostra de poliéster após a saponificação, foi bem lavada em água corrente e não ficaram nas fibras vestígios de NaOH.

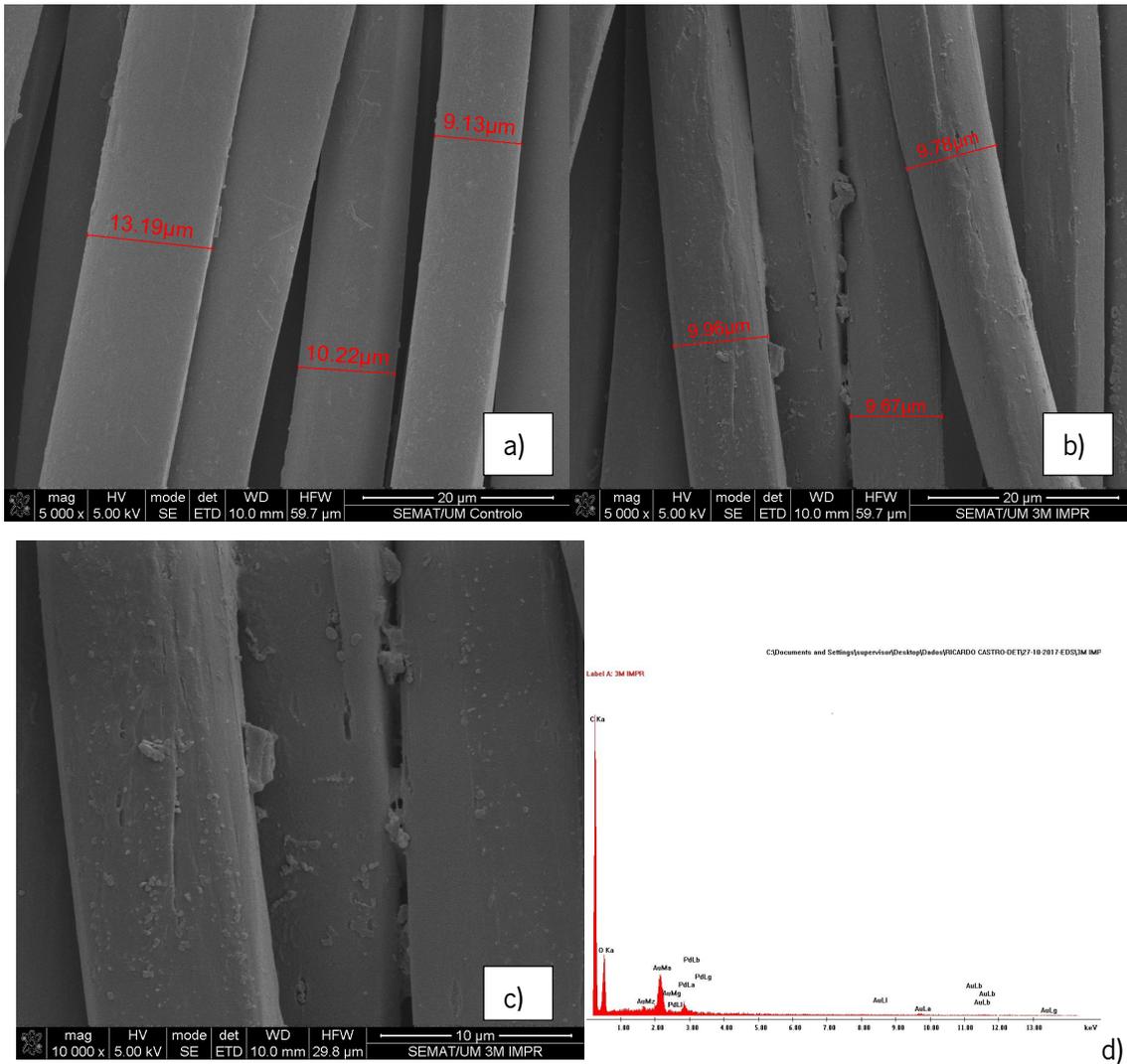


Figura 56: Micrografias por SEM: a) Fibras de poliéster original com uma ampliação 5000 x, b.) Poliéster hidrolisado com NaOH 3M e posteriormente tratado com PEG 2000 e resina 60g/L, com uma ampliação 5000 x, c.) Poliéster hidrolisado com NaOH 3,0M e posteriormente tratado com PEG 2000 na presença da resina 60 g/L, com uma ampliação 10000 x. d) Espectro EDS do poliéster tratado nas condições especificadas na imagem c).

5.3.8 Avaliação da permeabilidade ao ar das amostras tratadas pelo processo "pad-dry-cure" com PEG e resina

A permeabilidade é um fator que deve ser medido, dado que o tratamento efetuado pode influenciar a porosidade e conseqüentemente a permeabilidade ao ar. Os diversos tratamentos e procedimentos pelos quais o tecido necessita passar para promover a libertação de sujidade de uma forma mais eficiente podem e prevê-se que alterem o seu comportamento e propriedades relacionadas com a permeabilidade ao ar. Este fator é também um parâmetro importante no que se refere às propriedades finais de um têxtil.

A Tabela 12, evidencia os valores obtidos para a permeabilidade ao ar ($L/m^2/s$), da amostra de poliéster original, saponificado com NaOH 3M, e tratado na presença do PEG e da resina por um processo de pad-dry-cure. Na Figuras 57 encontra-se graficamente representado os valores médios da permeabilidade ao ar.

Realizou-se de seguida o teste de Tukey, com o objetivo de avaliar as diferenças das médias das variações da permeabilidade ao ar, que possam ter influência estatística nos resultados.

Através da análise da Figura 58, na qual se encontram graficamente representadas as diferenças entre as médias obtidas pela realização dos vários tratamentos, para o nível de significância definido $\alpha=0.05$, pode-se observar que as diferenças de médias dos pares de tratamentos são consideradas significativas.

Tabela 12: Permeabilidade ao ar em ($L/m^2/s$) das amostras sem tratamento, hidrolisada com NaOH (3M) e tratada com resina e PEG.

[NaOH]	S.T.	3M	3M+Resina+PEG
Nº de amostras	10	10	18
Média	45,76	66,30	89,89
Desvio padrão	0,118	0,337	0,016
Coefficiente de variação	0,003	0,005	0,000

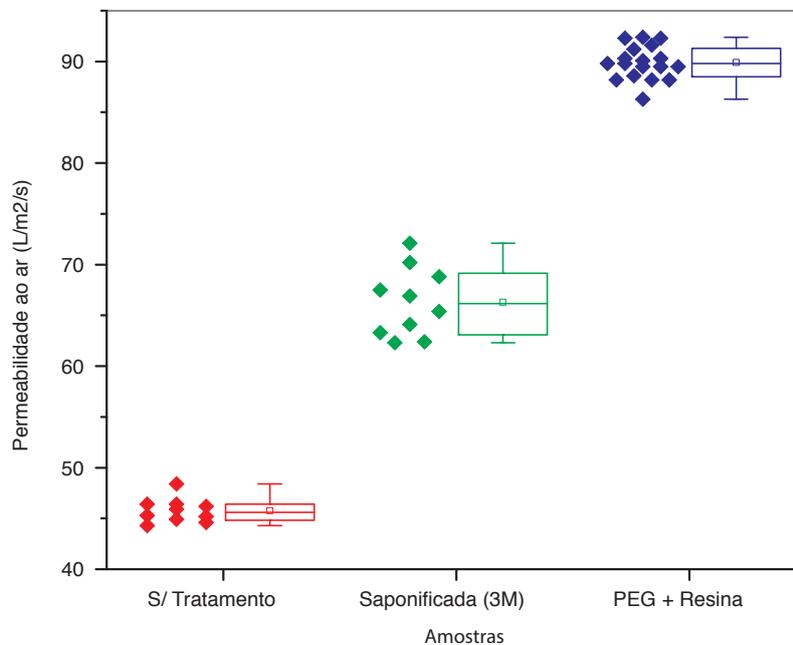


Figura 57: Boxplot dos valores da permeabilidade ao ar das amostras sem tratamento, hidrolisada com NaOH (3M) e tratada com resina e PEG.

Realizou-se de seguida o teste de Tukey, com o objetivo de avaliar as diferenças das médias das variações da permeabilidade ao ar, que possam ter influência estatística nos resultados.

Através da análise da Figura 58, na qual se encontram graficamente representadas as diferenças entre as médias obtidas pela realização dos vários tratamentos, para o nível de significância definido $\alpha=0.05$, pode-se observar alterações estatisticamente significativas em todos os pares das amostras, concluindo-se que os resultados dependem do tipo de tratamento efetuado.

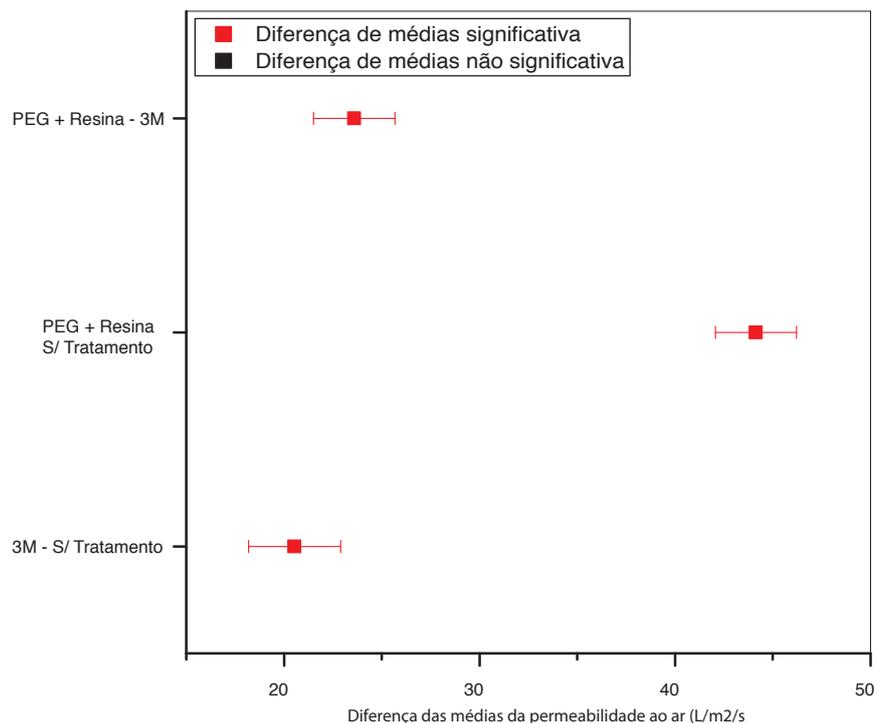


Figura 58: Comparação das diferenças das médias da variação da permeabilidade ao ar das amostras sem tratamento, hidrolisadas com NaOH (3M) e tratada com PEG e resina.

Conclui-se ainda que a permeabilidade ao ar aumenta significativamente com a hidrólise alcalina, verificando-se um aumento de 21,34 (L/m²/s) de média, entre as amostras não tratadas e hidrolisadas com NaOH (3M) que pode ser explicado pela degradação das cadeias do PET e um aumento significativo de 23,59 (L/m²/s) de média entre as amostras hidrolisadas com NaOH (3M) e tratadas com PEG 2000 na presença da resina. Constata-se assim um aumento significativo da permeabilidade ao ar por parte das amostras tratadas com PEG 2000 na presença da resina em relação ao PET original e ao PET hidrolisado. Este aumento da permeabilidade ao ar não era esperado uma vez que com a reticulação seria de esperar uma diminuição desta propriedade.

5.4 Avaliação do efeito “soil-release” nas amostras de poliéster original, saponificada e tratada pelo processo “pad-dry-cure” com PEG e resina

A avaliação do efeito “soil-release” das amostras tratadas pelo processo “pad-dry-cure” com PEG e resina é fundamental e refere-se à capacidade de libertação de nódoas de um têxtil durante a lavagem doméstica.

A avaliação foi feita de acordo com os procedimentos descritos na norma AATCC Test Method 130-2000 e seguindo os procedimentos descritos no ponto 4.4.10. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 11.

Tabela 13: Avaliação do grau “Soil-release” do poliéster original, saponificado com uma solução de 3M e do poliéster tratado com PEG e resina.

[NaOH]	S.T.	3M	3M+Resina+PEG
Grau “Soil-Release”	2	4	4-5

Conclui-se, pelos resultados obtidos, que o tratamento com NaOH (3M) aumenta a propensão do tecido de poliéster para a remoção das nódoas oleosas, melhorando significativamente os resultados obtidos quando comparados com os valores da amostra sem tratamento.

Observa-se ainda uma melhoria do grau de “soil-release” na amostra trada com resina (60 g/L) e PEG 2000 quando em comparação com a amostra tratada com NaOH (3M).

A Figura 59 apresenta as amostras que foram sujeitas à avaliação dos graus de "soil-release".

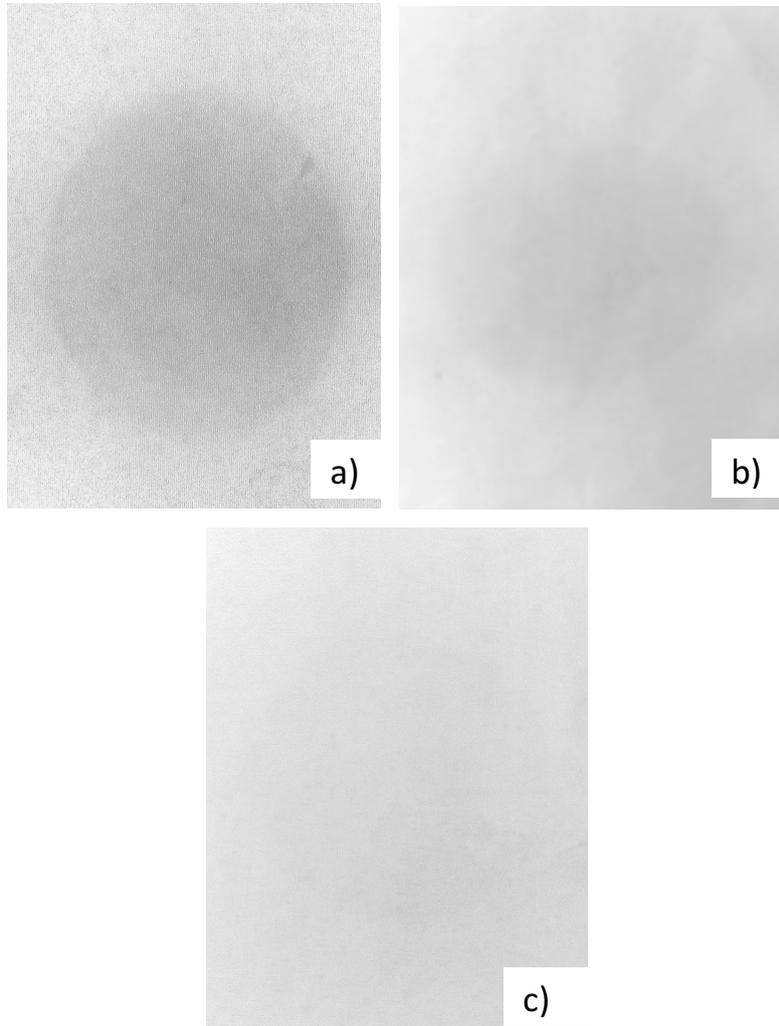


Figura 59: Amostras estudadas na avaliação das propriedades "soil-release": a) amostra de poliéster sem tratamento, b) amostra de poliéster hidrolisada com uma concentração de NaOH (3M), c) amostra de poliéster submetida à hidrólise com NaOH (3M) e tratada por um processo "pad-dry-cure" com PEG 2000, na presença da resina, com uma concentração de 60 g/L.

6 Conclusões finais e perspectivas futuras

Da análise de todos os resultados obtidos, pode-se concluir que o objetivo primordial deste trabalho que consistia na otimização de um processo de acabamento "soil-release" das fibras de poliéster, foi alcançado.

A incorporação de um acabamento baseado na reticulação do PEG 2000 na presença da resina com uma concentração de 60 g/L, usando o processo "pad-dry-cure" num tecido de poliéster foi conseguido com resultados positivos.

O processo descrito englobou a realização de duas etapas. A primeira fase teve como objetivo aumentar a hidrofiliidade do poliéster, utilizando-se para isso um processo de saponificação com NaOH (3 M). Na segunda fase foi incorporado um polímero PEG hidrófilo com massa molecular média 2000, na presença da resina DMDHEU (N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxi-etileno ureia) modificada com uma concentração de 60 g/L, usando o processo "pad-dry-cure".

Da análise da primeira fase do processo, pode-se concluir, que o poliéster resultante da hidrólise com NaOH (3M) a 55°C, foi aquele que se revelou mais eficaz, dado que se obteve a melhor relação entre hidrofiliidade, perda de resistência e efeito "soil-release".

No que se refere à segunda etapa, a melhor solução para este processo passa pela utilização de um polímero PEG 2000 na presença da resina com uma concentração de 60 g/L. De salientar que este tratamento foi testado noutros estudos e a sua utilização advém de desenvolvimentos e testes realizados anteriormente. Neste trabalho, foram estudadas as propriedades mecânicas, a hidrofiliidade, a permeabilidade ao ar do poliéster modificado e realizou-se um tratamento estatístico dos resultados com uma amostragem muito superior o que levou à obtenção de resultados mais rigorosos. O polímero modificado foi caracterizado através de várias técnicas, tais como, o FTIR-ATR, ângulo de contacto, DSC, DMA e SEM-EDS.

Finalmente foi estudada as propriedades "soil-release" no poliéster modificado, utilizando a norma AATCC Test Method 130 – 2000.

A abordagem metodológica deste trabalho consistiu sobretudo em analisar as concentrações de NaOH mais eficientes para o tratamento "soil-release", submetendo as amostras a um

tratamento de hidrólise e a um processo "pad-dry-cure".

Em trabalhos futuros, seria importante efetuar o estudo por FTIR-ATR e realizar um tratamento estatístico (PCA) nos tecidos de poliéster hidrolisados nas melhores condições reportadas anteriormente e tratados com PEG na presença da resina com a concentração utilizada neste trabalho. Este estudo é importante para analisar com maior detalhe o mecanismo de reação do poliéster com o PEG na presença da resina. Seria necessário também estudar detalhadamente os testes da permeabilidade ao ar do poliéster tratado com PEG e resina, uma vez que não era espectável um aumento da permeabilidade ao ar do polímero modificado.

Outra das propriedades a estudar seria a permeabilidade ao vapor de água no poliéster tratado com PEG e resina.

Embora os objetivos gerais deste trabalho tenham sido alcançados, esperavam-se conseguir resultados mais eficientes no que se refere à remoção das nodoas, mais concretamente na avaliação do tratamento "soil-release" das amostras tratadas com PEG e resina.

Num contexto industrial, seria necessário verificar-se o grau 5, nas propriedades "soil-release" para justificar a utilização da segunda fase deste trabalho, já que os resultados (grau 4) obtidos após hidrólise com [NaOH] a 3M são só por si satisfatórios. O processo subsequente poderá não se justificar, não só pelos gastos adicionais de energia, tempo e meios, como também pela perda de resistência do tecido de poliéster verificado após o tratamento de impregnação de PEG e resina.

A degradação do tecido de poliéster após tratamento com o polímero PEG 2000 na presença da resina com uma concentração de 60 g/L usando o processo "pad-dry-cure" é um fator que deve merecer um estudo mais exaustivo.

Em trabalhos futuros também se sugere a possibilidade de combinar os processos de tingimento com corantes dispersos e acabamento "soil-release" no poliéster numa só etapa com vista a promover a redução do consumo de água, reagentes e eletricidade necessários à elaboração dos processos referidos.

7 Bibliografia

- Anderson, A. & Carrol, M., 2011. *Hydrophobic Silica Aerogels: Review of Synthesis, Properties and Application*. New York,60-62.
- Bartolotta, A. Marco. G., Farsaci, F., Lanza,. M., Pieruccini,. M., 2003. *Polymer*, v.44, 5771-5777.
- Bellini, P. et al., 2001. *Finishing-Reference Books of Textile Technologies..* 3ª Edição ed., 148-154.
- Bhushan, B., 2012. *Biomimetics Bioinspired Hierarchical-Strutted Surface for Green Science and Technology*. Berlin.
- Cann, M. C., 2017. *The University of Scranton*. [Online] Available at: <http://www.scranton.edu/faculty/cannm/green-chemistry/portuguese/industrialchemistrymodule.shtml>
[Acedido em 09 06 2017].
- CIRFS, 2017. *CIRFS*. [Online] Available at: <http://www.cirfs.org/KeyStatistics/PolyesterinEurope.aspx>
[Acedido em 23 05 2017].
- Cook, G. J., 1984. *Handbook of Textile Fibres*. Fifth ed.:Merrow, 238.
- Coulson, S., 2007. *Plasma treatment of textiles for water and oil repellency*. Cambridge: Woodheat Publising Limited.
- David, B., Gomes, C. & Machado, G., 2007. *Microscopia Eletronica de Varredura: Aplicações e Preparações de Amostras*. Porto Alegre.
- Deopura, B. L., Alagirusamy, R., Joshi, M. & Gupta, B., 2008. *Polyester and Polyamides*, 333-335.
- E.Stout, E., 1970. *Introduction to textiles*.:Hardcover, 434.
- Elnagar, K., Elmaaty, A. T., & Raoul, S., 2014. Dyeing of Polyester and Polyamide Synthetic Fabrics with Natural Dyes Using Ecofriendly Technique. Hindwi Publishing Corporation. *Journal of Textiles*, 1-8.
- Elsevier Ltd, 2014. *Functional Finishes for Textiles*: Woodhead Publishing,100-120
- Glastrup, J., 1995. Degradation of polyethylene glycol. A study of the reaction mechanism in a model molecule: Tetraethylene glycol. *Polymer Degradation and Stability*, v52, 217-222.

- Goff, A., Pereira, A., Soares, G., & Miranda, T., 2010. Studies on Cotton Modification with Dodecenyll Succinic. Proceedings of the 5th International Textile, Clothing & Design Conference, *Magic World of Textiles*: Dubrovnik, Croatia, October, 3-6.
- Goldstein & Herman, B., 1993. *Textile Chemist & Colorist*, v25, 16-21.
- Guillen, J. G., 1984. *Fibras de Poliester*. Terrassa, 60-70.
- Guillen, J. G., 1991. *Fibras Textiles propiedades y descripción*. Barcelona: UPC, 45-80.
- Gu, X. et al., 2001. Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy: exposure to alkaline solution at room temperature. *Polymer Degradation and Stability*, v74, 139-149.
- Haghighatkish, M. & Yousefi, M. 1992. *Alkaline hydrolysis of polyester fiber*.
- Haojie, G. & Xiao, M. G., 2003. Studies on Thermal Activities of Fabrics Treated by Polyethylene Glycol. *Journal of Applied Polymer Science*, 2288.
- Hauser, P. J., 2011. *Textile Dyeing*: InTech, 207-211.
- Kissa, E., 1981. Mechanisms of Soil Release.
- Kuasne, A., 2008. *Fibras Texteis*. v2 Araranguá: Cefet/SC.
- Leng, Y., 2008. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Singapore
- Matarazzo, F., 2015. *Manual Técnico, Textil e Vestuário*. São Paulo: Fiesp Senai.
- Miranda, T., Santos, J. & Soares G.M.B. *Soil-Release behaviour of polyester fabrics after chemical modification with polyethylene glycol*. Corfu.
- Natalia, P., Lorandi, Cioffi, M. O. H. & Omaghi, H. J., 2016. *Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos*. s.l.:SCIENTIA CUM INDUSTRIA (SCI. CUM IND.).
- Parvinzadeh, M., 2011. *Surface modification of synthetic fibers to improve performance: recent approaches*. Tehran.
- Sakaguchi, R. L. et al., 2002. *Dynamic mechanical analysis of storage modulus development in light-activated polymer matrix composites*: Dental Materials 18.
- Schindler, W. D. & Hauser, P. J., 2004. *Chemical finishing of textiles*. Cambridge: CRC Press, 87-335.
- Shiqiang, D., Meng, H. & Lin, Y., 2016. *Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data*. Sydney,: Elsevier.
- Fan.Q., 2003. *Textile Finishing*: The Textile Institute, 320-330.

Fan.Q.,2005. *Chemical testing of textiles*: The Textile Institute. CRC Press, 96-118.

Fan.Q., 2009. *Surface modification of textiles*: The Textile Institute, 270-285.

Roshan, P., 2015. *Functional Finishes for Textiles*: Elsevier, 678.

Vasconcelos, R. M., 1993. *Contribuição à aplicação de técnicas de inteligência artificial na tecnologia de fiação*.

Vigo, T. L. & Bruno, J. S., 1986. Textile Research Institute. *Temperature - Adaptable Textiles Containing Durably Bound Polyethylene Glycols*. *Textile Research Institute*, v. 57, p. 427-429.

Wang, J. & Zhejiang, L. J., 2009. *Surface modification of textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 280-290.

Wei, Q., 2009. *Surface modification of textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 270-279.

Anexo 1 – Ficha técnica da resina Adipret P-LF

Literatura Técnica ADIPRET® P-LF

Página 1/3

Resina para acabamento "easy-care" com catalisador incorporado e baixo teor de formaldeído

Propriedades e campos de aplicação

- Adequado para o acabamento "easy-care" de fibras celulósicas e suas misturas com fibras sintéticas
- Toque muito macio
- Com baixo teor de formaldeído e catalisador incorporado
- Resistente à hidrólise
- Proporciona um efeito "easy-care" sólido à lavagem à fervura e à limpeza a seco
- Adequado para tecidos brancos e tingidos
- Compatível com os produtos habitualmente utilizados nos acabamentos com resinas, como por exemplo, produtos oleo e hidrofobantes das marcas BAYGARD e EDOLAN

Propriedades

Base Química	DMDHEU modificada, com catalisador incorporado
Aspecto	Líquido transparente, ligeiramente amarelado
pH (20°C)	2,5 - 3,5
Densidade	(20°C) 1,24 g/cm ³
Solubilidade em água	Solúvel em água fria em qualquer proporção
Estabilidade do produto	Deve ser armazenado em embalagens fechadas a temperaturas entre 5 e 30°C. Após aberta, a embalagem deve ser utilizada o mais rapidamente possível. É compatível com os produtos normalmente utilizados nos acabamentos com resinas, mas testes de compatibilidade devem ser levados a cabo nas condições de produção.

Técnica de aplicação

Geral

O ADIPRET® P-LF foi desenvolvido para o acabamento "easy-care" de malhas e tecidos compostos por fibras celulósicas e suas misturas com fibras sintéticas.

Os níveis de estabilidade obtidos são ótimos e com boa permanência à lavagem à fervura e à lavagem a seco.

Os artigos acabados apresentam teores de formaldeído muito baixos.

Não necessita da adição de catalisador pois já o incorpora na sua formulação.

A sua elevada taxa de reticulação traduz-se em quantidades de reduzidas de aplicação.

Quantidades de aplicação

Foulard - reticulação a seco:

100% CO:

30 - 100 g/l ADIPRET P-LF

10 - 20 g/l ADISOFT PEN Conc.

5 - 15 g/l PERSOFTAL PLUS Conc.

100% CV:

60 - 130 g/l ADIPRET P-LF

10 - 20 g/l ADISOFT PEN Conc.

5 - 15 g/l PERSOFTAL PLUS Conc.

PES/CO:

30 - 80 g/l ADIPRET P-LF

10 - 20 g/l ADISOFT PEN Conc.

5 - 15 g/l PERSOFTAL PLUS Conc.

PES/CV:

40 - 110 g/l ADIPRET P-LF

10 - 20 g/l ADISOFT PEN Conc.

5 - 15 g/l PERSOFTAL PLUS Conc.

Taxa de expressão: 60 - 90%

A temperatura e tempo de secagem e reticulação devem ser ajustados à maquinaria disponível e artigo a acabar.

Como orientação podemos indicar como condições de reticulação 30 - 40 seg a 170 - 180°C sobre o material previamente seco.

Estabilidade de Armazenamento

6 meses, em embalagens seladas, após a entrega. Manter as embalagens bem fechadas e em local com boa ventilação. As embalagens devem ser sempre fechadas após cada utilização para prevenir contaminações. Evitar exposição a temperaturas extremas, temperaturas entre 5 e 30°C são ideais. As indicações de manuseamento apresentadas nas embalagens originais devem ser cuidadosamente respeitadas.

Notas de Segurança

Informações sobre o manuseamento e o comportamento ecológico e toxicológico do produto podem ser encontradas na folha de dados de segurança do ADIPRET® P-LF.

Cláusula de desresponsabilização para Produtos Comerciais

Esta informação e o nosso aconselhamento técnico - verbal, por escrito ou através de ensaios - são dados de boa fé mas sem garantias, isto também se aplica sempre que estejam envolvidos interesses de terceiros. O nosso aconselhamento não retira a obrigação do cliente verificar a validade das informações e testar a adequabilidade dos produtos para as aplicações e processos pretendidos. A aplicação, utilização e processamento dos nossos produtos com base no nosso aconselhamento técnico está fora do nosso controlo e é, portanto, inteiramente da responsabilidade do nosso cliente.

Cláusula de desresponsabilização para Aconselhamento Técnico

Esta informação técnica é, apenas, um auxiliar para os nossos parceiros de negócio e outros interessados nos nossos produtos. Como as condições de utilização e aplicação das formulações sugeridas estão fora do nosso controlo, é imperativo que sejam testadas para determinar, de acordo com as vossas necessidades, a sua adequabilidade para as utilizações e aplicações pretendidas. Esta avaliação deve incluir, no mínimo, testes para determinar, dos pontos de vista técnico, de saúde, segurança e ambiental a adequação do produto. Todas as informações aqui prestadas são dadas sem garantias e é expressamente compreendido e acordado que o utilizador do produto assume e, por este meio expressamente nos liberta de toda a responsabilidade cível, contratual ou outras que possam ser contraídas, relacionadas com a utilização deste guia de aplicação.

Edição: 2010-05-23

ADI Center Portugal Unipessoal, Lda.

Lugar do Outeiro, Z. Ind. da Maia, Sector I, Lote 6/9

4475-150 Maia, Portugal

Telefone: +351 220 937 130/31

Fax: +351 226 107 038

E-mail: admin@adigrupo.com