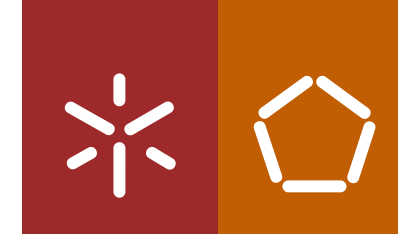




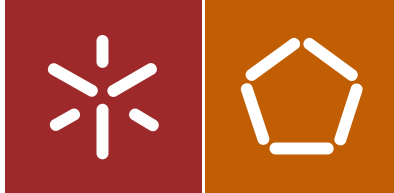
Cátia Marlene Leite Pinto

Melhoria das Propriedades do Poliéster  
através da Funcionalização com Poli (álcool  
de vinilo)

Universidade do Minho  
Escola de Engenharia







Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Cátia Marlene Leite Pinto

Melhoria das Propriedades do Poliéster  
através da Funcionalização com Poli (álcool  
de vinilo)

Dissertação de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao  
Grau de Mestre em Química Têxtil

Trabalho efectuado sob a orientação da  
Doutora Teresa Maria Figueiredo Passos Ramos Mota  
Miranda



## Declaração

Nome: Cátia Marlene Leite Pinto

Endereço Eletrónico: catiam.lpinto@gmail.com

Telefone: 917826640

Número do Cartão de Cidadão: 13367204 2 ZY4

Título do Projeto de Investigação e Desenvolvimento: Melhoria das Propriedades do Poliéster através da Funcionalização com Poli (álcool de vinilo)

Orientadora: Doutora Teresa Maria Figueiredo Passos Ramos Mota Miranda

Ano de Conclusão: 2019

Designação do Mestrado: Mestrado em Química Têxtil

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO PARCIAL DESTA DISSERTAÇÃO DE Mestrado (indicar, caso tal seja necessário, número 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: Cátia Marlene Leite Pinto



## **Agradecimentos**

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a ajuda preciosa de algumas pessoas, que desde já gostaria de lhes agradecer imenso pelo apoio, ajuda e confiança prestadas durante toda esta fase.

Primeiramente agradeço à minha orientadora, Doutora Teresa Miranda, por toda a disponibilidade, sabedoria, atenção, apoio constante, empenho contínuo e orientação que me prestou ao longo de toda a Dissertação de Mestrado. Agradeço toda a motivação que me deu, todo o apoio na realização de alguns ensaios bem como a sua interpretação, assim como toda a preocupação e ajuda para que nada me faltasse para poder concluir este trabalho. Um MUITO OBRIGADA.

Gostaria de agradecer também ao Doutor Jorge Santos pela disponibilidade e ajuda prestada na realização da parte estatística do trabalho.

Quero também agradecer às técnicas de laboratório Anabela Pereira e Ângela Silva e ao Engenheiro Joaquim Jorge, por toda a ajuda e disponibilidade prestados no manuseio de diferentes aparelhos e reagentes.

Por fim gostaria de agradecer à minha família e ao meu namorado, por todo o apoio, força e motivação durante todo este percurso, não me deixando desistir quando por vezes os dias eram mais complicados.

Um sincero muito obrigada.





## Resumo

Nesta dissertação procurou-se desenvolver um processo de funcionalização química das fibras de poliéster, com o objetivo de melhorar as suas propriedades de hidrofiliidade, efeitos *soil-release* e o desempenho mecânico. A fim de cumprir este propósito procedeu-se à incorporação de um polímero hidrofílico, o poli (álcool de vinilo), PVA, sobre o substrato têxtil, modificando-o de forma a melhorar a sua hidrofiliidade e a remoção de sujidades, durante um procedimento de lavagem doméstico. Para realizar este processo de funcionalização definiram-se duas estratégias.

A primeira consistiu em efetuar uma saponificação nas fibras de poliéster (PET) com uma solução de NaOH a 3M, à temperatura de 55°C durante 30 minutos. Trabalhos realizados anteriormente mostraram serem estas as condições ótimas para realizar este tratamento. Este procedimento teve como principal objetivo o incremento da hidrofiliidade do poliéster, permitindo uma melhor penetração da solução de tratamento, bem como aumentar a reatividade do substrato, através da criação de novos grupos funcionais capazes de permitir uma posterior ligação do PVA ao substrato têxtil. É de salientar que as condições utilizadas na hidrólise alcalina permitem alcançar uma melhoria na primeira etapa do tratamento, com a menor degradação das propriedades mecânicas das fibras.

A segunda estratégia consistiu na modificação do PET através da incorporação do PVA, de massa molecular média 9000 – 10000 e com um grau de hidrólise de 80%, na presença de uma resina DMDHEU (N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxietileno ureia) modificada com um catalisador incorporado, através do processo *pad-dry-cure*.

Neste trabalho estudou-se a influência da concentração do PVA e da resina, na incorporação deste polímero no substrato de PET. As concentrações de PVA estudadas foram de 25, 50 e 70 g/L e da resina foram 40 e 60 g/L. Da análise dos resultados obtidos na segunda etapa concluiu-se que, globalmente, a utilização de uma solução de tratamento contendo 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina, constituem as condições que melhor permitem atingir os objetivos propostos.

Neste estudo foram avaliadas as propriedades de hidrofiliidade, *soil-release*, mecânicas, permeabilidade ao ar e permeabilidade ao vapor de água do PET modificado. Da análise dos resultados concluiu-se que no que concerne à hidrofiliidade através da técnica do ângulo de contacto, o tratamento do PET com o PVA (50 g/L) na presença da resina (40 g/L), tornou a fibra mais hidrófila (33,9°) em



relação à original (95°). Apesar de haver uma melhoria significativa da hidrofiliabilidade do PET tratado com o PVA e resina nas condições referidas, em relação à fibra original, este acabamento possui um grau de eficácia idêntico à saponificação do PET, no que diz respeito a esta propriedade. No entanto, em relação às propriedades *soil-release* verificou-se uma melhoria, passando de grau 2 para grau 4. Contudo, esta amostra de PET tratada possuía uma eficácia idêntica em termos do efeito *soil-release*, ao PET hidrolisado com uma solução de NaOH (3M), à temperatura de 55°C durante 30 minutos (grau 4).

Quanto às propriedades mecânicas conclui-se que para o PET modificado com uma solução de 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina, a resistência à tração aumenta de uma maneira significativa (590,6 N) em relação ao PET sem tratamento (no sentido da trama).

No que se refere à permeabilidade ao ar constatou-se que há uma melhoria desta propriedade, obtendo-se para o PET modificado nas condições indicadas acima, 107,20 L/m<sup>2</sup>/s e para o polímero sem tratamento, 45,35 L/m<sup>2</sup>/s.

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





## Abstract

In this dissertation, a process of chemical functionalization of polyester (PET) fibers was developed with the aim of improving their properties of hydrophilicity, soil-release effects and mechanical performance. To this end, a hydrophilic polymer, the polyvinyl alcohol (PVA), was incorporated onto the textile substrate, so as to improve their hydrophilicity and the ease of removing dirt during a domestic washing procedure. In order to perform this functionalization process, two approaches were defined.

The first strategy consisted in carrying out a PET fibers alkaline hydrolysis with a solution of sodium hydroxide 3M, at 55°C for 30 minutes. Previous work has shown that these are the optimal conditions to perform this treatment. This first step had as main goal, the increase of the hydrophilicity of the PET, in order to allow a better penetration of the treatment solution, as well as, to increase the reactivity of the substrate, through the creation of new functional groups, able to allow the a subsequent connection of PVA to the textile substrate. It should be noted that, the conditions used in the alkaline hydrolysis, improve the first step of the treatment, with lesser degradation of the fibers mechanical properties.

The second strategy consisted in the modification of the PET by the incorporation of the PVA, with an average molecular weight of 9000 – 10000 and with a hydrolysis degree of 80%, in the presence of a modified DMDHEU (N, N'-dimethylol-4,5-dihydroxyethylene urea) resin with a catalyst incorporated, by the pad-dry-cure process.

In this work, the influence of the concentration PVA and the resin was studied in the incorporation process of this polymer in the PET substrate. The concentrations of PVA studied were 25, 50 and 70 g/L and the resin concentrations were 40 and 60 g/L. From the analysis of the results obtained in the second step, it was concluded that, globally, that the use of one solution containing 50 g/L PVA and 40 g/L resin, correspond to the conditions that better allow to accomplish the proposed goals.

In this study, the hydrophilicity, soil-release, mechanical properties, permeability to air and permeability to water vapor of the modified PET were evaluated. From the analysis of the results, it was concluded that the treatment of PET with PVA (50 g/L) in the presence of the resin (40 g/L) made the fiber more hydrophilic (33,9°) from the original (95°). Although there is a significant improvement in the hydrophilicity of the PET treated with the PVA and resin under mentioned conditions, with respect to the original fiber, this finish has a similar degree of efficacy to the saponification of the PET, with respect to



this property. However, in relation to the soil-release properties an improvement was observed, going from grade 2 to grade 4. However, this treated PET sample, has the same soil-release effect in relation to the hydrolysed PET, with NaOH solution (3M), at 55°C during 30 minutes (grade 4).

As regards mechanical properties, it can be concluded that, for PET modified with a solution of 50 g/L PVA and 40 g/L resin, the tensile strength increases significantly (590,6 N) relative to untreated PET (in the weft direction).

As regards air permeability, it can be seen that there is an improvement of this property, obtaining for the PET modified in the conditions indicated above, 107,20 L/m<sup>2</sup>/s and for the untreated polymer, 45,35 L/m<sup>2</sup>/s.

The modified materials were characterized by DSC, FTIR-ATR and SEM-EDS techniques. These techniques allowed to prove that the materials were modified.



## Índice

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Enquadramento teórico</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Justificação do trabalho</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Objetivos</b>	<b>2</b>
<b>1.4. Metodologia</b>	<b>3</b>
1.4.1. Definição dos objetivos	3
1.4.2. Pesquisa bibliográfica	3
1.4.3. Desenvolvimento experimental	3
1.4.4. Conclusões finais e proposta de trabalhos futuros	4
<b>1.5. Estrutura da dissertação</b>	<b>4</b>
<b>2. Estado da arte</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Fibras Têxteis</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Classificação das fibras têxteis</b>	<b>5</b>
<b>2.3. Fibras sintéticas</b>	<b>7</b>
<b>2.4. Poliéster</b>	<b>7</b>
<b>2.5. Poli (álcool de vinilo)</b>	<b>14</b>
2.5.1. Síntese do poli (álcool de vinilo)	16
<b>2.6. Acabamentos</b>	<b>20</b>
2.6.1. Acabamentos funcionais	20
<b>2.7. Resinas</b>	<b>21</b>
2.7.1. Resinas termoplásticas	21
2.7.2. Resinas termoendurecíveis	22
<b>2.8. Acabamento <i>soil-release</i></b>	<b>23</b>
2.8.1. Detergência	24
2.8.2. Redeposição das nódoas	25
2.8.3. Tipos de acabamento <i>soil-release</i>	26
2.8.3.1. Compostos derivados de grupos ácidos	26
2.8.3.2. Compostos derivados do amido e da celulose	26
2.8.3.3. Compostos derivados de grupos etoxilos	27
2.8.3.4. Acabamentos derivados de flúor	28
<b>2.9. Técnicas de caracterização de polímeros</b>	<b>30</b>



<b>3. Desenvolvimento do trabalho experimental .....</b>	<b>33</b>
<b>3.1. Materiais e reagentes .....</b>	<b>34</b>
<b>3.2. Equipamentos utilizados.....</b>	<b>34</b>
<b>3.3. Métodos experimentais .....</b>	<b>36</b>
3.3.1. Caracterização do poliéster .....	36
3.3.1.1. Determinação do número de fios por unidade de comprimento .....	36
3.3.1.2. Debuxo.....	37
3.3.1.3. Determinação da espessura de têxteis e produtos têxteis .....	38
3.3.1.4. Massa por unidade de superfície.....	39
3.3.1.5. Determinação da torção de um fio retirado de um tecido.....	40
3.3.1.6. Determinação da contração dos fios num tecido .....	40
3.3.1.7. Determinação da massa linear de um fio retirado de um tecido.....	41
3.3.1.8. Determinação da força de rasgo pelo método do pêndulo balístico ( <i>Elmendorf</i> ) .....	42
3.3.2. Hidrólise alcalina do poliéster.....	43
3.3.3. Determinação da perda de peso das amostras de poliéster hidrolisadas .....	43
3.3.4. Modificação do poliéster saponificado com poli (álcool de vinilo) e resina Adipret P-LF .....	43
3.3.5. Avaliação da resistência à tração .....	44
3.3.6. Avaliação do ângulo de contacto .....	45
3.3.7. Avaliação da permeabilidade ao vapor de água .....	46
3.3.8. Avaliação da permeabilidade ao ar.....	47
3.3.9. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR).....	49
3.3.10. Aplicação da calorimetria diferencial de varrimento (DSC) .....	50
3.3.11. Avaliação das propriedades <i>soil-release</i> .....	52
<b>4. Análise e discussão dos resultados .....</b>	<b>55</b>
<b>4.1. Caracterização básica do poliéster original.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2. Modificação química das fibras de poliéster hidrolisadas por reticulação com PVA e resina Adipret P-LF .....</b>	<b>57</b>
4.2.1. Avaliação das variações de peso associadas aos tratamentos com PVA e resina .....	58
4.2.2. Avaliação da resistência à tração das amostras de poliéster original, saponificada e tratadas pelo processo <i>pad-dry-cure</i> na presença de PVA e resina .....	62
4.2.3. Avaliação do ângulo de contacto das amostras de poliéster originais e tratadas pelo processo <i>pad-dry-cure</i> na presença de PVA e resina .....	76



4.2.4. Avaliação da permeabilidade ao ar das amostras de poliéster tratadas pelo processo <i>pad-dry-cure</i> na presença de PVA e resina .....	80
4.2.5. Avaliação do índice de permeabilidade ao vapor de água das amostras de poliéster tratadas pelo processo <i>pad-dry-cure</i> na presença de PVA e resina .....	83
4.2.6. Análise das amostras de poliéster tratadas e original por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) .....	87
4.2.7. Análise das amostras de poliéster tratadas e original por DSC .....	89
4.2.8. Análise da morfologia das amostras de poliéster tratadas e original por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM).....	92
4.2.9. Avaliação do efeito <i>soil-release</i> .....	95
<b>5. Conclusões finais e perspetivas futuras .....</b>	<b>99</b>
<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>103</b>



## Índice de Figuras

<b>Figura 1:</b> Classificação das fibras têxteis. ....	6
<b>Figura 2:</b> Fórmula química do poliéster. ....	7
<b>Figura 3:</b> Reação de policondensação entre o ácido teraftálico e o etilenoglicol. ....	9
<b>Figura 4:</b> Processo para obtenção do poliéster. ....	9
<b>Figura 5:</b> Hidrólise das fibras de poliéster numa solução alcalina aquosa. ....	11
<b>Figura 6:</b> Mecanismo da reação de hidrólise do poliéster em meio alcalino. ....	12
<b>Figura 7:</b> Equilíbrio ceto enólico do álcool vinílico. ....	16
<b>Figura 8:</b> Polimerização do acetato de vinilo através da reação de poliadição. ....	17
<b>Figura 9:</b> Reações químicas que ocorrem na síntese do PVA. ....	18
<b>Figura 10:</b> Reação de saponificação do poli (acetato de vinilo). ....	19
<b>Figura 11:</b> Processo <i>soil-release</i> . ....	24
<b>Figura 12:</b> Mecanismo de acabamento <i>soil-release</i> com copolímeros de acrílico. ....	27
<b>Figura 13:</b> Copolímero com blocos hidrofílicos e hidrofóbicos na fibra hidrófoba. ....	28
<b>Figura 14:</b> Mecanismo de ação dupla. ....	29
<b>Figura 15:</b> Desfiamento do tecido (Método A).....	37
<b>Figura 16:</b> Tafetá 11A1. ....	37
<b>Figura 17:</b> Verificação da espessura do artigo em estudo. ....	38
<b>Figura 18:</b> Corta-amostras e provetes circulares cortadas para realização do ensaio. ....	39
<b>Figura 19:</b> Determinação da contração dos fios do tecido através do <i>Crimptester</i> . ....	40
<b>Figura 20:</b> Realização do ensaio ao rasgo pelo método do pêndulo balístico ( <i>Elmendorf</i> ). ....	42
<b>Figura 21:</b> Realização do ensaio da determinação da força máxima e do alongamento (extensão) à força máxima pelo método da tira. ....	45
<b>Figura 22:</b> Ângulo de contacto de uma superfície hidrófila e de uma superfície hidrófoba. ....	45
<b>Figura 23:</b> Realização do ensaio do ângulo de contacto, utilizando o Goniómetro <i>Contact Angle System OCA</i> . ....	46
<b>Figura 24:</b> Ensaio de permeabilidade ao vapor de água. ....	47
<b>Figura 25:</b> Permeabilímetro ao ar. ....	48
<b>Figura 26:</b> Esquema de funcionamento de um FTIR. ....	50
<b>Figura 27:</b> Aparelho de FTIR-ATR utilizado. ....	50



<b>Figura 28:</b> Termograma obtido por DSC a $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de uma amostra. O degrau corresponde à passagem pela $T_g$ , o pico exotérmico à cristalização e o pico endotérmico à fusão. O declive à face ascendente deste pico é a temperatura de fusão. ....	51
<b>Figura 29:</b> DSC 822e da <i>Mettler Toledo</i> , com uma capacidade do forno de 200W, intervalo de temperatura entre $-65$ a $500^{\circ}\text{C}$ , com intercooler e uma velocidade de aquecimento/arrefecimento de 1 a 20K/min.....	52
<b>Figura 30:</b> Realização do ensaio com óleo de milho, peso cilíndrico e papel <i>glassine</i> .....	53
<b>Figura 31:</b> Escala <i>Stain Release Replica</i> para avaliação das amostras em estudo. ....	53
<b>Figura 32:</b> Vista longitudinal obtida ao microscópio (fios de trama).....	56
<b>Figura 33:</b> Vista longitudinal obtida pelo microscópio (fios de teia).....	56
<b>Figura 34:</b> Valores médios da variação de peso das amostras tratadas.....	60
<b>Figura 35:</b> Boxplot dos valores médios da variação de peso. ....	60
<b>Figura 36:</b> Comparação das diferenças das médias da variação de peso.....	61
<b>Figura 37:</b> Valores médios da resistência à tração no sentido da teia. ....	64
<b>Figura 38:</b> Boxplot dos valores médios da resistência à tração no sentido da teia. ....	64
<b>Figura 39:</b> Comparação das médias da variação da resistência à tração no sentido da teia. ....	65
<b>Figura 40:</b> Valor médio do alongamento no sentido da teia. ....	67
<b>Figura 41:</b> Bloxpot dos valores médios do alongamento no sentido da teia. ....	67
<b>Figura 42:</b> Comparação das médias da variação do alongamento no sentido da teia. ....	68
<b>Figura 43:</b> Valor médio da resistência à tração no sentido da trama. ....	70
<b>Figura 44:</b> Boxplot dos valores médios da resistência à tração no sentido da trama.....	70
<b>Figura 45:</b> Comparação das médias da variação da resistência à tração no sentido da trama.....	71
<b>Figura 46:</b> Valor médio do alongamento no sentido da trama. ....	73
<b>Figura 47:</b> Boxplot dos valores médios do alongamento no sentido da trama.....	73
<b>Figura 48:</b> Comparação das médias da variação do alongamento no sentido da trama. ....	74
<b>Figura 49:</b> Ângulos de contacto ( $\theta$ ) de uma gota de água sobre uma superfície de poliéster não tratado (a); amostra de poliéster tratado com NaOH a 3M (b); amostra de poliéster tratado por um processo <i>pad-dry-cure</i> , na presença do PVA de massa molecular média 9000-10000, 80% hidrolisado (50 g/L), e resina de concentração 40 g/L (c). ....	76
<b>Figura 50:</b> Valor médio do ângulo de contacto. ....	78
<b>Figura 51:</b> Boxplot dos valores médios do ângulo de contacto. ....	78



<b>Figura 52:</b> Comparação das médias de variação do ângulo de contacto. ....	79
<b>Figura 53:</b> Valores médios da permeabilidade ao ar. ....	81
<b>Figura 54:</b> Boxplot dos valores médios da permeabilidade ao ar. ....	81
<b>Figura 55:</b> Comparação das médias de variação da permeabilidade ao ar. ....	82
<b>Figura 56:</b> Valores médios do índice de permeabilidade ao vapor de água. ....	85
<b>Figura 57:</b> Boxplot dos valores médios do índice de permeabilidade ao vapor de água. ....	85
<b>Figura 58:</b> Comparação das médias de variação do índice de permeabilidade ao vapor de água. ....	86
<b>Figura 59:</b> Espetro de FTIR-ATR do poliéster sem tratamento. ....	87
<b>Figura 60:</b> Espetro de FTIR-ATR do poliéster saponificado com NaOH (3M), a 55°C, durante 30 minutos. ....	88
<b>Figura 61:</b> Espetro de FTIR-ATR do Poliéster saponificado e tratado por um processo <i>pad-dry-cure</i> , na presença do PVA de massa molecular média 9000-1000, 80% hidrolisado (50 g/L), e resina de concentração 40 g/L. ....	89
<b>Figura 62:</b> Espetro de FTIR-ATR do Poliéster saponificado e tratado por um processo <i>pad-dry-cure</i> , na presença do PVA de massa molecular média 9000-1000, 80% hidrolisado (50 g/L), e resina de concentração 60 g/L. ....	89
<b>Figura 63:</b> Termograma de DSC obtido para o poliéster sem tratamento. ....	90
<b>Figura 64:</b> Termograma de DSC obtido para o poliéster saponificado e tratado na presença do PVA de massa molecular média de 9000 – 10000, com um grau de hidrólise de 80%, (50 g/L) e resina (40 g/L). ....	90
<b>Figura 65:</b> Termograma de DSC obtido para o poliéster saponificado e tratado na presença do PVA de massa molecular média de 9000 – 10000, com um grau de hidrólise de 80%, (50 g/L) e resina (60 g/L). ....	91
<b>Figura 66:</b> Termograma de DSC obtido para o poliéster saponificado e tratado na presença do PVA de apasta molecular média de 9000 – 10000, com um grau de hidrólise de 80%, (70 g/L) e resina (60 g/L). ....	91
<b>Figura 67:</b> Imagens SEM: a) poliéster não tratado; b) poliéster hidrolisado com NaOH 3M; c) poliéster saponificado e tratado com resina (60 g/L); d) poliéster saponificado e modificado com PVA (50 g/L) e resina modificada (40 g/L); e) poliéster saponificado e modificado com PVA (50 g/L) e resina modificada (60 g/L). ....	94





<b>Figura 68:</b> Imagens SEM e EDS: poliéster saponificado e tratado com PVA (50 g/L) e com resina (60 g/L), com uma ampliação de 10000x. ....	95
<b>Figura 69:</b> Provetes usados na avaliação das propriedades <i>soil-release</i> . ....	96



## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1:</b> Classificação do PVA segundo o grau de hidrólise. ....	14
<b>Tabela 2:</b> Classificação dos principais graus de PVA produzidos. ....	15
<b>Tabela 3:</b> Classificação dos tipos de PVA's de acordo com a viscosidade (Moreland, 1980).....	16
<b>Tabela 4:</b> Caracterização básica do poliéster original. ....	57
<b>Tabela 5:</b> Resultados da variação de peso das amostras de poliéster tratadas.....	59
<b>Tabela 6:</b> Resultados da força à rotura obtidos nos ensaios de resistência à tração no sentido da teia, dos tecidos de poliéster original e tratados. ....	63
<b>Tabela 7:</b> Resultados obtidos no ensaio da determinação do alongamento no sentido da teia nas amostras de poliéster original e tratados.....	66
<b>Tabela 8:</b> Resultados da força à rotura obtidos nos ensaios de resistência à tração no sentido da trama, dos tecidos de poliéster original e tratados. ....	69
<b>Tabela 9:</b> Resultados obtidos no ensaio da determinação do alongamento no sentido da trama nas amostras de poliéster original e tratados.....	72
<b>Tabela 10:</b> Valores médios dos ângulos de contacto do poliéster original, e tratados.....	77
<b>Tabela 11:</b> Valores médios da permeabilidade ao ar ( $L/m^2/s$ ), do poliéster original e tratados. ....	80
<b>Tabela 12:</b> Valores médios do índice de permeabilidade ao vapor de água. ....	84
<b>Tabela 13:</b> Estudo das entalpias de fusão ( $\Delta H$ ) e temperaturas de fusão ( $T_f$ ) obtidas por DSC, para as amostras: PES não tratado e tratadas com PVA (50 g/L e 70 g/L) na presença de resina com as concentrações de 40 g/L e 60 g/L. ....	92
<b>Tabela 14:</b> Avaliação do grau de <i>soil-release</i> . ....	96



## **Siglas e Abreviaturas**

PET: Poliéster

PVA: Poli (álcool de vinilo)

PEG: Poli (etileno glicol)

DMDHEU: N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxi-etileno ureia

DSC: Calorimetria diferencial de varrimento

$\Delta H_f$ : Entalpia de fusão

$T_f$ : Temperatura de fusão

$T_g$ : Temperatura de transição vítrea

FTIR: Infravermelho com transformadas de Fourier

ATR: Refletância total atenuada

SEM: Microscopia eletrónica de varrimento





## 1. Introdução

### 1.1. Enquadramento teórico

O tema da dissertação visou melhorar as propriedades do PET através da funcionalização com polímeros hidrofílicos, nomeadamente o PVA.

A motivação da escolha deste tema deveu-se ao facto das fibras sintéticas serem cada vez mais utilizadas na indústria têxtil, nomeadamente o PET, e também porque muitos investigadores têm realizado muitos estudos científicos com o objetivo de melhorar as propriedades químicas e físicas destes polímeros (Elganar, et al., 2014; Fan, 2009).

As fibras sintéticas são obtidas por extrusão e possuem várias vantagens, no que concerne às suas propriedades tais como, apresentarem elevada resistência, rigidez, elasticidade e em termos económicos, estes materiais fibrosos têm um custo relativamente baixo. Por outro lado, as fibras sintéticas, nomeadamente o PET, apresentam várias desvantagens, no que dizem respeito, à acumulação de cargas eletrostáticas, ao serem hidrófobas e conseqüentemente apresentarem fracas propriedades de *soil-release*, a dificuldade no seu tingimento, entre outras, onde é importante destacar que as peças concebidas a partir deste tipo de fibras são desconfortáveis. Com o objetivo de aumentar a hidrofiliidade e melhorar outras propriedades destes materiais fibrosos, vários investigadores, utilizaram diversos métodos de funcionalização química e física (Elganar, et al., 2014; Fan, 2009).

O acabamento *easy-care* aplicado em substratos têxteis, como fibras de algodão e sintéticas, começou a ser aceite pelos consumidores na década de 60. Contudo, verificaram que a limpeza dos substratos têxteis que continham este tipo de acabamentos exibia maiores dificuldades. Com o objetivo de resolver estes problemas, vários investigadores têm vindo a desenvolver novos acabamentos, sendo um deles a aplicação do acabamento *soil-release* diretamente sobre as fibras. Os tecidos com o acabamento referido revelavam uma elevada eficácia na remoção de sujidade (Schindler, et al., 2004). A redeposição da sujidade durante a lavagem é outra característica que pode afetar as fibras têxteis. As fibras de poliéster possuem baixa repelência à sujidade e uma elevada dificuldade na sua remoção. Os materiais têxteis submetidos a acabamentos *soil-release*



revelam uma maior proteção contra a redeposição das sujidades durante a lavagem (Schindler, et al., 2004).

## 1.2. Justificação do trabalho

A indústria têxtil tem a necessidade de inovar face às exigências dos consumidores. As fibras sintéticas estão cada vez mais na moda, em parte devido às suas propriedades *easy-care* que ajudam o consumidor na sua gestão de tempo, assim como o seu baixo custo.

Com este trabalho pretendeu-se melhorar as propriedades do PET, tais como, a hidrofiliidade, as propriedades *soil-release*, mantendo ou aumentando a eficácia da maioria das suas características, tais como, o toque e as suas propriedades mecânicas.

## 1.3. Objetivos

Com a realização deste trabalho pretendeu-se desenvolver um novo processo de funcionalização do PET, recorrendo a um polímero hidrofílico (PVA), com o objetivo de conferir ao substrato têxtil uma melhoria da hidrofiliidade, efeitos *soil-release*, permitindo aumentar de forma substancial e duradoura a facilidade de limpeza das fibras do polímero, nomeadamente a remoção das sujidades oleosas.

Com a implementação destes tratamentos contribuiu-se para um maior conforto das peças de vestuário que possam ser produzidas a partir destes materiais modificados, tendo em conta que foi necessário estudar outras propriedades, tais como, a permeabilidade ao ar, a permeabilidade ao vapor de água e as suas propriedades mecânicas, que foram fundamentais para garantir a qualidade das peças de vestuário.

Realizou-se a caracterização do substrato têxtil modificado através das técnicas de FTIR-ATR, ângulo de contacto, DSC e SEM.



## **1.4. Metodologia**

Para a realização deste trabalho recorreu-se à metodologia evidenciada a seguir.

### **1.4.1. Definição dos objetivos**

Na primeira fase definiram-se claramente os objetivos pertinentes para a elaboração desta dissertação de mestrado. Esta fase foi bastante importante, uma vez que ao defini-la de início, permitiu que a investigação não se dispersasse por assuntos menos interessantes ao tema em questão.

### **1.4.2. Pesquisa bibliográfica**

A segunda fase deste trabalho englobou o levantamento bibliográfico sobre o PET e o PVA, tendo em conta a sua síntese, estrutura química e morfológica, assim como as suas propriedades físicas e químicas. Fez-se um levantamento bibliográfico da informação científica acerca dos acabamentos químicos e físicos, *soil-release*, incluindo o seu mecanismo, recolhendo-se também informação sobre as resinas.

### **1.4.3. Desenvolvimento experimental**

Tendo como base a pesquisa bibliográfica realizada no ponto anterior, nesta fase foi necessário pensar nas especificações do tecido, no processo de modificação do substrato têxtil, na realização de um plano de testes laboratoriais, tais como, a avaliação do peso/m<sup>2</sup>, as propriedades mecânicas, a permeabilidade ao ar, a permeabilidade ao vapor de água, a determinação do ângulo de contacto, as propriedades *soil-release* e a caracterização dos materiais modificados e sem tratamento, por FTIR-ATR, DSC e SEM-EDS.



#### **1.4.4. Conclusões finais e proposta de trabalhos futuros**

Nesta fase do trabalho foram apresentadas as conclusões mais importantes retiradas de todo o trabalho realizado, sendo que nesta fase o trabalho foi apresentado de uma forma crítica e apreciativa.

Nesta etapa do trabalho, por meio da análise dos resultados, concluiu-se que a condição mais eficaz para a aplicação do tratamento efetuado foi 50 g/L de PVA e 40 g/L de Adipret P-LF (resina).

Nesta fase também foram abordadas sugestões de melhoria a realizar em trabalhos futuros.

#### **1.5. Estrutura da dissertação**

A presente dissertação é constituída por cinco capítulos: Introdução, Estado da Arte, Desenvolvimento do Trabalho Prático, Análise e Discussão dos Resultados e Conclusões Finais e Perspetivas Futuras.

No Capítulo 1 é feita uma breve apresentação introdutória do trabalho contendo a introdução, o enquadramento teórico, a justificação do trabalho, os objetivos, a metodologia adotada bem como a estrutura da dissertação.

No Capítulo 2, denominado Estado da Arte, são abordados todos os conceitos teóricos relacionados com este trabalho, desde as fibras têxteis, destacando-se o poliéster, o poli (álcool de vinilo), as resinas têxteis e alguma informação sobre o acabamento *soil-release*.

No Capítulo 3 encontram-se descritos todos os procedimentos experimentais utilizados bem como todos os testes de controlo de qualidade realizados.

No Capítulo 4 estão apresentados todos os resultados obtidos, bem como a sua análise e discussão.

No Capítulo 5 apresentam-se as conclusões finais bem como as perspetivas futuras do trabalho desenvolvido.





## **2. Estado da arte**

Face ao aumento contínuo da utilização de fibras sintéticas nos últimos anos, a comunidade científica tem desenvolvido vários processos de modificação física e química, com o intuito de melhorar as propriedades químicas e físicas das fibras sintéticas e tentar reproduzir as características benéficas das fibras naturais (Elnagar, et al., 2014).

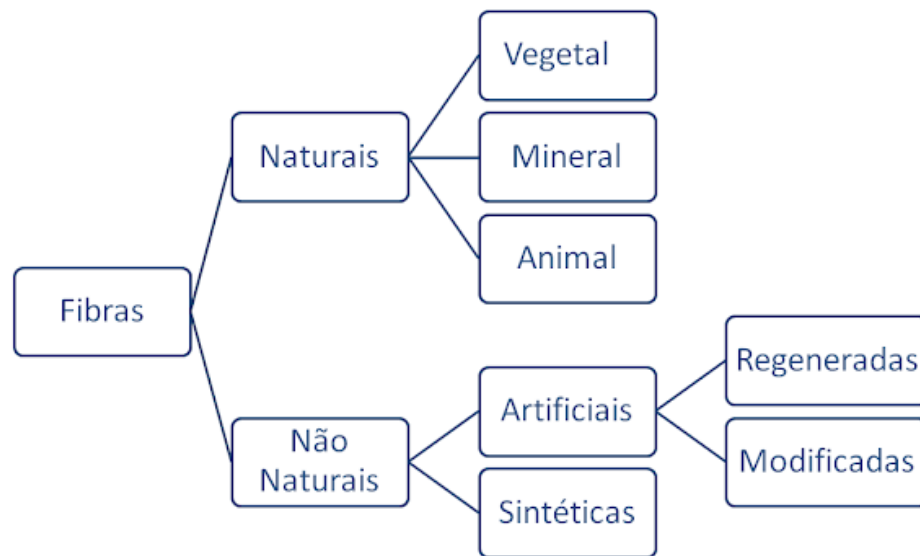
### **2.1. Fibras Têxteis**

Uma fibra têxtil é caracterizada pela sua finura, flexibilidade e grande comprimento relativamente à dimensão transversal máxima (diâmetro), que a torna apta para aplicações têxteis.

As fibras têxteis têm de ser suficientemente fortes para manter a sua forma, flexíveis o suficiente para serem moldadas e duráveis o suficiente para resistirem o mesmo tempo que o substrato têxtil. As fibras têxteis têm que apresentar no mínimo 5 milímetros de comprimento para poderem ser fiadas em conjunto.

### **2.2. Classificação das fibras têxteis**

Segundo a sua proveniência, as fibras têxteis são classificadas em dois grandes grupos: fibras naturais e fibras não naturais, tal como pode ser verificado na figura 1.



**Figura 1:** Classificação das fibras têxteis.

As fibras naturais são produzidas pela natureza sob uma forma que as torna aptas diretamente para o processamento têxtil. Estas podem ser de origem vegetal, origem animal e origem mineral. As fibras de origem vegetal provêm do caule (linho, cânhamo, juta); folha (sisal, ananás); semente (algodão, kapok) e fruto (coco). As fibras de origem animal provêm de fibras de pêlo (lã, vicunha, coelho angorá) e de secreção glandular (seda). As fibras de origem mineral são fibras provenientes de rochas com estrutura fibrosa e constituídas por silicatos (exemplo: amianto – silicato natural fibroso).

As fibras não naturais são produzidas pelo Homem a partir de um polímero natural ou sintético. Estas podem ser classificadas como artificiais, sintéticas e inorgânicas. As fibras artificiais são obtidas a partir de um polímero natural (celulose, látex, albumina, proteínas) dissolvido num solvente adequado ou fundido, dando origem a fibras como a viscose e o modal (celulose); o acetato e o *lyocell* (celulose modificada); a caseína (albumina animal); o milho e o alginato (albumina vegetal) e outros (borracha natural, quitosano). As fibras sintéticas podem ser consideradas orgânicas e inorgânicas. As orgânicas são fibras obtidas a partir de um polímero de síntese química, por reação de poliadição ou de policondensação, e proveniente de derivados do petróleo e as inorgânicas são fibras obtidas por processamento de materiais inorgânicos (minerais, metais). Das fibras sintéticas fazem parte as poliamidas (poliamida 6, poliamida 6.6, poliamida 11, aramida); os poliésteres; as polivinílicas (poli (álcool de vinilo)); clorofibras (poli (cloreto de vinilo)), o poliácilonitrilo (acrílicas, modacrílicas); as poliolefinas (polietileno, polipropileno); e o



poliuretano (elastano). Das fibras inorgânicas fazem parte o vidro, o carbono, a cerâmica e a metálica.

### 2.3. Fibras sintéticas

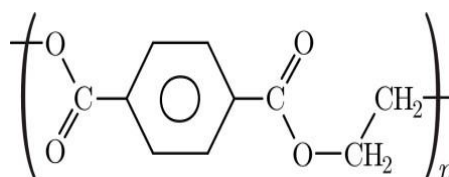
O fabrico das fibras sintéticas orgânicas baseia-se em polímeros sintetizados pelo Homem. Estes polímeros obtêm-se a partir de produtos provenientes do carvão ou do petróleo. Em geral, os polímeros são obtidos sob a forma de granulados e provêm de uma das seguintes reações de polimerização: a poliadição (o polímero é formado a partir do monómero, sem a eliminação das moléculas mais pequenas) e a policondensação (o polímero resulta da reação entre duas moléculas, geralmente com libertação de uma molécula simples (que pode ser H<sub>2</sub>O, HCl ou NH<sub>3</sub>)). O poliacrilonitrilo, o poli (cloreto de vinilo), o polietileno e o polipropileno são exemplos de polímeros obtidos a partir de reações de poliadição. Os poliésteres e as poliamidas são exemplos de polímeros obtidos a partir de reações de policondensação.

O grau de polimerização influencia as propriedades do polímero, tal como a dureza, a elasticidade e a flexibilidade.

### 2.4. Poliéster

Segundo a Diretiva 66/74/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 1996, o PET é descrito como uma fibra formada por macromoléculas lineares que apresentam na cadeia pelo menos 85% em massa de um éster, de um diol e de um ácido teraftálico (Cook, 1984).

A sua fórmula química pode ser observada na figura 2.



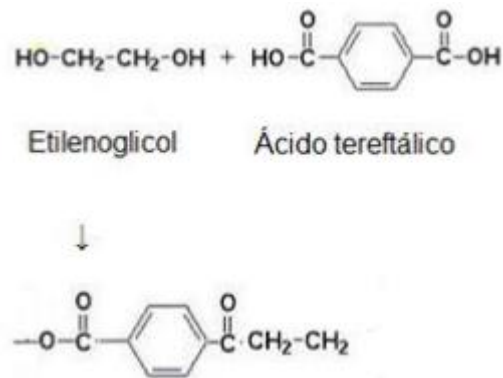
**Figura 2:** Fórmula química do poliéster.



É uma fibra têxtil com elevada importância comercial. O PET é uma fibra muito flexível, resistente ao enrugamento, possui uma elevada estabilidade dimensional e é resistente ao ataque ambiental. Apresenta uma boa resistência aos ácidos inorgânicos em concentrações diluídas e a ação destes na fibra depende da concentração, temperatura e tempo de atuação. Possui uma boa resistência às bases, sobretudo às que são utilizadas na lavagem. As bases fortes atacam a superfície da fibra e as bases fracas penetram no interior da fibra, modificando as suas propriedades físicas. Apresenta uma boa resistência à luz, é fácil de tratar e seca rapidamente. Tem fraco poder isolante, derrete e encolhe com o calor, formando gotas que aderem à superfície em contacto. Apresenta uma elevada estabilidade e elasticidade de forma e dimensão, é resistente à rutura e desgaste, possui uma condutividade térmica moderada e apresenta propriedades anti ruga (Needles, 1986; Araújo, M., et al., 1987; Carvalho, 2004). Porém, como todas as fibras, possui desvantagens, nomeadamente a sua hidrofobicidade variando a sua capacidade de retenção da água entre 2 – 5%. Por natureza, as fibras de PET são das mais hidrofóbicas sendo que a sua recuperação de humidade é menor que 0,5% conforme as condições de humidade relativas normais (65%), resultando assim num mau desempenho em relação à gestão da humidade, propriedades anti-estáticas e na capacidade de limpeza de manchas hidrofóbicas (Wang, et al., 2009).

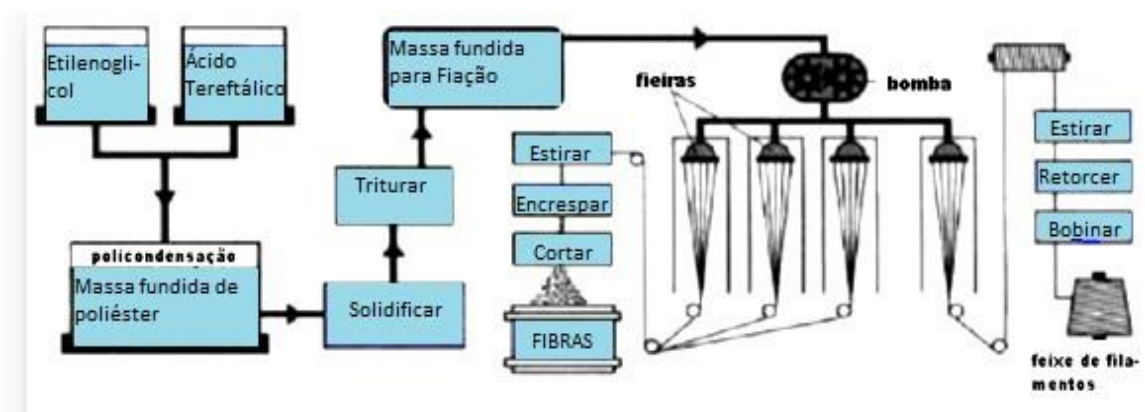
O PET é utilizado em várias aplicações têxteis, nomeadamente no vestuário, têxteis-lar e em aplicações industriais. Estas fibras são muitas vezes utilizadas em mistura com outras fibras, principalmente com o algodão, no que diz respeito ao vestuário (Vasconcelos, 2005).

O PET é sintetizado através da reação de policondensação entre dois monómeros com grupos funcionais diferentes, um diácido (ácido teraftálico) e um diálcool (etilenoglicol), à temperatura de 280°C, originando o poli (etileno teraftalato). O álcool metílico produzido é destilado e o éster diglicólico é pré-condensado no decurso desta operação. A estrutura química do poliéster produzido à base de etilenoglicol e ácido teraftálico está apresentada na figura 3 (Carneiro, 2003).



**Figura 3:** Reação de policondensação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol.

De seguida, o polímero é extrudido por fusão a uma temperatura de 260°C. Após a extrusão, os filamentos sofrem um estiramento para encaminhar as macromoléculas segundo o eixo da fibra, como pode ser verificado na figura 4.



**Figura 4:** Processo para obtenção do poliéster.

A cristalinidade do poliéster obtém-se através deste processo de estiragem, onde as cadeias moleculares do poliéster ficam muito rígidas devido à presença dos grupos ésteres do poli (etileno tereftalato). Este processo de estiragem pode ser aplicado em diversos momentos como:

- ✓ Numa etapa posterior à fiação, conhecida como estiragem pós-fiação;
- ✓ Durante o processo de fiação, conhecida como estiragem sequencial. Neste caso pode ser:
  - Parcialmente aplicada durante o processo de fiação, sendo finalizada durante o processo de texturização (POY – *Partial Oriented Yarn*);



- Aplicada quase na totalidade durante o processo de fiação (HOY – *High-molecular Oriented Yarn*);

- Aplicada totalmente durante o processo de fiação (FOY – *Fully Oriented Yarn*).

Os anéis aromáticos do poliéster tendem a unir-se de uma forma orientada e ordenada, originando-se assim cristais de elevada resistência (Carneiro, 2003).

Normalmente, as fibras de PET são suaves e de forma cilíndrica alongada com secções transversais redondas (Needles, 1986).

A cristalinidade de um polímero nunca é completa e a sua densidade varia com o estado de perfeição dos cristais. As cadeias moleculares estão inclinadas superficialmente em relação ao eixo da fibra. Os segmentos alifáticos ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) adotam uma configuração 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.

Nas fibras de PET, as forças de atração entre os átomos e as moléculas vizinhas, designam-se por forças de *Van der Waals*. Estas forças de atração não são muito fortes, e por isso conclui-se que o elevado ponto de fusão da fibra não é devido a estas forças de atração entre as moléculas, mas sim devido à rigidez do anel aromático e às ligações éster.

As fibras de PET convencionais, 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) (Vasconcelos, 2005).

O PET apresenta uma elevada recuperação à deformação por flexão devido à sua rigidez intrínseca. Este facto resulta da elevada resistência à formação de rugas nos artigos de PET (Vasconcelos, 2005).

O PET é difícil de tingir devido ao seu carácter hidrofóbico, elevada cristalinidade e orientação relativamente elevada das regiões desordenadas, por isso é que o tingimento é feito a altas temperaturas (120 – 130°C) ou a 100°C na presença de *carriers* (Vasconcelos, 2005).

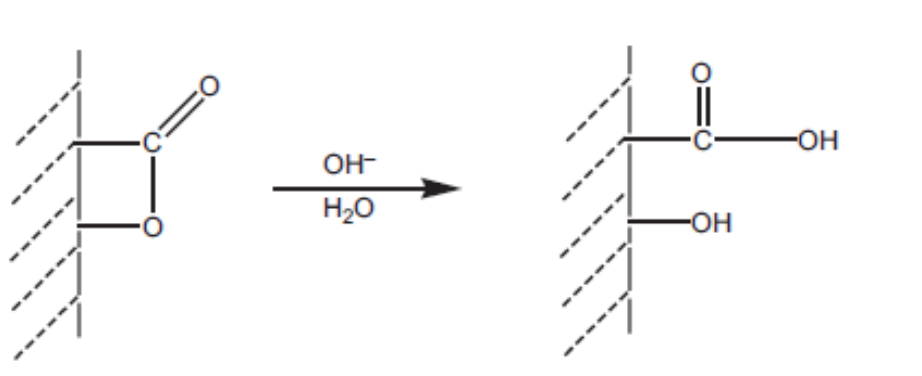


Todas as fibras têxteis possuem impurezas naturais ou adicionadas. No caso do PET são adicionados muitos aditivos, em especial agentes lubrificantes, que durante o seu processamento podem estar presentes na superfície da fibra. Estas impurezas tornam a sua superfície bastante hidrofóbica complicando as operações de tingimento e acabamento. Logo, estas impurezas devem ser extraídas nas fases de preparação ou de pré-tratamento (Wang, et al., 2009).

Estudos anteriores mostraram que para aumentar a hidrofiliidade do PET existem várias estratégias para modificar a estrutura química deste, tais como: acabamento químico utilizando por exemplo resinas; por enxerto, tratamento físico superficial através do plasma; e/ou por tratamento bioquímico com enzimas (Takke, et al., 2011; Butola, 2008).

Um dos tratamentos físicos efetuados com frequência no PET corresponde à utilização de soluções alcalinas, com a finalidade de remover as impurezas da superfície do tecido de forma eficaz. Os reagentes alcalinos mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e os fosfatos, muitas vezes em simultâneo com surfactantes e agentes sequestrantes, e às vezes com agentes oxidantes ou redutores. As soluções alcalinas promovem o inchamento das impurezas podendo mesmo hidrolisá-las, de modo a que estas possam ser facilmente removidas por lavagem (Wang, et al., 2009).

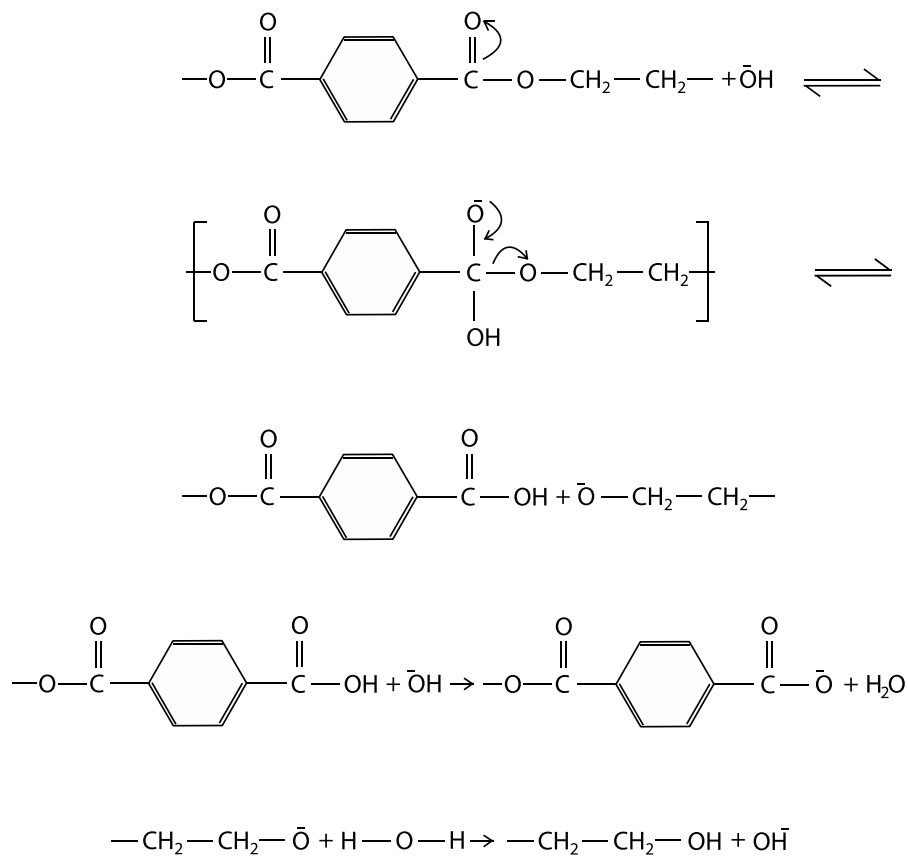
Nas condições adequadas, os grupos éster hidrofóbicos do PET podem ser hidrolisados para formar grupos hidrofílicos, principalmente grupos carboxílicos e hidroxilos. A hidrólise de alguns grupos éster da sua superfície é uma das formas para aumentar a hidrofiliidade do PET, como demonstra a figura 5 (Wang, et al., 2009).



**Figura 5:** Hidrólise das fibras de poliéster numa solução alcalina aquosa.



A figura 6 ilustra detalhadamente o mecanismo da reação de hidrólise alcalina do PET. A reação química do NaOH com o PET é iniciada pelo ataque nucleófilo dos íons hidróxidos sobre os carbonos dos grupos carbonilo deficientes de elétrons conduzindo à quebra das ligações éster ao longo das cadeias produzindo grupos carboxilo e hidroxilo na superfície da fibra. Na presença de uma base, a reação continua em virtude do ácido libertado ser imediatamente convertido num anião carboxilato (Wang, et al., 2009).



**Figura 6:** Mecanismo da reação de hidrólise do poliéster em meio alcalino.

A lavagem doméstica acontece sobretudo em soluções aquosas alcalinas, estando por isso, os tecidos de poliéster submetidos à hidrólise reduzida da superfície, o que torna a superfície da fibra mais hidrófila e menos propensa para a retenção e redeposição de manchas de óleo e gordura. O impacto das soluções de lavagem doméstica é observado após vários ciclos de lavagem, uma vez que as condições em que se efetua são menos agressivas em comparação com as condições utilizadas na indústria (Wang, et al., 2009).





Polímeros hidrofílicos, tais como o poli (etileno glicol), PEG, ou o PVA, podem ser usados para aumentar a hidrofiliidade de fibras sintéticas como é o caso do PET.

O PEG pode ser usado na modificação química do PET, em virtude das suas propriedades excepcionais, tais como a hidrofiliidade, a flexibilidade e não ser tóxico (Takke, et al., 2011). Este polímero hidrófilo tem sido usado para melhorar as propriedades *soil-release* das fibras de PET, na forma de um copolímero com blocos de poli (etileno teraftalato) e poli (oxietileno teraftalato) que fornecem uma estrutura hidrofílica e regiões hidrofóbicas que possuem uma forte atração para a superfície do PET (Butola, 2008).

O PVA também é um polímero com excelentes propriedades. É um polímero hidrófilo, flexível, solúvel em água, resistente a óleos, gorduras e solventes e possui uma boa resistência à tração. No entanto, estas propriedades dependem da humidade, ou seja, quanto maior for a humidade maior será a quantidade de água absorvida. A água, que atua como plastificante, diminuirá a resistência à tração mas aumentará a força de alongamento e rasgo.

A adsorção de PVA em tecido de PET foi realizada para modificar as propriedades da superfície do polímero de base, para torná-lo hidrofílico e para melhorar as suas características de conforto. O PVA tem sido usado em indústrias têxteis, uma vez que é um polímero biodegradável. Natarajan e os seus colaboradores modificaram a superfície do PET com o PVA, em meio alcalino com o objetivo de aumentar a sua hidrofiliidade (Natarajan, et al., 2012). A vantagem deste método de modificação da superfície do PET prende-se com o facto de não envolver solventes orgânicos perigosos.

Com o desenvolvimento deste trabalho pretende-se melhorar as propriedades *soil-release* do PET por meio de acabamento ou através da funcionalização com polímeros hidrofílicos, na presença de resinas.



## 2.5. Poli (álcool de vinilo)

O PVA é um polímero sintético hidrossolúvel. A sua fórmula química é  $(C_2H_4O)_n$ . O seu ponto de fusão acontece a  $200^{\circ}C$ , tem uma densidade de  $1,19 \text{ g/cm}^3$ , o seu ponto de ebulição dá-se a uma temperatura de  $228^{\circ}C$ , é solúvel em água e é biodegradável.

O PVA é um polímero que possui uma grande aplicabilidade nos mais variados domínios, como nas indústrias de papel, de revestimentos, químicas, bioquímicas, biomédicas, biossensores e têxteis (Finch, 1992; Wu, 1992; Wu, 1997). A sua versatilidade deve-se essencialmente à sua fácil preparação e a propriedades como: solubilidade, elevada resistência química, biocompatibilidade, propriedades físicas, flexibilidade, adesão e porque é completamente biodegradável (Park, et al., 2001). Estas propriedades estão diretamente relacionadas com os diferentes graus de hidrólise e massas moleculares que o polímero pode apresentar.

De acordo com o grau de hidrólise e o peso molecular (viscosidade) existem vários tipos de PVA's. Estas características químicas têm um papel fundamental porque vão influenciar as propriedades do polímero (como a solubilidade, a cristalinidade, a resistência mecânica, a flexibilidade e a adesão), que conseqüentemente afetarão as suas aplicações. A tabela 1 indica como pode ser classificado o PVA segundo o grau de hidrólise (Schutz, 1980; Vassalo, 1987; Moreland, 1980).

**Tabela 1:** Classificação do PVA segundo o grau de hidrólise.

Graus de hidrólise do PVA	
Tipo	Hidrólise (%)
Super hidrolisado	> 99,7
Completamente hidrolisado	98,0 - 98,8
Intermediamente hidrolisado	95,5 - 96,5
Parcialmente hidrolisado	87,0 - 89,0

A tabela 2 indica a classificação dos principais graus de PVA produzidos (Finch, 1992).

**Tabela 2:** Classificação dos principais graus de PVA produzidos.

Graus de PVA produzidos	
Tipo	Grau de Hidrólise (%)
Completamente hidrolisado	97,5 – 99,5
Parcialmente hidrolisado	87,0 - 89,0
Intermediamente hidrolisado	88,0 – 98,0

O grupo parcialmente hidrolisado também inclui subgrupos com 80% de hidrólise.

Com efeito, nos PVA's completamente hidrolisados, os grupos hidroxilo de uma molécula podem ligar-se facilmente a grupos hidroxilo de outra molécula formando ligações de hidrogénio intramoleculares e conferindo uma elevada cristalinidade ao polímero. A presença do elevado número das ligações de hidrogénio diminuem a solubilidade deste tipo de PVA's. Os PVA's parcialmente hidrolisados contêm um maior número de grupos acetatos residuais, que sendo essencialmente hidrofóbicos e volumosos, vão induzir à formação de um menor número de ligações de hidrogénio intra e intermoleculares (Lindeman, 1989; Finch, 1992).

A presença de uma quantidade adequada destes grupos acetatos residuais aumenta a solubilidade em água. Com efeito, os PVA's parcialmente hidrolisados dissolvem-se mais rapidamente em água do que os completamente hidrolisados, qualquer que seja a temperatura utilizada (Lindeman, 1989; Moreland, 1980). A presença de 2 – 3 mol % de grupos acetatos residuais causa uma alteração significativa na solubilidade a 40 – 60°C: o PVA completamente hidrolisado é apenas ligeiramente solúvel mas o PVA aproximadamente 97% hidrolisado é quase completamente solúvel. Para dissolver o PVA completamente hidrolisado é necessário uma temperatura de 80°C. A 20°C, o PVA com um grau de hidrólise a rondar os 88%, é praticamente solúvel mas com o aumento do grau de hidrólise a solubilidade decresce acentuadamente.

No que se refere às massas moleculares [baseadas na viscosidade em centipoise (cP) de uma solução aquosa a 4% de PVA a 20°C] são consideradas essencialmente três gamas de viscosidade, tal como se evidencia na tabela 3.

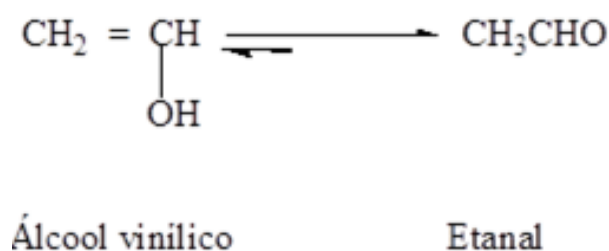
**Tabela 3:** Classificação dos tipos de PVA's de acordo com a viscosidade (Moreland, 1980).

Viscosidade	Massa Molecular Média Viscosimétrica (g.mol <sup>-1</sup> )	Viscosidade da Solução a 4% a 20°C (cP)
Baixa	22000 – 31000	4 – 7
Média	77000 – 79000	21 – 32
Elevada	106000 - 110000	40 – 65

Esta classificação foi ligeiramente alterada, considerando-se que o grupo referente à viscosidade elevada é de 40 – 50 cP e possui um subgrupo de PVA's com uma viscosidade de cerca de 60 cP (Finch, 1992).

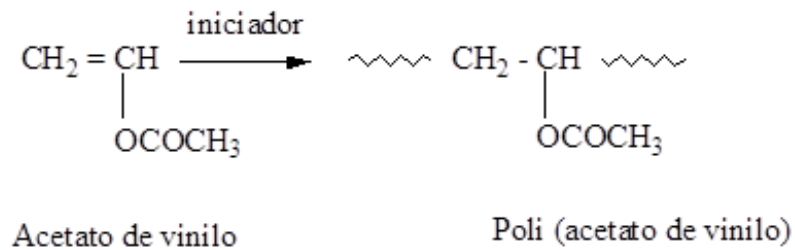
### 2.5.1. Síntese do poli (álcool de vinilo)

A síntese do PVA é realizada através da polimerização do acetato de vinilo seguida de uma transesterificação, hidrólise ou aminólise (Vassalo, 1987; Moreland, 1980; Finch, 1992). Até ao momento, o PVA produzido industrialmente nunca foi obtido por polimerização do álcool de vinilo, dado que este monómero não pode ser isolado, pois existe sob a forma de etanal, de acordo com o equilíbrio ceto enólico ilustrado na figura 7 e que se encontra fortemente deslocado no sentido do etanal.

**Figura 7:** Equilíbrio ceto enólico do álcool vinílico.

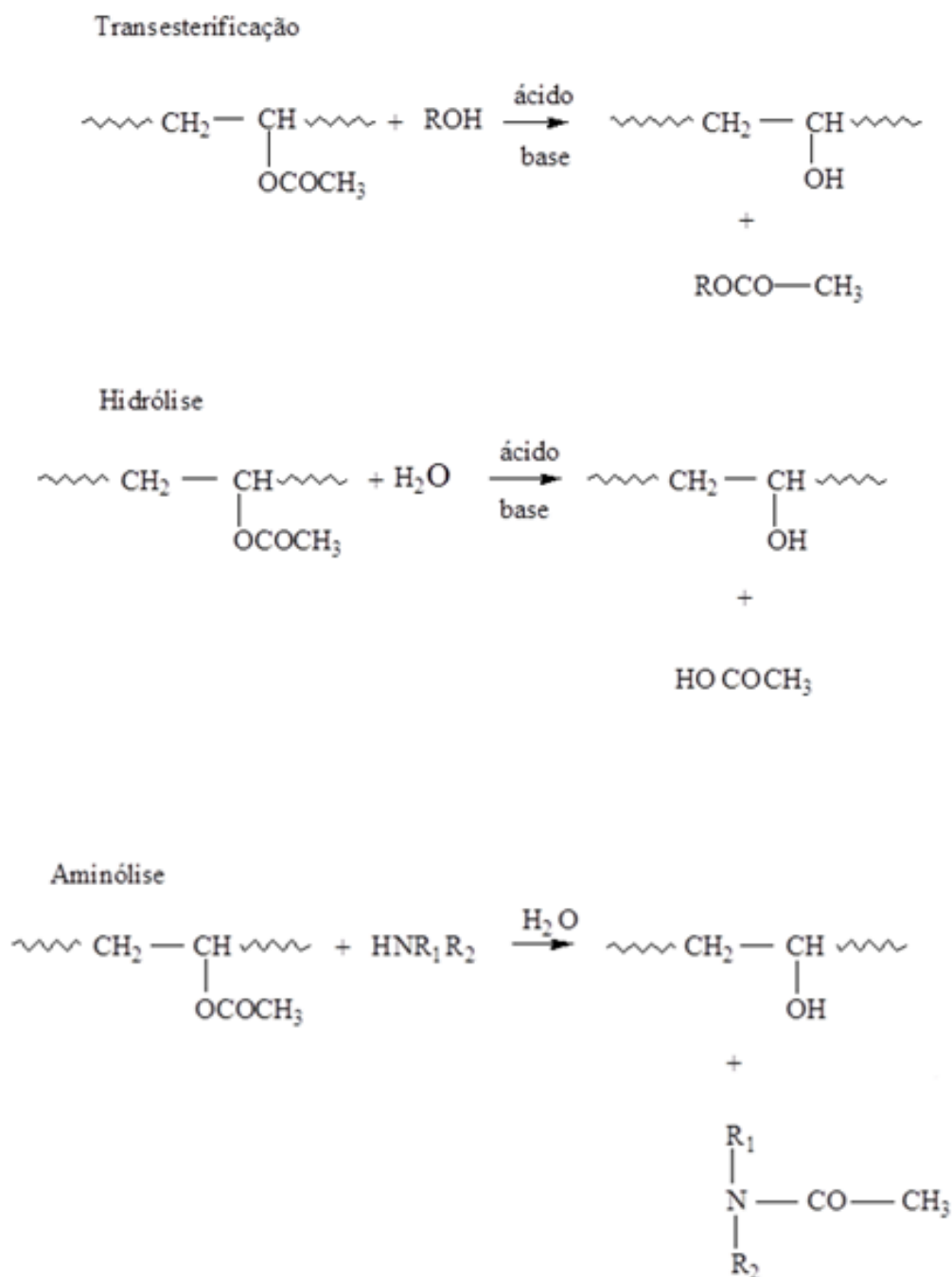


A polimerização do acetato de vinilo é efetuada por poliadição, numa solução de metanol e na presença de um iniciador (reação evidenciada na figura 8). Os iniciadores utilizados são normalmente compostos azo ou peróxidos.



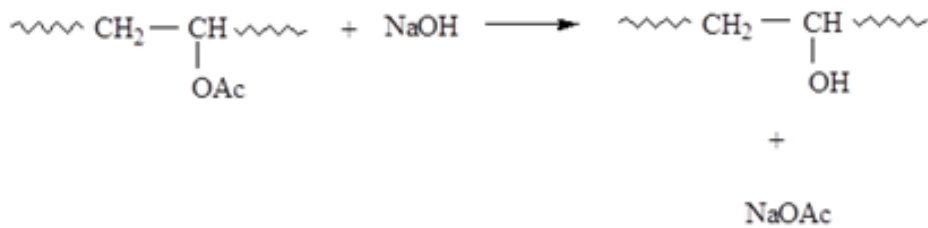
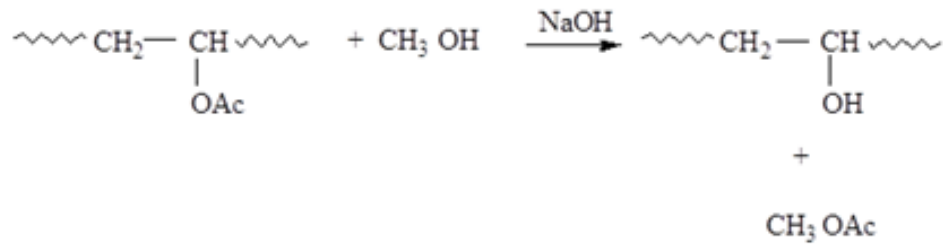
**Figura 8:** Polimerização do acetato de vinilo através da reação de poliadição.

O poli (acetato de vinilo) pode ser convertido a PVA através das reações químicas indicadas anteriormente. As reações químicas evidenciadas na figura 9 ocorrem em cada um destes casos (Finch, 1992):



**Figura 9:** Reações químicas que ocorrem na síntese do PVA.

Quanto à produção industrial, a reação mais relevante é a da transesterificação, onde uma pequena quantidade de ácido ou base é usada como catalisador. A reação é muitas vezes referida como saponificação e tem sido muito estudada no Japão. Segundo estudos cinéticos efetuados, o mecanismo da reação na presença de uma base (catalisador) engloba três passos, conforme ilustrado na figura 10.



onde Ac = COCH<sub>3</sub>

**Figura 10:** Reação de saponificação do poli (acetato de vinilo).

A primeira reação corresponde à reação de desacetilação do poli (acetato de vinilo), numa solução de metanol na presença de uma pequena proporção de água e de NaOH. No entanto, se a proporção de água existente no sistema aumentar, o NaOH é consumido, em virtude das reações subsequentes, a reação de saponificação do poli (acetato de vinilo) e a reação do acetato de metilo com o NaOH.

Se a concentração inicial de NaOH em solução aquosa de metanol, é insuficiente, todo o álcali é consumido durante a reação não havendo hidrólise completa do poli (acetato de vinilo). Assim, a desacetilação é interrompida espontaneamente e produz-se o PVA, parcialmente hidrolisado.



## 2.6. Acabamentos

O acabamento químico dos substratos fibrosos é constituído por três grandes fases: pré-tratamento, tingimento e acabamento. O acabamento é a última fase do processo na fileira têxtil e tem como objetivo conceder aos artigos têxteis, características e propriedades, que sejam apropriadas, quer dos pontos de vista estético e funcional, satisfazendo as necessidades do mercado e de um modo particular, os requisitos técnicos da indústria da confeção (Sousa, 2010).

Os acabamentos têxteis podem ser divididos em dois grandes grupos: acabamentos mecânicos e acabamentos químicos. Os acabamentos mecânicos vão modificar as propriedades do substrato têxtil apenas por ação mecânica. Os acabamentos químicos baseiam-se na aplicação de compostos que vão reagir com a fibra ou a simples presença no tecido influencia as suas propriedades. Na maioria dos casos combina-se a ação mecânica com a ação química (Vilas Boas, 2012).

Normalmente, os acabamentos mecânicos são efetuados no fio ou no substrato têxtil e os acabamentos químicos podem ser adicionados à solução de extrusão antes da criação de fibras sintéticas, ou aplicados às fibras, aos fios ou às estruturas têxteis completas (Needles, 1986).

### 2.6.1. Acabamentos funcionais

Atualmente existem duas estratégias que são usadas para corresponder às exigências do consumidor, nomeadamente o desenvolvimento de fibras funcionais e acabamentos funcionais. O desenvolvimento de fibras funcionais baseia-se no processo de incorporação de compostos químicos ativos, na fase de produção e o seu uso tem aumentado. Contudo, sabe-se que o acabamento têxtil tem um papel essencial na alteração da aparência e textura, assim como no desempenho que os tecidos irão apresentar dependendo da finalidade pelo qual foi produzido. Os acabamentos funcionais são muito utilizados na indústria têxtil, uma vez que envolvem processos de modificação da superfície que podem ser obtidos mesmo na última fase de produção do material têxtil (Jocić, 2010).





A estrutura da superfície e o comportamento dos substratos têxteis são de grande importância para as propriedades finais dos materiais fibrosos após produção. Quando se efetuam modificações de superfície de materiais têxteis tradicionais, obtém-se a funcionalização destes substratos. Esta funcionalização conduz ao desenvolvimento de novos materiais têxteis e à melhoria de características e propriedades tais como, níveis mais elevados de conforto, segurança, estética e desempenho funcional (Jocić, 2010).

Os acabamentos funcionais podem ser divididos em duas categorias, tais como, acabamentos funcionais físicos e químicos. O tratamento com plasma a baixa temperatura, o tratamento com ozono, o tratamento com radiação UV e a radiação laser, são alguns exemplos de acabamentos funcionais físicos. A ativação da superfície do material têxtil através da incorporação de grupos reativos, o revestimento da superfície do material têxtil através da incorporação de compostos orgânicos, o revestimento do material por incorporação de compostos inorgânicos, a condensação de sol-gel, são alguns exemplos de acabamentos funcionais químicos. Hoje em dia, os acabamentos funcionais químicos são mais usados, contudo a combinação das duas estratégias tem vindo a aumentar (Jocić, 2010).

## **2.7. Resinas**

As resinas podem ser divididas em dois grupos: as resinas termoplásticas que amolecem sob a ação do calor e as resinas termoendurecíveis que polimerizam com a ação do calor.

### **2.7.1. Resinas termoplásticas**

As resinas termoplásticas podem ser divididas em resinas termoplásticas solúveis ou insolúveis. Normalmente, as resinas termoplásticas solúveis são utilizadas como produtos de encolagem, espessantes de estamaria ou por vezes como acabamentos que concedem um aumento de carga e peso do tecido. Estas resinas podem ser aplicadas juntamente com resinas termoendurecíveis, porém originam uma redução do efeito de resistência à tração e à abrasão



normal nos acabamentos por reticulação. As resinas termoplásticas solúveis são à base de ácido polivinílico e poliacrílico.

As resinas termoplásticas insolúveis são muito utilizadas nos acabamentos têxteis e aplicam-se sob a forma de dispersões aquosas. Para além do polímero, essas dispersões possuem agentes emulsionantes e plastificantes. Este tipo de resinas é aplicado sobretudo nos acabamentos que concedem um aumento da carga e do peso do tecido, diminuindo assim o amarelecimento por exposição à luz e aumentando a resistência dos fios e dos tecidos. Estas resinas não apresentam grandes exigências de solidez à lavagem e à limpeza a seco.

### **2.7.2. Resinas termoendurecíveis**

As resinas termoendurecíveis tratam-se de substâncias que sob a ação do calor polimerizam e podem reagir com a celulose.

Os acabamentos que possuem este tipo de resinas podem ser denominados de acabamentos por reticulação e englobam alguns efeitos, como o acabamento anti ruga, o acabamento plissado permanente e o acabamento anti encolhimento. A maioria das resinas termoendurecíveis são à base de ureia e formaldeído ou condensados de melamina e formaldeído. Estas resinas são então designadas de auto condensáveis, uma vez que podem ser aplicadas a qualquer fibra, com a desvantagem de libertarem formaldeído em grande quantidade.

No mercado surgiram resinas sem formaldeído, denominadas por resinas glioxálicas, com o intuito de tentar resolver os problemas relativos à libertação de formaldeído associado à utilização deste tipo de resinas. Apesar de não conterem formaldeído, as resinas glioxálicas apresentam a desvantagem de proporcionarem piores resultados no que se refere ao acabamento *easy-care*. Normalmente, estas resinas são utilizadas em artigos têxteis de bebés. Para uma boa aplicação destas resinas é importante que o tecido tenha efetuado um tratamento prévio adequado. As reações de polimerização e reticulação da celulose ocorrem de uma forma notável na presença de um catalisador. Esse catalisador pode ser um ácido muito forte ou um gerador de ácido que atua à temperatura de termofixação. A escolha do catalisador depende do processo de reticulação, ou seja, do grau de inchamento da fibra no momento da reticulação.



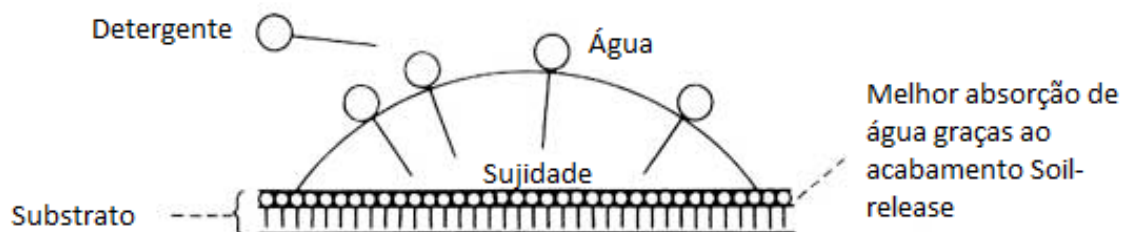
## 2.8. Acabamento *soil-release*

O acabamento *soil-release* é um acabamento químico que visa aumentar a facilidade em remover a sujidade nas condições normais de lavagem doméstica. A capacidade de remoção da sujidade de um determinado material têxtil depende do tipo de fibras a partir do qual é produzido e dos tipos de agentes de acabamento aplicados. As fibras naturais, como o algodão e a lã, apresentam pouca repelência à sujidade. Algumas fibras sintéticas, como é o caso do poliéster, apresentam elevada dificuldade na sua remoção das fibras, além de um nível reduzido de repelência da sujidade. O aumento da procura de materiais têxteis produzidos com misturas de algodão com poliéster tornou a resolução deste problema urgente (Pavlidou, et al., 2015).

Com este tratamento não se pretende evitar que um têxtil se suje ou reduzir a sua tendência para absorver sujidades, mas sim facilitar a remoção da sujidade por meio de limpeza em meio aquoso. Os tipos de sujidade mais comuns são hidrofóbicos e aderem bem a fibras sintéticas hidrofóbicas, como é o caso do poliéster. A acumulação de eletricidade estática nas fibras sintéticas contribui para uma acumulação de sujidade maior quando comparada com fibras hidrofílicas. A eletricidade estática é facilmente propagada em fibras como o algodão, uma vez que este possui uma capacidade de absorção de humidade maior.

Por causa dessa maior absorção de sujidades, o acabamento *soil-release* é utilizado particularmente nos tecidos de poliéster e na produção de artigos têxteis destinados a têxteis-lar ou roupa interior.

O acabamento *soil-release* é um acabamento químico que permite a fácil remoção de sujidade com a lavagem normal. O acabamento *soil-release*, evidenciado na figura 11, baseia-se num processo que melhora das propriedades hidrofílicas das fibras, de tal modo que a sujidade, especificamente a sujidade repelente à água, possa ser removida mais facilmente durante os ciclos de lavagem doméstica. A figura 11 elucida a relação que se cria entre a nódoa e o detergente durante a lavagem: a parte mais longa da molécula do detergente (parte apolar e hidrofóbica) fica orientada para a nódoa, enquanto que a parte hidrofílica (polar) mantém-se orientada para o meio aquoso.



**Figura 11:** Processo *soil-release*.

O efeito deste acabamento é obtido através da utilização de um agente químico que tem a capacidade de produzir, na superfície do tecido, uma camada, que é capaz de diminuir a atração da nódoa para a parte hidrofílica da superfície do material e, ao mesmo tempo, facilitar a penetração da solução de detergente entre a nódoa e essa superfície (Bellini, et al., 2001).

Neste tipo de acabamento, os produtos químicos mais apropriados são os que contêm um polímero fluorcarbonado em combinação com um polímero de silicone, e têm a capacidade de criar uma película fina de cargas negativas na superfície do tecido. Estes produtos conferem um efeito anti-estático pois a acumulação de cargas eletrostáticas é uma das razões pelas quais as partículas suspensas no ar são retidas por fibras sintéticas, o que favorece o acabamento *soil-release*. Quando há cargas eletrostáticas na superfície da fibra, estas atraem e ligam-se às partículas de sujeira através de mecanismos eletrostáticos, fazendo com que a sua remoção do tecido seja muito mais difícil (Bellini, et al., 2001).

### 2.8.1. Detergência

A eficácia de qualquer tratamento destinado à libertação de sujidades está estreitamente associada à capacidade de remoção da sujeira pela ação de detergentes (Fan, 2003).

A detergência diz respeito à ação físico-química de limpeza de uma superfície sólida recorrendo a uma solução aquosa de surfactante. Esta ação é conseguida por meio de uma combinação de efeitos, tais como a alteração da tensão interfacial e a emulsificação entre a sujeira e a fibra (Fan, 2003).



A remoção das partículas oleosas e das nódoas têm características físicas e químicas diferentes e conseqüentemente têm mecanismos de remoção distintos. O bom funcionamento de um acabamento *soil-release* depende essencialmente das características de cada tipo de sujidade.

No caso da remoção das nódoas, depende da sua localização e da adesão das partículas à superfície do substrato. Os agentes *soil-release* podem ajudar a remover estas partículas, diminuindo a sua adesão e facilitando a difusão da água entre as partículas e o substrato têxtil. Esta ação pode dividir-se em duas fases: a primeira tem a ver com a difusão da água e detergente na interface sujidade-fibra e a segunda diz respeito ao deslocamento e transporte da sujidade por ação mecânica. No caso da remoção das nódoas oleosas, envolve a difusão da água na interface nódoa-fibra e no mecanismo posterior de que separa a sujidade da fibra. Outros mecanismos, tais como a solubilização, a emulsificação, a penetração da sujidade na fibra, normalmente não determinam a quantidade de nódoas removidas. Os agentes *soil-release* aumentam a hidrofiliidade do substrato têxtil e facilitam a difusão da água e a sua penetração na interface nódoa-fibra. Neste caso, pode separar-se este mecanismo em três fases. A primeira fase diz respeito ao período de difusão da água e detergente na interface fibra-nódoa, onde a velocidade de penetração depende do acabamento *soil-release*, da agitação mecânica, da natureza da nódoa e da fibra. A segunda fase tem a ver com a desagregação da nódoa à fibra pelo mecanismo *roll-up*. Na terceira e última fase, a remoção da nódoa é muito lenta ou insignificante.

### **2.8.2. Redeposição das nódoas**

Durante o decorrer da lavagem, as nódoas desalojadas do substrato têxtil podem acabar por se redepositar no mesmo tecido ou em outros através da solução de detergente. Esta possibilidade é determinada por vários variáveis, tais como as condições de lavagem, a solução de detergente, o tipo de nódoa, o tipo de fibra e fio e a geometria do substrato têxtil. A prevenção da redeposição da nódoa ou a sua suspensão na solução de detergente é parte essencial do processo geral de detergência. A formulação mais usada nos detergentes comerciais para impedir a 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. A SCMC apresenta



uma boa eficácia em superfícies de algodão. No que diz respeito às superfícies dos substratos têxteis sintéticos, utilizam-se esteres de celulose (Fan, 2003).

### **2.8.3. Tipos de acabamento *soil-release***

Os acabamentos *soil-release* podem ser classificados, em função dos métodos de aplicação, tipo de fibras utilizadas, estrutura química e cargas elétricas. De seguida serão estudados alguns tipos de estruturas químicas usadas neste tipo de acabamentos (Schindler, et al., 2004).

#### **2.8.3.1. Compostos derivados de grupos ácidos**

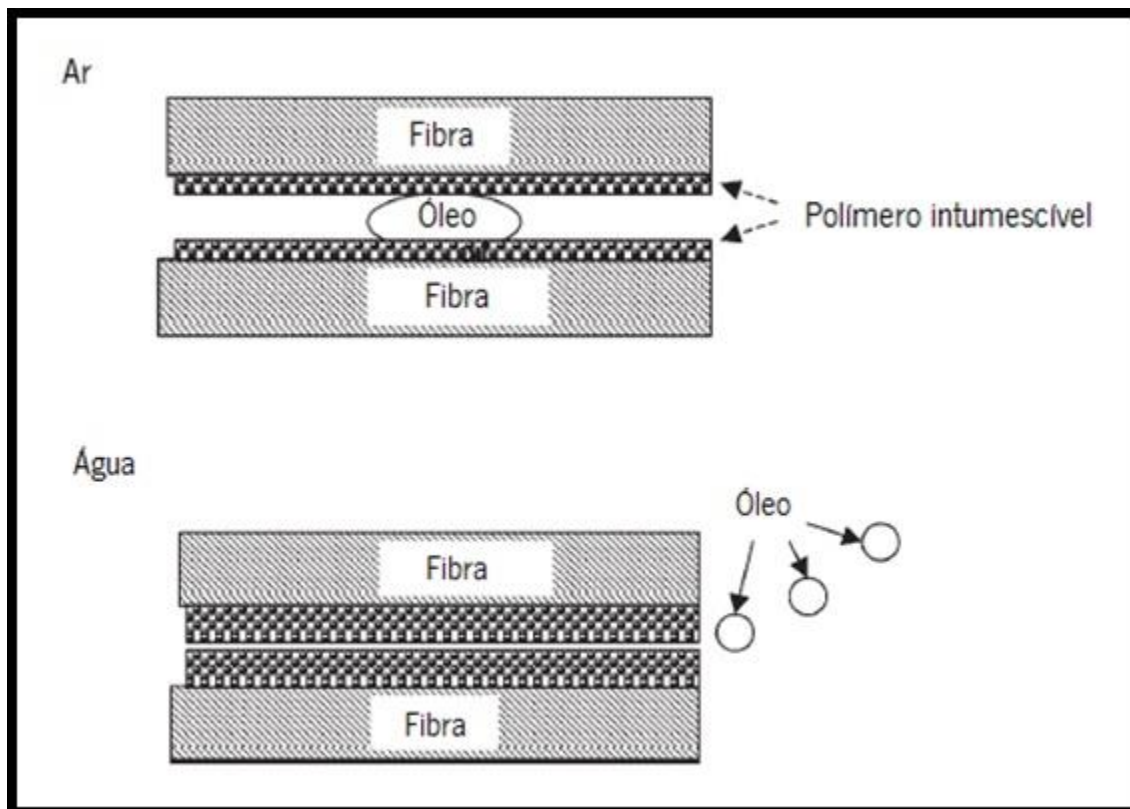
Os primeiros acabamentos derivados de grupos ácidos foram desenvolvidos para a aplicação em tecidos de algodão e misturas que continham algodão. O ácido acrílico e o ácido metacrílico são a base da composição química deste acabamento. Considera-se que o equilíbrio entre a hidrofiliidade e a oleofiliidade (equilíbrio hipofílico-lipofílico, HLB) é conseguido quando existe uma proporção 70:30 entre o éster e o ácido. A escala HLB que varia de 0 (muito hidrófoba) a 20 (pouco hidrófoba) é utilizada com frequência na pré-seleção de surfactantes. Para que os acabamentos *soil-release* sejam considerados eficazes, o valor da escala deverá estar próximo de 15, porém esta escala estabelece somente uma orientação aproximada, porque o arranjo dos copolímeros de bloco, importante neste acabamento, não é expresso por estes valores (Schindler, et al., 2004).

#### **2.8.3.2. Compostos derivados do amido e da celulose**

Compostos químicos derivados da celulose e do amido, tais como a metilcelulose, a etilcelulose, o hidroxipropilamido, a hidroxietilcelulose, a hidroxipropilmetilcelulose e os acetatos de celulose hidrolisados, são utilizados como acabamentos *soil-release*. Com algumas exceções, estes agentes, não são capazes de assegurar uma boa solidez à lavagem. Os acabamentos à base de celulose e de amido devem ser aplicados em conjunto com um aglutinante ou um agente de



reticulação (Schindler, et al., 2004). Na figura 12 está ilustrado o mecanismo de *soil-release* associado a este composto.



**Figura 12:** Mecanismo de acabamento *soil-release* com copolímeros de acrílico.

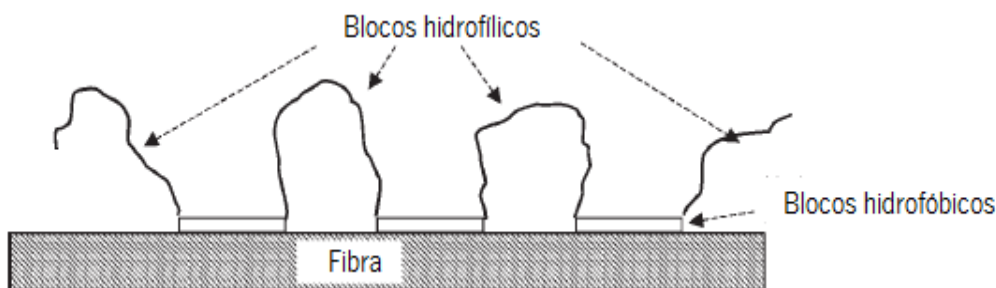
### 2.8.3.3. Compostos derivados de grupos etoxilos

Estes agentes de *soil-release* podem conter polietileno ou produtos derivados da reação de óxido de etileno com ácidos, álcoois, aminas, fenóis, ente outros. No caso destes compostos, pode não ser necessário o uso de agentes de ligação, dependendo da durabilidade do tratamento.

Um grupo relevante no acabamento *soil-release*, usado no PET, é composto por copolímeros de condensação de ácido teraftálico com etilenoglicol e poli (etilenoglicol). A estrutura deste poliéster-éter contém blocos de teraftalato de polietileno e blocos de teraftalato de polioxietileno, estes grupos permitem obter regiões hidrófilas intercaladas com regiões hidrofóbicas, atraídas pela superfície do PET. Estes compostos podem ter efeitos *soil-release* extremamente duráveis com uma elevada solidez à lavagem. A obtenção deste acabamento é conseguida através do processo



de esgotamento ou por impregnação, podendo ser aplicado em conjunto com o tingimento por esgotamento (Schindler, et al., 2004).



**Figura 13:** Copolímero com blocos hidrofílicos e hidrofóbicos na fibra hidrófoba.

A modificação com copolímeros de condensação envolve a incorporação de monómeros sulfonados com caráter aniônico na cadeia polimérica. Estes copolímeros de condensação conferem hidrofiliidade à superfície da fibra. Estes produtos aniônicos podem ser aplicados por esgotamento ou por *pad-batch*, tal como acontece no caso de outros polímeros de condensação do PET. A eficácia do processo de esgotamento pode ser melhorada com a adição de cloreto de magnésio em pequenas quantidades, atuando como catalisador. A utilização de copolímeros de silicone e de óxido de polialquileno permite obter níveis elevados de desempenho, excelente suavidade e compatibilidade com acabamentos baseados em compostos fluorcarbonados. Os segmentos de silicone contêm estruturas hidrofóbicas de dimetilsiloxano e estruturas hidrófilas de silicone modificado com grupos etoxilados ou aminas laterais. O equilíbrio hidrofílico-hidrofóbico (HLB) dos blocos de polialquileno é ajustado através do rácio hidrofóbico (óxido polipropileno) e hidrófilo (óxido de polietileno) (Schindler, et al., 2004).

#### **2.8.3.4. Acabamentos derivados de flúor**

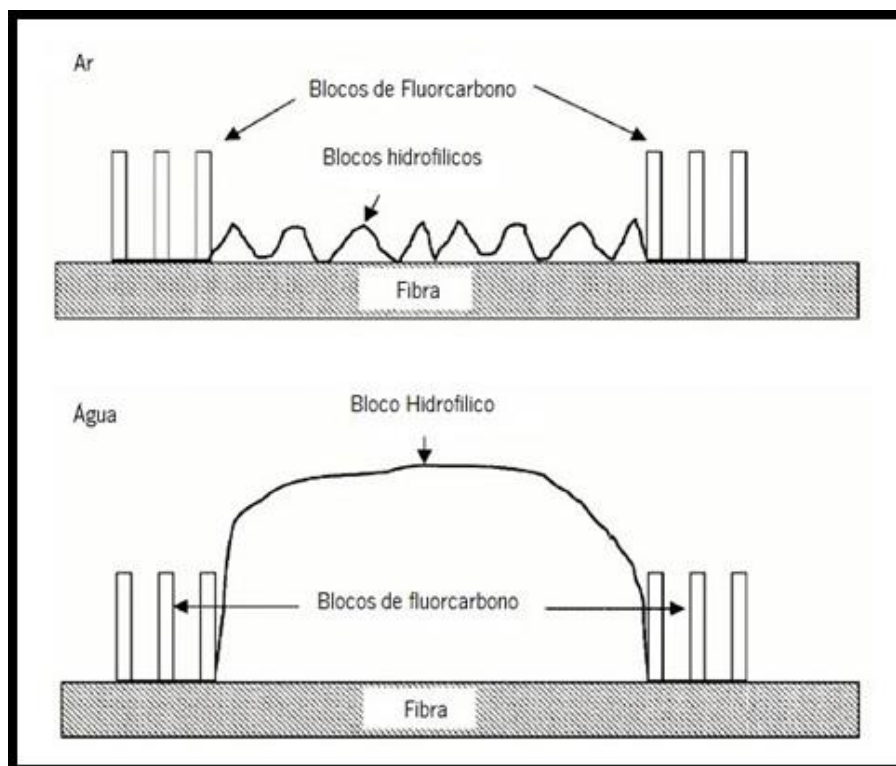
A tentativa de usar um composto contendo flúor para conferir hidrofiliidade à superfície de um substrato têxtil pode parecer uma tarefa impossível, devido à extrema hidrofobicidade da maioria dos fluorcarbonetos. Contudo, com a escolha adequada de blocos de copolímeros, esta propriedade pode ser conseguida. Os agentes *soil-release* à base de flúor, que permitem conferir hidrofiliidade à fibra, são classificados como um fluorcarboneto híbrido do tipo copolímero de bloco. Estes polímeros têm a propriedade invulgar de serem hidrofóbicos e oleofóbicos no estado





seco, e hidrofílicos e com capacidade acrescida de libertação de óleos, no decorrer dos processos de lavagem, em meio húmido. Esta dupla ação resulta do facto dos blocos hidrofílicos estarem protegidos pelos segmentos de fluoro carbono quando o material se encontra no estado seco, apresentando nesse estado uma superfície repelente (Schindler, et al., 2004).

Após a imersão no banho de lavagem, os blocos hidrófilos incham, invertendo as características interfaciais da superfície, obtendo-se dessa forma uma superfície hidrófila necessária à libertação da sujidade. De um modo geral, estes polímeros modificados à base de flúor são aplicados nos substratos têxteis através de um processo de impregnação juntamente com agentes reticulantes que têm como objetivo aumentar a durabilidade do revestimento. O mecanismo deste acabamento é elucidado na figura 14.



**Figura 14:** Mecanismo de ação dupla.



## 2.9. Técnicas de caracterização de polímeros

Existem várias técnicas que se têm revelado muito importantes na caracterização de polímeros. Os métodos espectroscópicos (tais como, infravermelho, *raman*, ressonância magnética nuclear, ultravioleta-visível e fluorescência), raios x, difusão da luz, técnicas microscópicas [entre elas a microscopia ótica, a microscopia eletrónica de varrimento, a microscopia eletrónica de transmissão e as análises térmicas (análise térmica diferencial, calorimetria diferencial de varrimento, análise termomecânica e análise termogravimétrica)] são alguns exemplos destas técnicas (Schroder, et al., 1988; Cho et al., 2000; Stevens, 1999).

Natarajan e os seus colaboradores efetuaram a caracterização do PET modificado com o PVA, em meio alcalino, pelo processo de esgotamento através de várias técnicas, tais como a análise por SEM com a finalidade de estudar a morfologia da superfície do PET, a espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR-ATR), a análise pela calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e o ângulo de contacto (Natarajan, et al., 2012).

Segundo o estudo mencionado anteriormente, a hidrofiliidade foi medida nos tecidos de PET sem tratamento e tratado através da medição do ângulo de contacto. Neste estudo concluíram que o comportamento de hidrofiliidade do tecido de PET tratado com PVA aumentava consideravelmente devido à ligação existente entre ambos. Verificaram que o ângulo de contacto do tecido de PET tratado com PVA ( $67,31^\circ$ ) é bastante inferior ao do tecido de PET sem tratamento ( $90^\circ$ ), o que revela um carácter hidrofílico. A presença de PVA e de grupos hidroxilos também é confirmada por estudos de SEM-EDS e FTIR-ATR. As curvas de DSC do tecido de PET tratado com PVA exibem uma temperatura de fusão mais baixa e um valor baixo de calor de fusão em comparação com o tecido de PET sem tratamento. Estes investigadores efetuaram tingimentos com corantes básicos, nos tecidos de PET tratado com PVA e sem tratamento, com o objetivo de comprovar que o processo de modificação foi efetuado com sucesso. Os investigadores constataram que o tecido tratado com PVA em meio alcalino pelo processo de esgotamento exibia um valor de K/S inferior em comparação com o tecido hidrolisado com NaOH. Este comportamento é explicado pelo facto de no PET tratado com o PVA em meio alcalino existirem grupos carboxílicos negligenciáveis, uma vez que reagiram com o PVA. No PET tratado com NaOH, o valor de K/S foi superior em virtude destes possuírem grupos carboxílicos disponíveis e que



podiam ligar-se ao corante. Estes resultados estão de acordo com as análises obtidas por FTIR-ATR (Natarajan, et al., 2012).





### 3. Desenvolvimento do trabalho experimental

Neste estudo pretendeu-se efetuar a modificação do PET através de um processo *pad-dry-cure*, com um polímero hidrofílico, PVA, na presença da resina Adipret P-LF com um catalisador incorporado. Tendo em conta a revisão bibliográfica e os vários estudos efetuados sobre a modificação desta fibra através do mesmo processo com um outro polímero hidrófilo, o PEG, na presença da mesma resina, procedeu-se à funcionalização do PVA com um tratamento idêntico mas com ligeiras modificações (Vigo, et al., 1986; Miranda, et al., 2017; Castro, 2017).

A primeira etapa da funcionalização consistiu em modificar quimicamente a superfície do PET através da hidrólise alcalina desta fibra, tornando-a hidrófila.

A segunda etapa da modificação consistiu em funcionalizar um polímero hidrófilo (PVA) sobre o PET, na presença de uma resina modificada de dimetilol hidroxi etileno ureia (DMDHEU). A conjugação do polímero hidrofílico com o material têxtil foi feita através do estudo de um processo de aplicação simples (*pad-dry-cure*), que permitiu obter um conjugado com adequado desempenho mecânico e funcional. Foi dada particular importância ao estudo da eficácia do seu processo de limpeza (*soil-release*).

Em estudos efetuados anteriormente concluiu-se que as melhores condições para a hidrólise alcalina do PET é através de uma solução de NaOH a uma concentração de 3M, num banho a 55°C, durante 30 minutos (Castro, 2017).

Com este trabalho também se pretendeu caracterizar o PET saponificado e modificado na presença do PVA e da resina, através de várias técnicas, tais como o ângulo de contacto, FTIR-ATR, SEM-EDS e DSC. Outro dos objetivos deste estudo consistiu na caracterização básica do PET e no estudo das propriedades do PET saponificado e modificado, tais como a resistência à tração e alongamento, a permeabilidade ao ar e a permeabilidade ao vapor de água.



### 3.1. Materiais e reagentes

Durante o desenvolvimento do trabalho prático foi utilizado um tecido 100% poliéster branqueado, tafetá, cedido gentilmente pela empresa Lemar (Portugal) e com uma massa por unidade de área de 102 g/m<sup>2</sup>.

O PVA utilizado na realização deste trabalho possui uma massa molecular média em peso de 9000 – 10000 e um grau de hidrólise de 80% e foi fornecido pela Sigma *Aldrich*. Foram também usados reagentes para análise, como é o caso do hidróxido de sódio.

Neste estudo utilizou-se uma resina (Adipret P-LF) que possui um catalisador incorporado cuja ficha técnica pode ser consultada no anexo 1.

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, um peso normalizado de 2,268 ± 0,045 Kg e uma escala *stain release replica* fornecidas pela empresa Charles Small, Lda.

### 3.2. Equipamentos utilizados

Utilizaram-se vários equipamentos na caracterização básica do PET original, tais como o microscópio (*Olympus Modelo BH*), o medidor de espessura (*Mitutoyo Modelo 2046F*), o Crimptester Sodemat e o Elmendorf (*MESDAM*).

As amostras foram secas numa estufa a 30 ± 2°C, antes e após a saponificação. Para realizar a saponificação do poliéster utilizou-se uma máquina de tingir *Ahiba*.

Neste trabalho também se usou um *foulard* vertical *Werner Mathis* e uma râmola, com o objetivo de se efetuar o processo *pad-dry-cure* sobre o poliéster saponificado. As amostras foram secas a 30 ± 2°C, durante 24 horas e posteriormente foram termofixadas na râmola a 180°C durante 1 minuto e 30 segundos.



Neste estudo realizou-se a caracterização do PET original, saponificado e tratado através do processo *pad-dry-cure*, utilizando várias técnicas. Uma das técnicas usadas foi a Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). Os espectros do PET tratados e original foram obtidos com a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR) em vez da espectroscopia de transmissão pelo facto das amostras serem opacas. Os espectros foram obtidos com um espectrofotómetro de *FTIR – SHIDMAZU IR Affinity S1*, com 45 varrimentos  $\text{min}^{-1}$  e uma resolução de 8  $\text{cm}^{-1}$ . O cristal de ATR utilizado neste trabalho foi o de seleneto de zinco e foi feita a correção de ATR com o *software LabSolutionsIR*.

Também se caracterizou o PET modificado na presença do PVA e da resina, do saponificado e do original, usando a calorimetria diferencial de varrimento (DSC). O aparelho utilizado para quantificar os parâmetros térmicos das amostras de PET modificadas e sem tratamento foi o *DSC – 822 (Mettler Toledo)*.

Para avaliar a hidrofiliidade das amostras de PET originais (sem tratamento), hidrolisadas em meio alcalino e tratadas com PVA e resina, utilizou-se o equipamento que permite medir o ângulo de contacto *OCA 15 Plus, DataPhysics Instruments GmbH*.

Para estudar as propriedades tensoriais das amostras de PET tratadas e originais, nomeadamente a determinação da força máxima e do alongamento à força máxima por meio do método da tira, utilizou-se um dinamómetro *HOUNSFIELD Modelo H10KS*.

Para quantificar a permeabilidade ao ar das amostras de PET em estudo utilizou-se um permeabilímetro *Textest FX 3300*.

A análise da morfologia das amostras de PET original, hidrolisadas e tratadas foi efetuada 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 detetor de eletrões secundário (SE) e foram realizadas com uma tensão de aceleração de 5kV. As análises químicas das amostras foram realizadas com a técnica de Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS). O detetor usado foi o *EDAX Si (Li)* com uma tensão de aceleração de 15 kV.



Um dos objetivos deste estudo focou-se no efeito *soil-release* do PET tratado e original, como já referido anteriormente. Para se realizar estes ensaios utilizou-se uma máquina de lavar *Wascator FOM 75*, uma estufa e uma câmara de luz *Verivide*.

### **3.3. Métodos experimentais**

#### **3.3.1. Caracterização do poliéster**

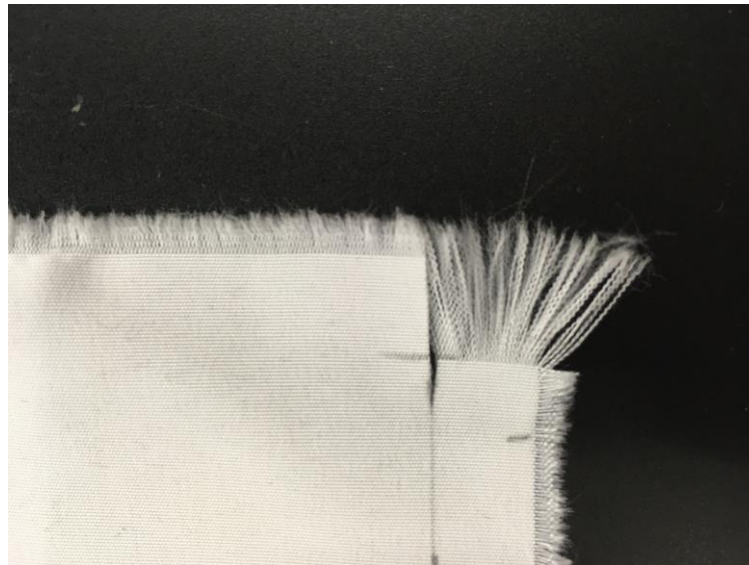
Neste subcapítulo serão descritos resumidamente todos os métodos experimentais realizados para a caracterização básica do PET original.

##### **3.3.1.1. Determinação do número de fios por unidade de comprimento**

Para a realização deste ensaio seguiu-se a norma NP EN 1049-2 de 1995. Esta norma destina-se a especificar três métodos (método A: desfiamento do tecido; método B: conta-fios e método C: contador de fios de deslocamento transversal) para a determinação do número de fios por centímetro no tecido.

O método aplicado foi o método A (desfiamento do tecido), como se pode verificar na figura 15, sendo este aplicável a todo o tipo de tecidos, é o mais trabalhoso mas tem menos limitações de aplicação do que os outros. Em particular, é o único que se aplica para análise de certas estruturas complexas de debuxo.



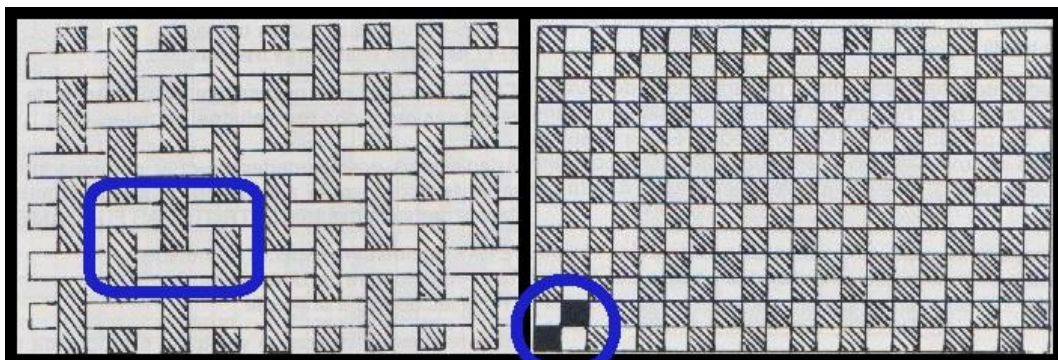


**Figura 15:** Desfiamento do tecido (Método A).

A contextura consiste no número de fios por unidade de comprimento. Esta é de extrema importância para o comprador pois quanto maior for a contextura, melhor será a qualidade do tecido.

### 3.3.1.2. Debuxo

Para a realização deste ensaio seguiu-se a norma NP 4114 de 1991. A presente norma trata da representação do debuxo de tecidos de teia e trama e das disposições que são usadas para mostrar em relação ao módulo (unidade de repetição) do debuxo, a sequência dos diferentes fios. Na figura 16 está representado o debuxo do tecido em estudo.



**Figura 16:** Tafetá  $\frac{1}{1}$  A1.



Após a análise do tecido em estudo concluiu-se que este é um tafetá  $\frac{1}{1}A1$ .

### 3.3.1.3. Determinação da espessura de têxteis e produtos têxteis

Para a realização deste ensaio seguiu-se a norma NP EN ISO 5084 de 1999. Esta norma especifica um método para determinar a espessura de têxteis e de produtos têxteis quando submetidos a uma pressão específica.

A espessura de um têxtil é a distância perpendicular entre duas placas de referência que exercem uma pressão de 1kPa ou menos sobre o têxtil. A espessura de um provete é medida como a distância entre a placa de referência sobre o qual é colocado o provete e um calculador circular paralelo que exerce uma pressão especificada na área têxtil sob ensaio.

A forma como este ensaio é realizado está ilustrado na figura 17. Ergueu-se o calcador e posicionou-se a amostra, sem tensão ou distorção sobre a placa de referência, de modo que nenhuma parte da área a ensaiar se encontrasse a menos de 150 mm das orelhas. Assegurou-se que a área escolhida para o ensaio estava livre de vincos.



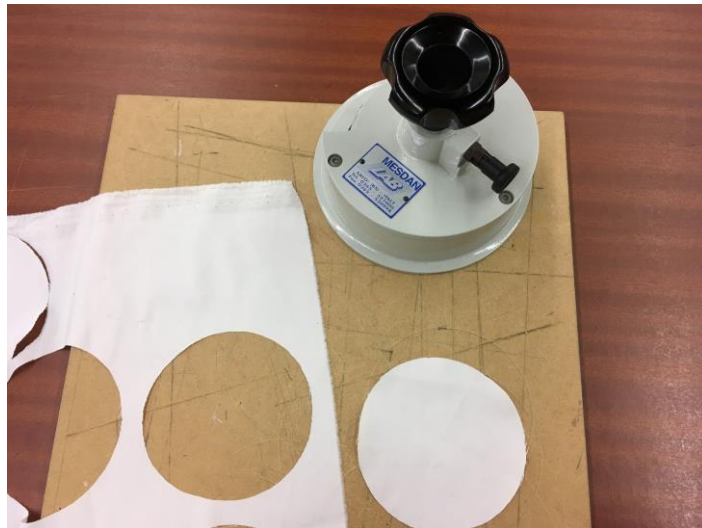
**Figura 17:** Verificação da espessura do artigo em estudo.



#### 3.3.1.4. Massa por unidade de superfície

A massa por unidade de superfície é a massa de uma área de tecido conhecida e dividida por essa mesma área, expressa em gramas por metro quadrado. Este ensaio também é de extrema importância, uma vez que é um critério que afetará o preço do artigo, sendo também influenciado pela textura e pela massa linear dos fios.

Este ensaio foi realizado segundo o descrito na norma NP EN 12127 de 1999. Para tal foi utilizado um dispositivo de corte com uma área mínima de corte de 100 cm<sup>2</sup> capaz de cortar com uma precisão de ±1%, como pode ser verificado na figura 18.



**Figura 18:** Corta-amostras e provetes circulares cortadas para realização do ensaio.

Os provetes foram pesados individualmente e no final aplicou-se a seguinte equação:

$$M = \frac{m \times 10000}{A}$$

Onde:

- **m** é a massa de um provete condicionado ou seco na estufa, em gramas;
- **A** é a área do mesmo provete em centímetros quadrados.



### 3.3.1.5. Determinação da torção de um fio retirado de um tecido

Não foi possível efetuar o ensaio da torção de um fio retirado do tecido, uma vez que se tratava de um fio multifilamento *inter-migle*, tanto no sentido da teia como no sentido da trama. Caso se pudesse realizar este ensaio teria que se seguir a norma NP 4104 de 1991.

### 3.3.1.6. Determinação da contração dos fios num tecido

Para a elaboração deste ensaio recorreu-se à norma NP 4115 de 1991. A contração é a diferença média entre o comprimento do fio sob tensão e a distância entre as extremidades do fio ainda no tecido expressa em percentagem desta última.

Os fios são retirados de uma tira de tecido de comprimento conhecido (20 cm no caso do tecido em estudo), submetidos a uma tensão de retificação, função da natureza e da massa linear do fio, e medidos sob tensão. Segundo a norma são 50 cm, mas como este tecido é difícil de desfiar, retiraram-se apenas fios de 20 cm. A diferença entre o comprimento do fio esticado e a distância entre as extremidades do fio no tecido é expressa em percentagem desta última.

Retiraram-se 10+1 fios no sentido da teia e 10+1 fios no sentido da trama, com marcações visíveis aos 20 cm e colocaram-se no *Crimptester*, como ilustrado na figura 19.



**Figura 19:** Determinação da contração dos fios do tecido através do *Crimptester*.



No sentido da teia, o ensaio foi realizado sem peso (5 g/Força). É de salientar, que mesmo sem a utilização de nenhum peso, alguns dos fios partiram com facilidade. Notou-se que os fios são mais resistentes no sentido da trama, tendo o ensaio sido realizado com um peso de 10 g/Força. É de salientar, que nenhum dos fios se partiu no sentido da trama.

Para cada grupo de dez fios, calculou-se o comprimento médio sob tensão, em milímetros. Sendo:

**L** o comprimento médio sob tensão, medido em milímetros, de 10 fios retirados do tecido;

**L<sub>0</sub>** o comprimento em milímetros medido por estes fios no tecido, isto é, a largura da tira pequena.

A contração C [ou seja, a diferença entre o comprimento médio e o comprimento que mediam estes fios no tecido (isto é, a largura da tira pequena) expressa em percentagem deste último] é dada pela fórmula:

$$C = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

### 3.3.1.7. Determinação da massa linear de um fio retirado de um tecido

Para a realização deste ensaio seguiu-se a norma NP 4105 de 1990. Este ensaio permite-nos determinar a massa linear de um fio desfiado de um tecido, aplicando-se aos fios da teia e aos fios da trama que constituem o mesmo.

Primeiro fez-se a separação dos fios e a respetiva medição do comprimento, tal método aplicou-se em 10+1 fios da teia e em 10+1 fios da trama, segundo a norma NP 4115 de 1991.

A massa linear calculou-se por conversão do comprimento total e da massa total dos fios da teia e dos fios da trama em unidades do sistema tex. Aplicou-se o método A, sendo que a amostra não foi acondicionada segundo a norma referida. A massa linear foi calculada tendo em conta a expressão assinalada a seguir.

$$\frac{\text{massa dos fios retirados do tecido em gramas}}{\text{comprimento total dos fios em metro}} \times 100$$



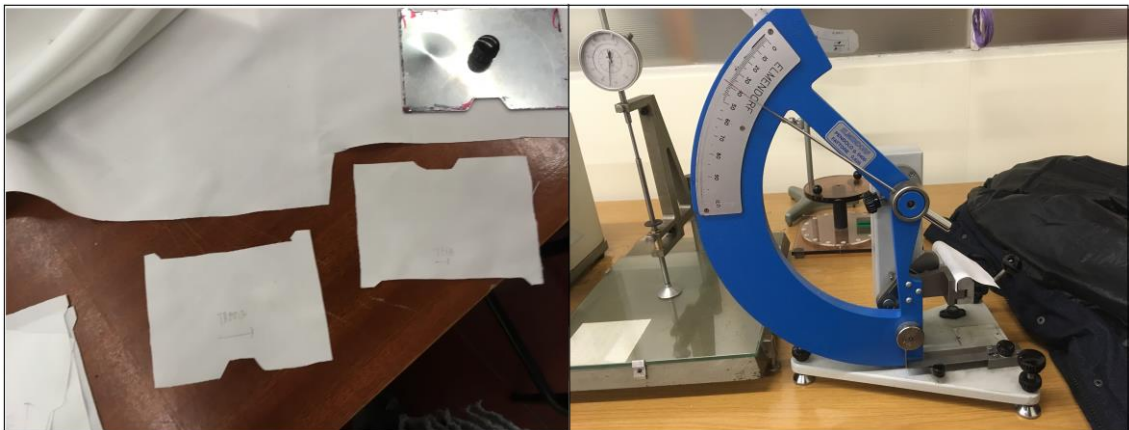
Sendo o comprimento total igual ao comprimento médio dos fios esticados x o número de fios pesados.

### **3.3.1.8. Determinação da força de rasgo pelo método do pêndulo balístico (*Elmendorf*)**

Para a realização deste ensaio seguiu-se a norma NP EN ISO 13937-1 de 2001, que descreve a medição da força necessária para propagar um rasgo único de comprimento definido, obtido de um corte num tecido, quando é aplicada uma força súbita, como é ilustrado na figura 20. Este ensaio é aplicado principalmente a tecidos de teia e trama, não sendo aplicável a malhas nem a tecidos elásticos.

A força do rasgo é a força requerida para propagar um rasgo iniciado em condições especificadas e o comprimento do rasgo é medido desde o início até ao ponto final do rasgo.

Para a elaboração do respetivo ensaio foram cortados pelo molde apenas três provetes no sentido da teia e três provetes no sentido da trama (e não cinco como menciona a respetiva norma).



**Figura 20:** Realização do ensaio ao rasgo pelo método do pêndulo balístico (*Elmendorf*).





### 3.3.2. Hidrólise alcalina do poliéster

Antes de se realizar o tratamento alcalino, as amostras com dimensões de 30 cm x 15 cm, foram acondicionadas na estufa a uma temperatura de  $30\pm 2^\circ\text{C}$ , durante 24 horas. As amostras foram pesadas após o acondicionamento. De seguida, as amostras foram tratadas com uma solução de NaOH a uma concentração de 3M, numa máquina de tingir *Ahiba* com uma relação de banho 1:20, a uma temperatura de  $55^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos.

Após o tratamento, as amostras foram lavadas em água corrente durante 10 minutos, secas na estufa a  $30\pm 2^\circ\text{C}$  durante 24 horas e pesadas posteriormente.

### 3.3.3. Determinação da perda de peso das amostras de poliéster hidrolisadas

A percentagem da perda de peso após a saponificação do poliéster foi calculada através da seguinte fórmula:

$$\text{Perda de Peso (\%)} = \frac{P_i - P_f}{P_i} * 100$$

Onde o  $P_i$  é o peso antes do tratamento alcalino e o  $P_f$  é o peso após o tratamento alcalino.

### 3.3.4. Modificação do poliéster saponificado com poli (álcool de vinilo) e resina Adipret P-LF

Na segunda etapa do tratamento do PET foi usado o processo *pad-dry-cure*. Este processo de modificação do PET com o PVA na presença de uma resina foi realizado com base em pesquisas efetuadas por Vigo e pelos seus colaboradores, mas com alterações relevantes no processo e no polímero hidrófilo estudado (Vigo, et al., 1986). Nas pesquisas efetuadas para este trabalho, constatou-se que o tratamento mais usual no que se refere à modificação do PVA sobre o PET era executado através do processo por esgotamento (Natarajan, et al., 2012). No entanto, optou-se por proceder à modificação do PET na presença do PVA e de uma resina, através de um processo



de impregnação, tal como foi citado anteriormente. É de referir que as amostras foram previamente acondicionadas a uma temperatura de  $30\pm 2^\circ\text{C}$ , em presença da sílica, durante 24 horas e pesadas antes da impregnação.

Foram estudadas três concentrações de PVA de massa molecular média 9000 – 10000 e parcialmente hidrolisado (80%), nomeadamente 25, 50 e 70 g/L, com diferentes concentrações de resina Adipret P-LF (incorporada com um catalisador), 40 e 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 PET foram secas a  $30\pm 2^\circ\text{C}$  na presença de sílica, durante 24 horas. Após as 24 horas, as amostras de PET foram termofixadas durante 1 minuto e 30 segundos a  $180^\circ\text{C}$ , na râmola. Após a termofixação, as amostras foram lavadas com água corrente durante 5 minutos e secas a  $30\pm 2^\circ\text{C}$  na presença de sílica, durante 24 horas e pesadas posteriormente.

### 3.3.5. Avaliação da resistência à tração

A determinação das propriedades mecânicas do PET sem tratamento, do PET saponificado e do PET tratado com PVA na presença de resina foi realizada de acordo com a norma NP EN ISO 13934-1 de 2001 (Parte 1: determinação da força máxima e do alongamento à força máxima por meio do método da tira).

A realização deste ensaio permite determinar a força de alongamento e de rutura do provete, determinando o comportamento das estruturas quando submetidas a forças de tração axial. O aparelho utilizado neste ensaio é o dinamómetro uniaxial (*Hounsfield*), ilustrado na figura 21.

Para a realização deste ensaio prepararam-se dez provetes (5 no sentido da teia e 5 no sentido da trama) com as medidas 30 cm de altura e 6 cm de largura, sendo que a largura de cada provete deve ser de 5 cm, excluindo assim qualquer franja e a altura útil seja de 20 cm. As amostras foram desfiadas (0,5 cm de cada lado) de forma a garantir que o artigo não tem fios enviesados e para garantir que tem os mesmos fios a todo o comprimento.





O dinamómetro acoplado a um computador permite determinar a força necessária para romper o fio e o alongamento em percentagem.



**Figura 21:** Realização do ensaio da determinação da força máxima e do alongamento (extensão) à força máxima pelo método da tira.

As condições experimentais foram:

- ✓ Distância de carga: 1000 N;
- ✓ Distância de alongamento: 100 mm;
- ✓ Comprimento nominal: 200 mm;
- ✓ Velocidade: 100 mm/min;
- ✓ Pré-tensão: 2N.

### 3.3.6. Avaliação do ângulo de contacto

Quando se pretende avaliar a hidrofobicidade de uma superfície sólida, o parâmetro mais importante é o ângulo de contacto. Este é formado pela interseção da tangente à superfície líquida de uma gota de água com o plano da superfície de contacto, como é possível verificar na figura 22 (Bhushan, 2012).

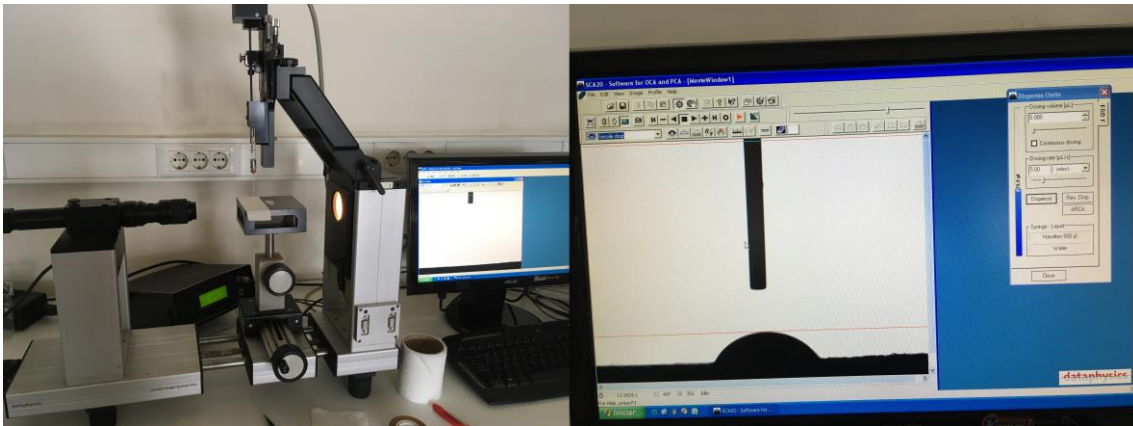


**Figura 22:** Ângulo de contacto de uma superfície hidrófila e de uma superfície hidrófoba.



Uma superfície é considerada hidrófila se atrai a água e o ângulo de contacto tende para zero. Uma superfície é hidrófoba quando o ângulo de contacto é superior a  $90^\circ$  e é extremamente hidrófoba quando o ângulo de contacto é superior a  $150^\circ$ .

Para avaliar a hidrofiliidade dos ensaios realizados utilizou-se o equipamento que permite medir o ângulo de contacto, Goniómetro *Contact Angle System OCA 15*, ilustrado na figura 23.



**Figura 23:** Realização do ensaio do ângulo de contacto, utilizando o Goniómetro *Contact Angle System OCA*.

### 3.3.7. Avaliação da permeabilidade ao vapor de água

Este ensaio foi efetuado segundo a norma BS 7209 de 1990. A realização deste ensaio consiste em marcar quatro provetes com o auxílio de um molde: três amostras do artigo em estudo e uma amostra de um tecido 100% poliéster monofilamento (trata-se de um poliéster de alta tenacidade com 150 fios/cm) que funciona como padrão. Em cada suporte colocou-se 46 ml de água destilada e foram selados com fita-cola. De seguida colocaram-se os suportes no aparelho, tal como se encontra ilustrado na figura 24.

A água evapora-se através do espaço existente entre os fios (monofilamentos) e o vapor passa entre os poros interstícios (espaço existente entre as fibras dos fios). Todas as amostras permaneceram no aparelho durante uma hora. Ao fim de uma hora, pesaram-se as amostras e colocaram-se novamente no permeabilímetro ao vapor de água. Ao fim de 24 horas as amostras foram retiradas do aparelho e pesadas.



**Figura 24:** Ensaio de permeabilidade ao vapor de água.

### 3.3.8. Avaliação da permeabilidade ao ar

A permeabilidade ao ar diz respeito à capacidade de um tecido para ser atravessado pelo ar. Esta propriedade é determinada através da quantificação da velocidade de um fluxo de ar que passa perpendicularmente, através de um provete, sob condições especificadas de área de ensaio, pressão e tempo.

A permeabilidade ao ar é uma propriedade do material que permite ao ar passar através dos poros ou interstícios, sendo que a velocidade de passagem do ar através do material depende fundamentalmente do tamanho e distribuição dos poros ou interstícios entre as fibras, da massa e da sua espessura.

A permeabilidade ao ar é um fator importante no desempenho dos materiais têxteis, principalmente na área do vestuário. Por exemplo, permite avaliar a respirabilidade do artigo têxtil em estudo. É de referir que, esta característica, também é influenciada por outros fatores, tais



como, a estrutura do têxtil, o número de fios por centímetro, a torção do têxtil e o tamanho dos fios usados.

Os diferentes processos de acabamento, também influenciam a permeabilidade ao ar dos produtos têxteis, limitando ou aumentando o fluxo de ar que passa pelo material fibroso. Têxteis com acabamentos diferentes apresentam permeabilidades diferentes dependendo da direção do fluxo do ar.

A realização deste tipo de ensaio influencia uma série de propriedades, tais como a respirabilidade, o isolamento térmico e a proteção contra a chuva e o vento do artigo têxtil em estudo.

A avaliação desta propriedade foi realizada de acordo com o procedimento descrito na norma EN ISO 9237 de 2005, usando uma pressão de 100 Pascais (pressão recomendada pelas instruções do aparelho para medição em vestuário) e uma área de superfície de ensaio de 20 cm<sup>2</sup>.

Os provetes foram colocados num suporte circular, com uma tensão suficiente para eliminar eventuais rugas e tendo o cuidado para não deformar o tecido. Efetuaram-se 10 ensaios por cada amostra e os resultados obtidos são apresentados em L/m<sup>2</sup>/s. A figura 25 ilustra o permeabilímetro ao ar *Textest FX 3300* utilizado neste estudo.



**Figura 25:** Permeabilímetro ao ar.



### 3.3.9. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho apresenta-se como uma técnica analítica com um grande potencial para o estudo dos mais diversos materiais poliméricos e nos mais variados campos de aplicação.

O espectrofotómetro de infravermelho permite que parte da radiação infravermelha da amostra em análise seja absorvida pela amostra, enquanto a outra parte é transmitida. O resultado representa o espectro molecular de absorção e transmissão, sendo considerado uma impressão digital do composto químico. Não há duas estruturas moleculares a apresentarem o mesmo espectro de infravermelhos, o que o torna útil para diversos tipos de análise. Tendo em conta que os átomos das moléculas se encontram em constante movimento e que apenas absorvem a radiação infravermelha quando as suas frequências são iguais, é possível a partir desta análise determinar o tipo de grupos químicos existentes na amostra, já que estes têm frequências específicas associadas à rotação ou vibração e correspondentes a determinados níveis de energia.

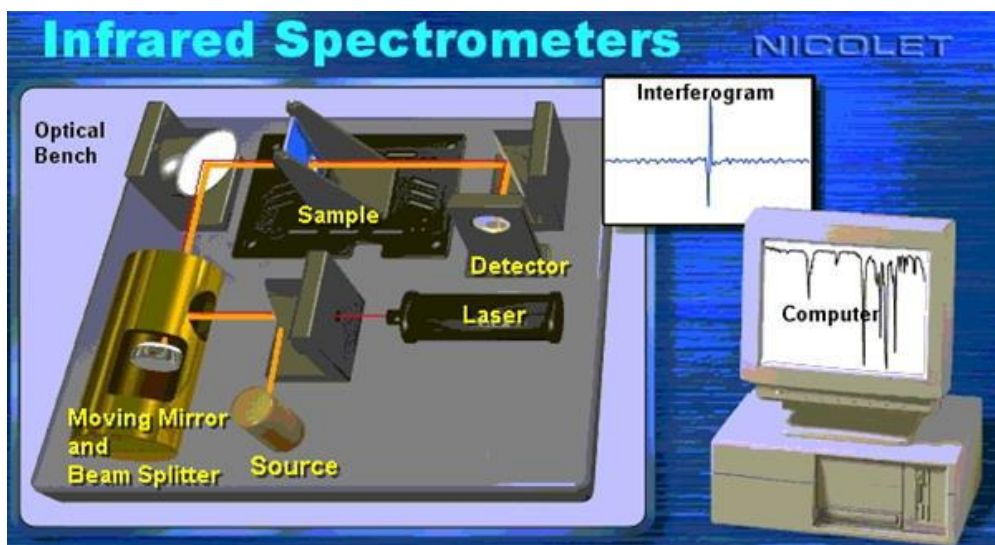
A espectroscopia de infravermelho permite fornecer informações muito importantes como:

- ✓ Identificar materiais desconhecidos;
- ✓ Determinar a qualidade ou consistência da amostra;
- ✓ Quantificar os componentes existentes numa amostra.

A figura 26 evidencia esquematicamente o funcionamento de um FTIR. Este aparelho permite fazer uma medição simultânea de todos os números de onda, produzindo um espectro de absorvância ou transmitância de infravermelho. A nível interno do aparelho, os sinais obtidos através deste método, são tratados matematicamente com transformadas de *Fourier* e obtém-se um espectro como resultado.

O aparelho de FTIR-ATR utilizado para caracterizar os ensaios realizados encontra-se ilustrado na figura 27.





**Figura 26:** Esquema de funcionamento de um FTIR.



**Figura 27:** Aparelho de FTIR-ATR utilizado.

### 3.3.10. Aplicação da calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica utilizada no estudo das transições térmicas de substratos poliméricos que ocorrem quando estes são aquecidos (Silva, 2002).

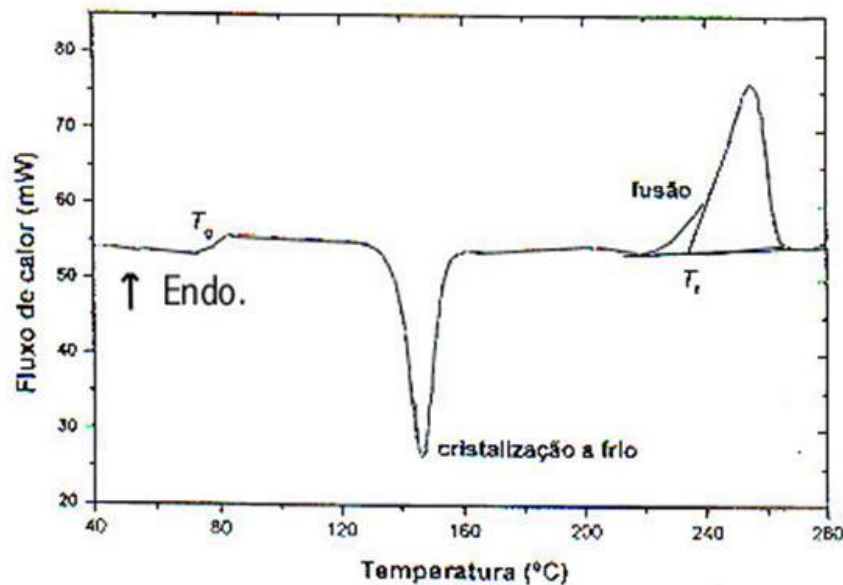
Esta técnica permite medir o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método que permite quantificar a variação de entalpia, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência



é medida em função da temperatura. Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica).

As características dos materiais que podem ser identificadas usando análises térmicas, tal como a calorimetria diferencial de varrimento incluem a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a cristalinidade, a temperatura de fusão ( $T_m$ ), a temperatura de cristalização a frio, os processos térmicos associados à libertação de água e a degradação térmica. A transição vítrea é uma transição característica de todos os materiais amorfos ou parcialmente amorfos.

A figura 28 ilustra um termograma de DSC de um polímero orgânico típico o qual ilustra a diferença de fluxo de calor (neste exemplo um processo endotérmico) em função da temperatura do programa previamente imposto.



**Figura 28:** Termograma obtido por DSC a  $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$  de uma amostra. O degrau corresponde à passagem pela  $T_g$ , o pico exotérmico à cristalização e o pico endotérmico à fusão. O declive à face ascendente deste pico é a temperatura de fusão.

Os termogramas dos ensaios realizados serão obtidos segundo um DSC modelo 822<sup>o</sup> da *Mettler Toledo*, como ilustrado na figura 29.



**Figura 29:** DSC 822e da *Mettler Toledo*, com uma capacidade do forno de 200W, intervalo de temperatura entre -65 a 500°C, com intercooler e uma velocidade de aquecimento/arrefecimento de 1 a 20K/min.

### 3.3.11. Avaliação das propriedades *soil-release*

Este ensaio foi realizado segundo a norma *AATCC Test Method 130: 2000*, com pequenas alterações. Para cada ensaio utilizaram-se amostras em duplicado com dimensões de 7,5 cm x 15 cm. As propriedades *soil-release* foram avaliadas no PET sem tratamento, no PET saponificado e no PET saponificado e tratado com 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina.

As amostras de PET originais e tratadas permaneceram, previamente, sob atmosfera acondicionada durante 6 horas, a  $30 \pm 2^\circ\text{C}$  na presença de sílica.

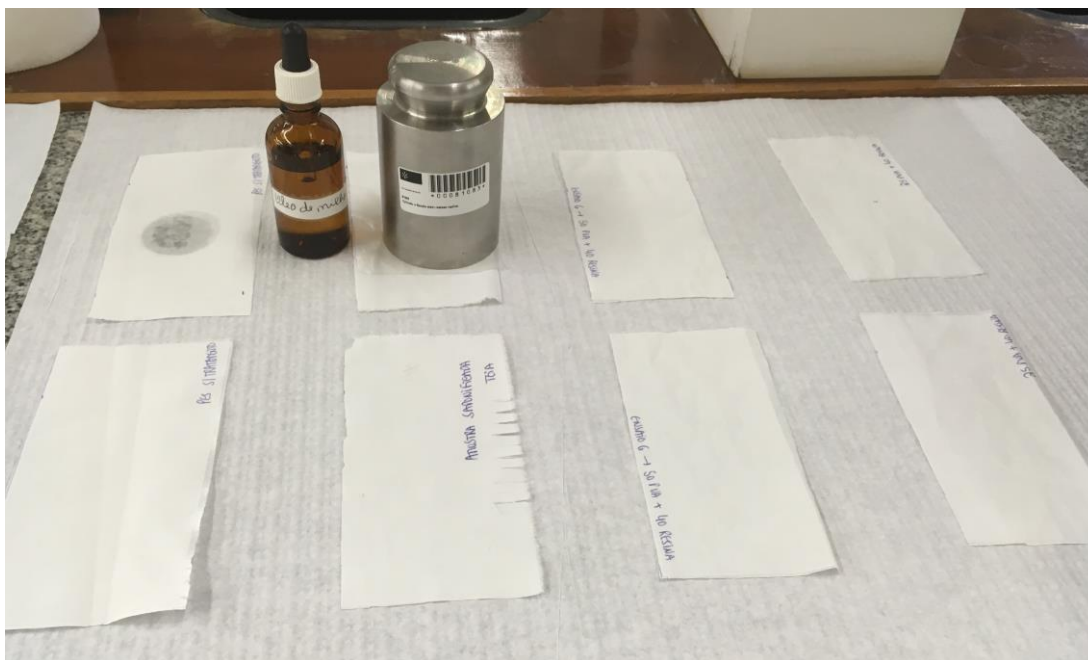
Cada uma das amostras a ensaiar foram colocadas sobre papel mata-borrão. De seguida colocaram-se, com o auxílio de um conta-gotas, 5 gotas de óleo de milho aproximadamente no centro de cada amostra. Posteriormente colocou-se sobre cada uma das amostras, papel *glassine* com as medidas de 7,6 cm x 7,6 cm e um cilindro (com um peso normalizado de  $2,268 \pm 0,045$  Kgs) durante 60 segundos, conforme ilustrado na figura 30.

As amostras foram lavadas a uma temperatura de  $41 \pm 3^\circ\text{C}$ , usando uma máquina de lavar *Wascator FOM 75*, durante 12 minutos. O detergente utilizado foi o ECE, numa concentração de 4 g/L, num volume de solução de 50 ml.

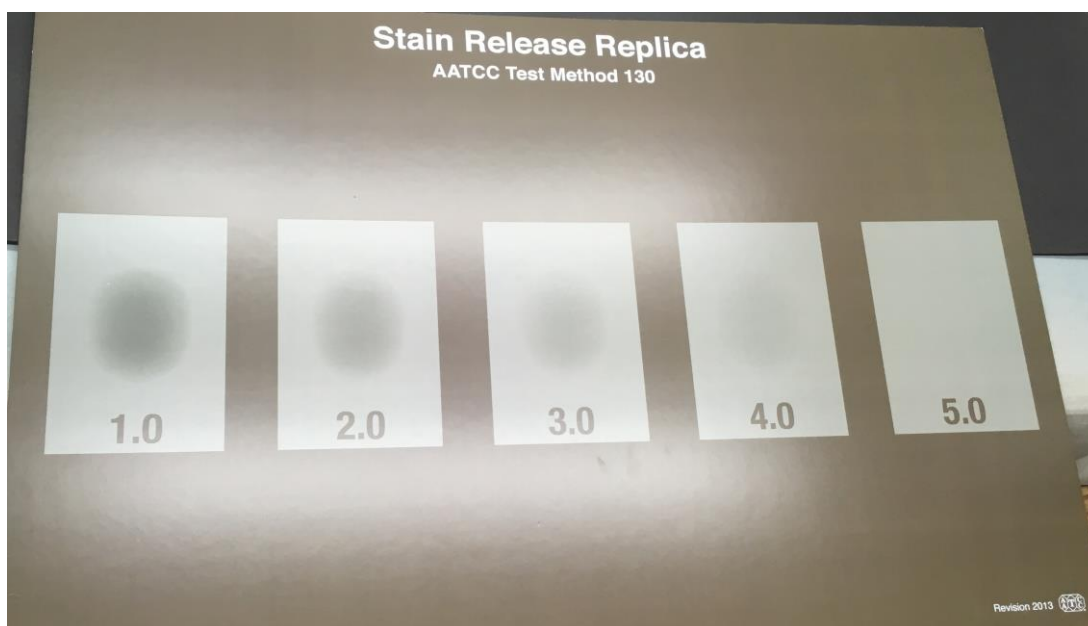




Após a lavagem, as amostras foram secas na estufa a uma temperatura de 65°C durante 45 minutos. No final avaliaram-se as propriedades *soil-release* utilizando uma escala *stain release replica* numa câmara de luz *Verivide* com o iluminante D65, conforme ilustrado na figura 31. Os graus da escala variam entre 1 e 5, sendo o primeiro correspondente ao pior valor de remoção da nódoa e o segundo (5) correspondente ao melhor valor de remoção de nódoa.



**Figura 30:** Realização do ensaio com óleo de milho, peso cilíndrico e papel *glassine*.



**Figura 31:** Escala *Stain Release Replica* para avaliação das amostras em estudo.





## 4. Análise e discussão dos resultados

As fibras de PET possuem uma elevada uniformidade, resistência mecânica, à abrasão e aos reagentes químicos. Contudo, estas fibras em virtude de apresentarem uma elevada hidrofobicidade são difíceis de limpar porque as suas superfícies são mais repelentes à água.

Existem várias estratégias que podem ser adotadas para aumentar a hidrofiliidade do PET, tais como, por acabamento químico ou enxerto, ou através de tratamento químico com NaOH, ou por tratamento físico usando o plasma ou ainda pelo tratamento bioquímico com enzimas (Takke, et al., 2011; Butola, 2008).

O processo de modificação do PET foi efetuado em duas etapas: primeiramente efetuou-se a hidrólise alcalina do PET criando grupos hidroxilos e carboxílicos sobre a superfície e de seguida modificou-se a superfície do PET através da reação do PVA na presença de uma resina modificada com um catalisador incorporado. A hidrólise alcalina do PET foi feita com NaOH (3M) à temperatura de 55°C, durante 30 minutos, obtendo-se um toque macio e verificando-se apenas uma ligeira degradação do PET.

Antes de iniciar o processo de modificação do PET, efetuou-se a caracterização básica do substrato têxtil sem tratamento tal como referido no ponto 3.3.1.

O controlo do tratamento alcalino sobre o PET foi quantificado através da equação mencionada no ponto 3.3.2. Os valores médios das variações de peso após saponificação do PET encontra-se no ponto 4.2.1.

### 4.1. Caracterização básica do poliéster original

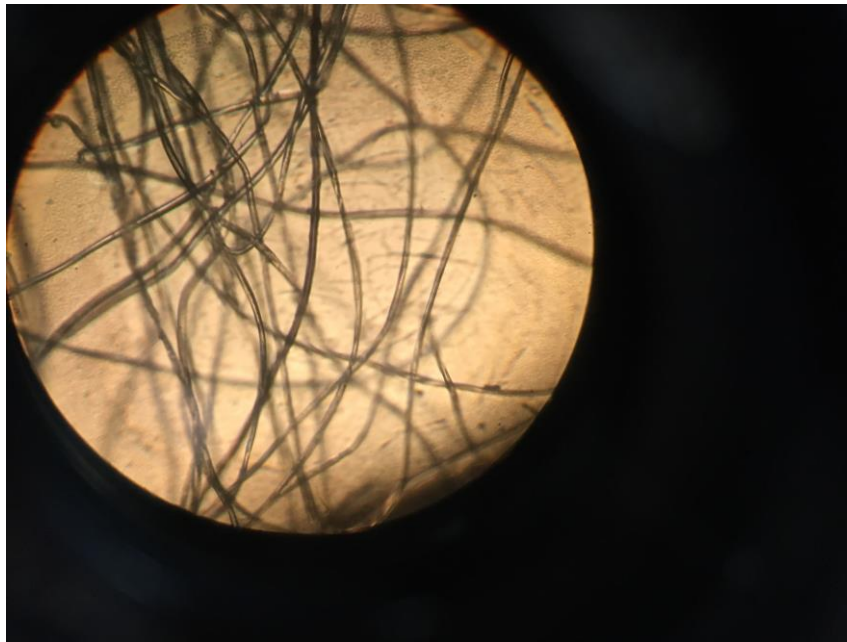
Neste trabalho realizaram-se vários ensaios com o objetivo de fazer a caracterização básica do PET original, nomeadamente, a observação microscópica, o debuxo, a massa linear dos fios, a textura, a espessura e a resistência ao rasgo.

Um dos primeiros ensaios realizados neste trabalho foi a vista longitudinal ao microscópio, a partir da qual se pode verificar que se trata de uma fibra não natural. Neste ensaio foram



observados microscopicamente os fios de teia e os fios de trama, verificando-se um filamento contínuo confirmando assim a sua composição de fios de PET tanto no sentido da teia como no sentido da trama.

Nas figuras 32 e 33 estão representadas as vistas longitudinais do tecido utilizado (fios de trama e fios de teia).



**Figura 32:** Vista longitudinal obtida ao microscópio (fios de trama).



**Figura 33:** Vista longitudinal obtida pelo microscópio (fios de teia).



Na tabela 4 estão identificadas todas as propriedades estudadas na caracterização básica do PET original.

**Tabela 4:** Caracterização básica do poliéster original.

Ensaio Realizado		Resultados		
Estrutura do Tecido		Tafetá $\frac{1}{1}A1$		
Contextura		Valor médio de 50x30 por centímetro		
Massa Por Unidade de Superfície		102 g/m <sup>2</sup>		
Massa Linear dos Fios	Teia	Valor Médio: 7,5 tex	Contração: 9,97%	Frisado: 11,08%
	Trama	Valor Médio: 17,37 tex	Contração: 7,82%	Frisado: 8,5%
Resistência ao Rasgo (método <i>Elmendorff</i> )	Teia	24,39 Newton		
	Trama	31,82 Newton		
Espessura		Valor Médio: 0,22 mm		

Não foi possível realizar o ensaio de determinação da torção de um fio retirado do tecido, uma vez que o fio não tem torção. O fio é composto por multifilamentos *inter-miglide*. Trata-se de um tratamento que se dá aos filamentos para conferir a coesão dos mesmos.

#### 4.2. Modificação química das fibras de poliéster hidrolisadas por reticulação com PVA e resina Adipret P-LF

A extensão da reação de reticulação entre os polióis nomeadamente o PVA e o PEG, com o PET depende de muitos fatores, entre eles, do peso molecular e da concentração do polímero, do tipo e da concentração do agente de reticulação, do catalisador, do tipo de tratamento, da temperatura e do tempo (Vigo, et al., 1986). No caso do PVA convém assinalar que a extensão da reação também poderá depender do grau de hidrólise. A gama das massas moleculares dos polióis que podem ser insolubilizadas é extensa ( $M_n$  de 600 – 20000) assim como as condições de termofixação (0,25 – 10 minutos a 80 – 200°C).

A hidrofiliidade, assim como as propriedades *soil-release* dos tecidos de PET, podem ser melhoradas utilizando polióis, nomeadamente o PEG e o PVA, uma vez que estes polímeros são hidrofílicos (Miranda, et al., 2017; Takke, et al., 2011; Fan, 2003).



De facto, as moléculas de PEG possuem dois grupos terminais hidroxilos e grupos éster ao longo das cadeias favorecendo ligações de hidrogénio com as moléculas de água. No caso das moléculas de PVA, estas possuem grupos hidroxilos ao longo das cadeias permitindo estabelecer-se ligações de hidrogénio com as moléculas de água. No entanto, o PET não possui um grupo quimicamente ativo capaz de reagir com o grupo -OH dos polióis, exceto com alguns grupos ácidos terminais, capazes de formar ligações de hidrogénio com o -OH (grupo terminal) ou grupos éster do PEG ou com os grupos OH do PVA. 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).

Após se efetuar a hidrólise do PET com uma solução de NaOH a 3M, procedeu-se à segunda etapa de modificação do polímero. Nesta segunda etapa realizou-se a modificação do polímero utilizando PVA com um peso molecular médio de 9000 – 10000 e com um grau de hidrólise de 80%. Este foi reticulado no tecido de PET em estudo, pelo processo *pad-dry-cure*, na presença de uma resina de DMDHEU quimicamente modificada, com diferentes concentrações.

Neste trabalho estudou-se a influência da concentração do PVA na modificação do PET pelo processo *pad-dry-cure* na presença da resina com um catalisador incorporado e consequentemente nas propriedades do substrato fibroso. As concentrações de PVA estudadas foram 25, 50 e 70 g/L. Estudou-se também a influência da concentração da resina de DMDHEU quimicamente modificada na funcionalização do PET, utilizando-se concentrações de 40 e 60 g/L.

#### **4.2.1. Avaliação das variações de peso associadas aos tratamentos com PVA e resina**

A avaliação das variações dos pesos médios em percentagem referem-se ao aumento de peso das amostras, provocados pela impregnação, secagem e termofixação com PVA (25, 50 e 70 g/L) na presença de uma resina modificada com diferentes concentrações (40 e 60 g/L). As amostras foram pesadas após acondicionamento em estufa durante 24 horas como referido no ponto 4.

Os resultados médios da variação do peso obtidos para cada um dos tratamentos efetuados, identificados como A, B, C, D, E, F, G e H, bem como as condições dos respetivos



acabamentos realizados e os respetivos valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação, encontram-se representados na tabela 5.

**Tabela 5:** Resultados da variação de peso das amostras de poliéster tratadas.

Tratamentos Realizados									
Sem Tratamento		X							
NaOH 3M			X	X	X	X	X	X	
Resina	40 g/L			X		X	X		
	60 g/L				X			X	
PVA	25 g/L					X			
	50 g/L						X	X	
	70 g/L							X	
Ensaio	Amostras								
		A	B	C	D	E	F	G	H
Número de Ensaio			10	6	6	8	7	8	6
Média			-5,31	0,96	1,38	3,32	4,97	5,92	7,84
Desvio Padrão			0,30	0,079	0,158	0,10	0,113	0,128	0,203
Coeficiente de Variação (%)			-5,650	8,227	11,431	3,102	2,275	2,116	2,592

Na figura 34 encontram-se graficamente representados os valores médios da variação de peso das amostras tratadas.

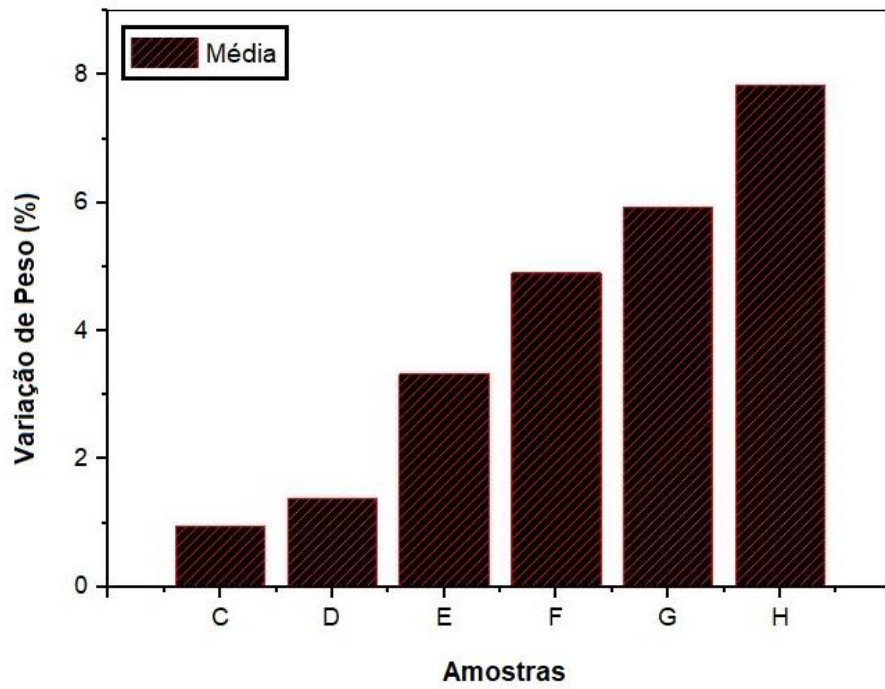


Figura 34: Valores médios da variação de peso das amostras tratadas.

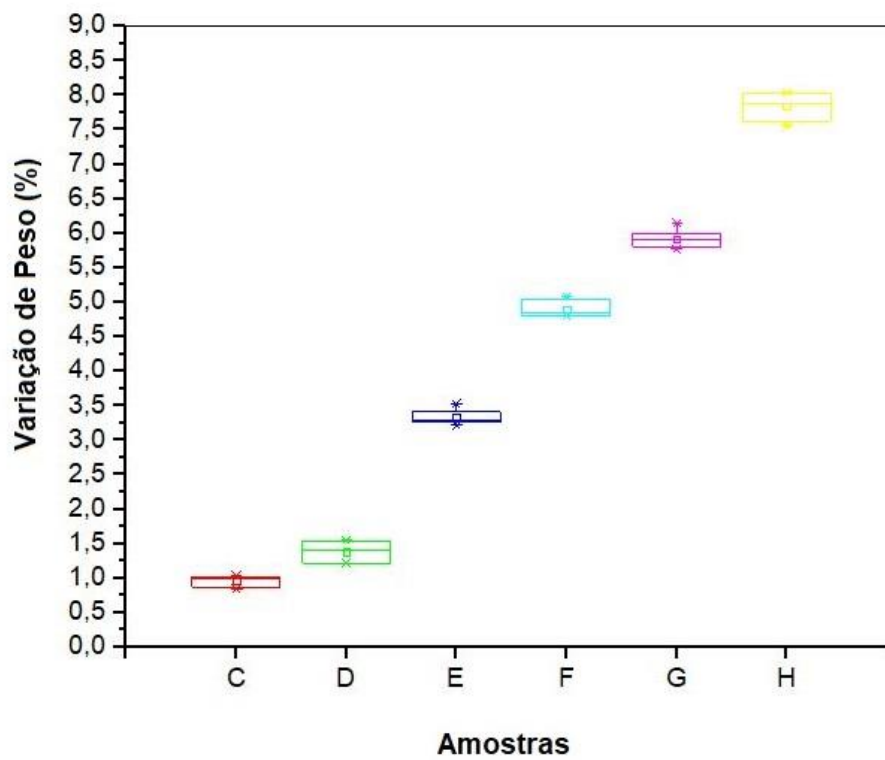


Figura 35: Boxplot dos valores médios da variação de peso.





De seguida realizou-se o teste de Tukey, ilustrado na figura 36, para calcular as diferenças das médias da variação de peso que possam ter influência estatística nos resultados.

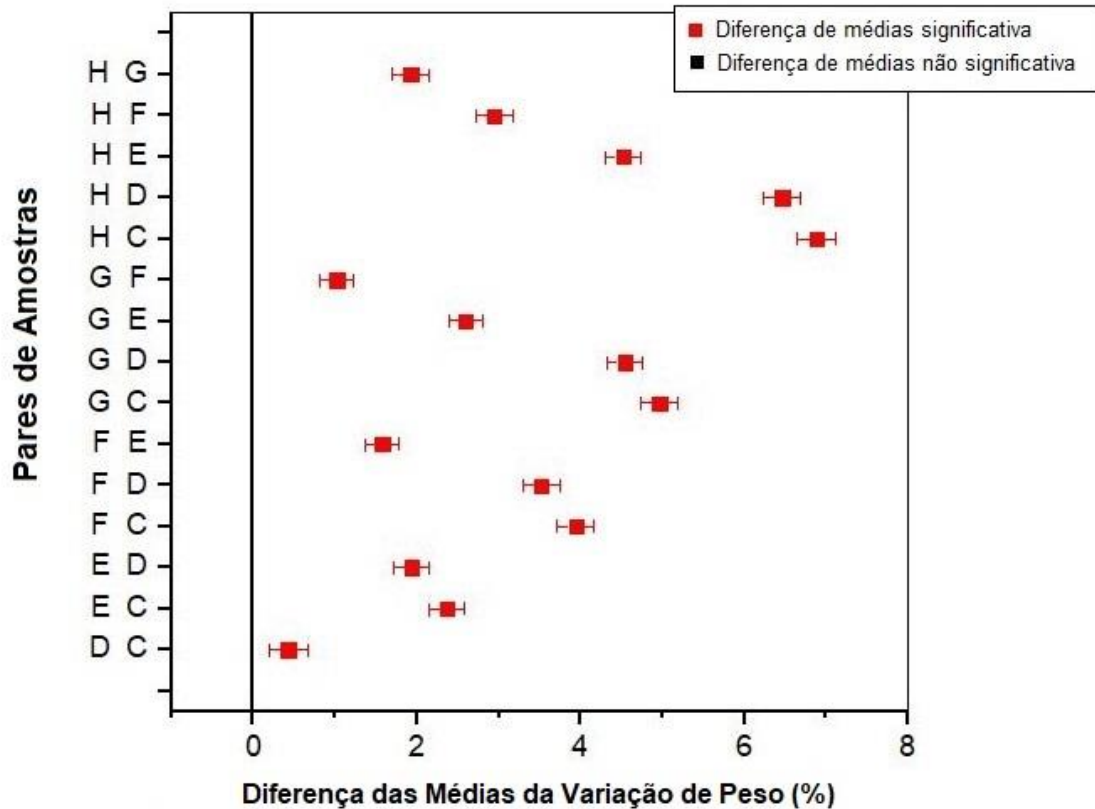


Figura 36: Comparação das diferenças das médias da variação de peso.

Através da análise da figura 36, 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 tratamento são consideradas significativas pois o intervalo de confiança não inclui o valor 0.

Após a análise dos resultados pode observar-se uma perda de peso para o caso do PET saponificado. Este resultado seria de esperar, uma vez que houve uma quebra das cadeias do PET de acordo com o mecanismo evidenciado anteriormente. Nos ensaios C e D observaram-se um aumento dos pesos. Segundo Vigo e Bruno, fibras como o PET, comparadas com o algodão, têm menos grupos funcionais disponíveis (como -OH) que podem ligar-se por *grafting* e/ou reagir diretamente com a resina DMDHEU (Vigo, et al., 1986). Com o aumento da concentração da



resina, de 40 para 60 g/L, obteve-se um aumento de peso o que indica que houve uma maior extensão da reação com a resina.

Verificou-se, em média, um aumento gradual da variação do peso com o aumento da concentração do PVA e da resina de cerca de 7,8%, podendo concluir-se que, a adição e a reticulação do polímero sobre o PET na presença da resina, foi bem sucedida.

#### **4.2.2. Avaliação da resistência à tração das amostras de poliéster original, saponificada e tratadas pelo processo *pad-dry-cure* na presença de PVA e resina**

Um dos objetivos deste trabalho foi estudar as propriedades mecânicas do PET saponificado e modificado por um processo *pad-dry-cure*, com PVA e resina fazendo variar as concentrações do polioliol e do agente reticulante.

As tabelas que se seguem mostram os valores médios obtidos para a resistência da força à ruptura e alongamento das amostras de PET sem qualquer tratamento, saponificado e modificado com PVA e resina, no sentido da teia e no sentido da trama do tecido em estudo.

As tabelas 6, 7, 8 e 9 evidenciam também para cada ensaio realizado, os respetivos valores do desvio padrão e coeficiente de variação, bem como as condições dos vários tratamentos efetuados sobre as amostras de PET.

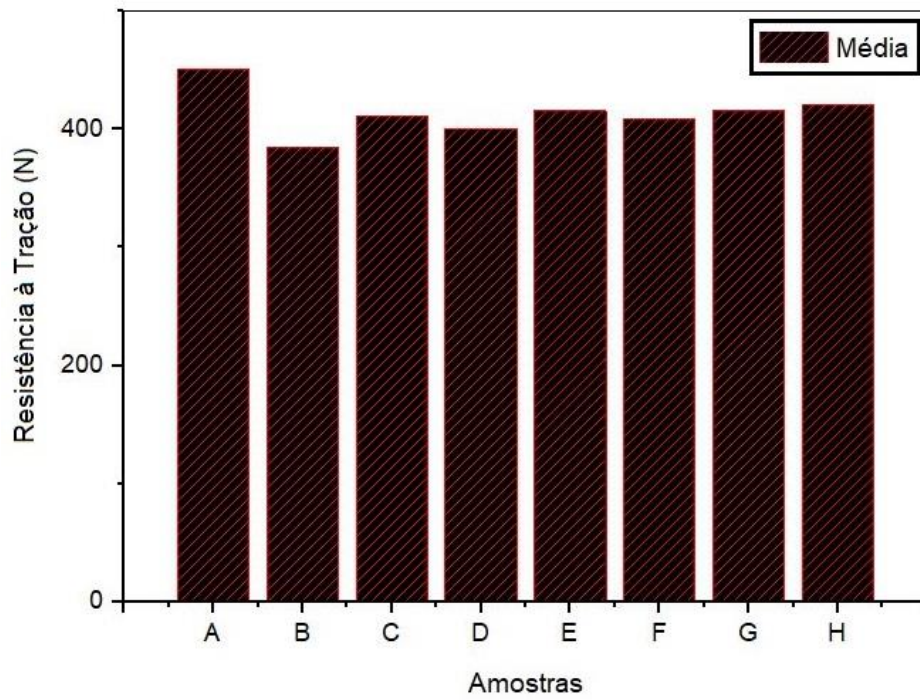
Da análise das tabelas 6 e 8, pode-se constatar que a resistência à tração do PET original é superior no sentido da trama do que no sentido da teia. O mesmo comportamento se verifica na resistência ao rasgo das amostras de PET original tanto no sentido da teia como no sentido da trama, já referenciado no ponto 4.1.



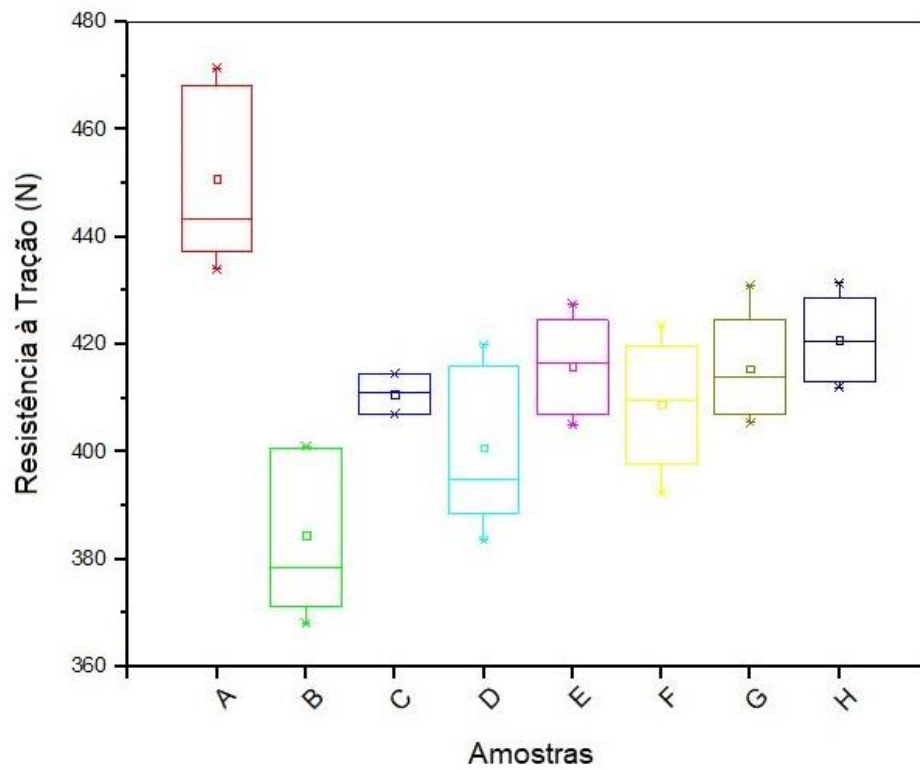
**Tabela 6:** Resultados da força à ruptura obtidos nos ensaios de resistência à tração no sentido da teia, dos tecidos de poliéster original e tratados.

Tratamentos Realizados								
Sem Tratamento	X							
NaOH 3M		X	X	X	X	X	X	X
Resina	40 g/L		X		X	X		
	60 g/L			X			X	X
PVA	25 g/L				X			
	50 g/L					X	X	
	70 g/L							X
Ensaio	Amostras							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Número de Ensaio	5	5	3	5	5	5	5	5
Média da Força à Ruptura (N)	450,90	384,46	410,83	400,72	415,90	408,88	415,48	420,80
Desvio Padrão da Força à Ruptura	16,368	15,327	3,753	14,863	9,120	11,948	10,024	8,144
Coefficiente de Variação da Força à Ruptura (%)	3,630	3,987	0,913	3,709	2,193	2,922	2,413	1,935

Na figura 37 encontra-se graficamente representados os valores médios da resistência à tração no sentido da teia.



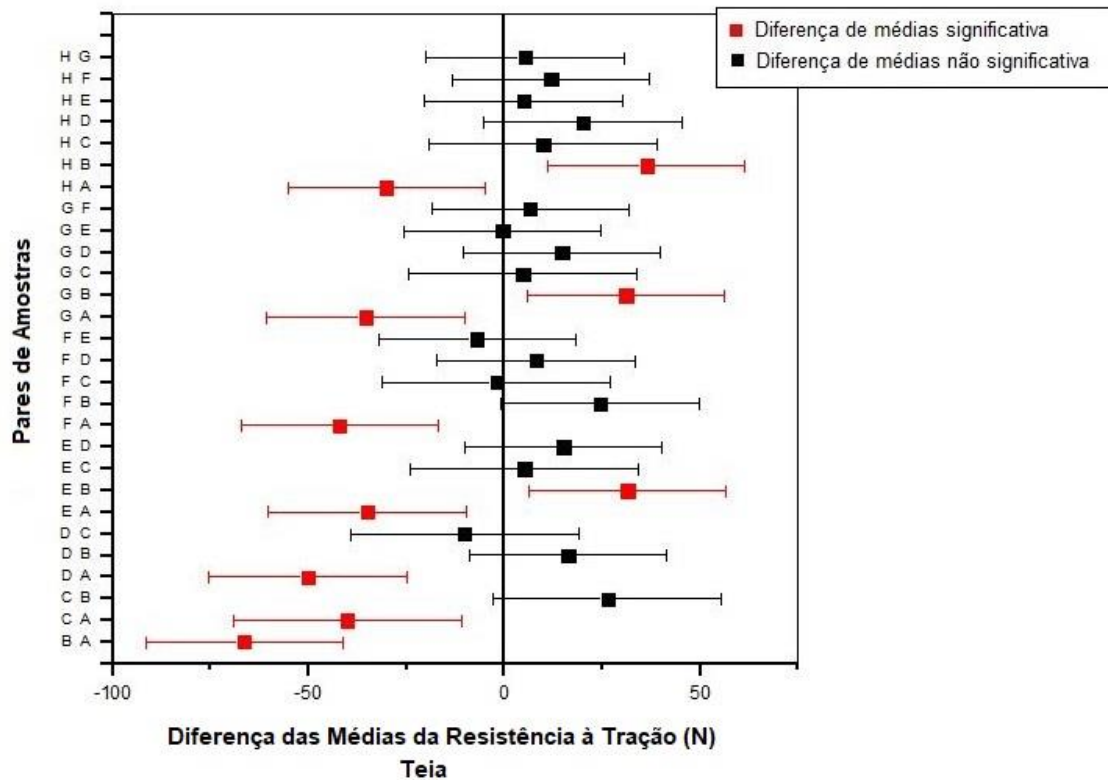
**Figura 37:** Valores médios da resistência à tração no sentido da teia.



**Figura 38:** Boxplot dos valores médios da resistência à tração no sentido da teia.



De seguida realizou-se o teste de Tukey, ilustrado na figura 39, para calcular as diferenças das médias da resistência à tração, no sentido da teia, que possam ter influência estatística nos resultados.



**Figura 39:** Comparação das médias da variação da resistência à tração no sentido da teia.

Através da análise da figura 39, 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 observar-se que apenas os pares de tratamentos BA, CA, DA, EA, EB, FA, GA, GB, HA e HB apresentam resultados médios significativamente diferentes entre si.

Assim, também se pode verificar que as diferenças de médias dos pares de tratamentos cujo intervalo de confiança inclui o valor 0 são consideradas não significativas. Da análise dos resultados obtidos, no que concerne às amostras de PET saponificados pode-se verificar que, há uma diminuição da resistência à tração no sentido da teia resultante da degradação das cadeias do polímero. Os valores médios obtidos da resistência à tração para o caso do PET saponificado



com resina (40 e 60 g/L) mostram que há uma melhoria em relação aos resultados obtidos no PET original, no sentido da teia.

Os resultados obtidos mostram que à medida que se aumenta a concentração de PVA e da resina há um aumento da resistência à tração em relação ao PET saponificado, no sentido da teia. Contudo, os valores da resistência à tração obtidos para os PET's tratados com PVA e resina, exibem valores inferiores em relação ao poliéster original apesar de haver uma melhoria da resistência à tração nos ensaios F, G e H. Como os pares dos tratamentos FC e FD não são estatisticamente significativos, assim como os pares GC e GD, os resultados não são conclusivos quanto à resistência à tração no sentido da teia.

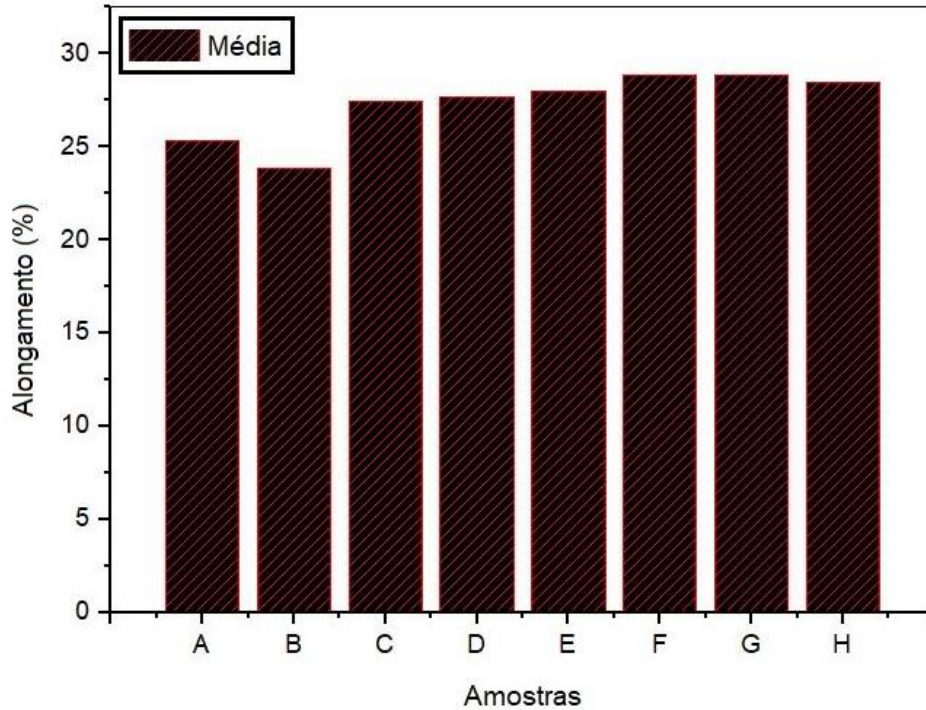
Os resultados obtidos para cada um dos acabamentos realizados, identificados pelas letras A até H, bem como as condições dos respectivos tratamentos efetuados, encontram-se representados na tabela 7 juntamente com os respectivos valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação.

**Tabela 7:** Resultados obtidos no ensaio da determinação do alongamento no sentido da teia nas amostras de poliéster original e tratados.

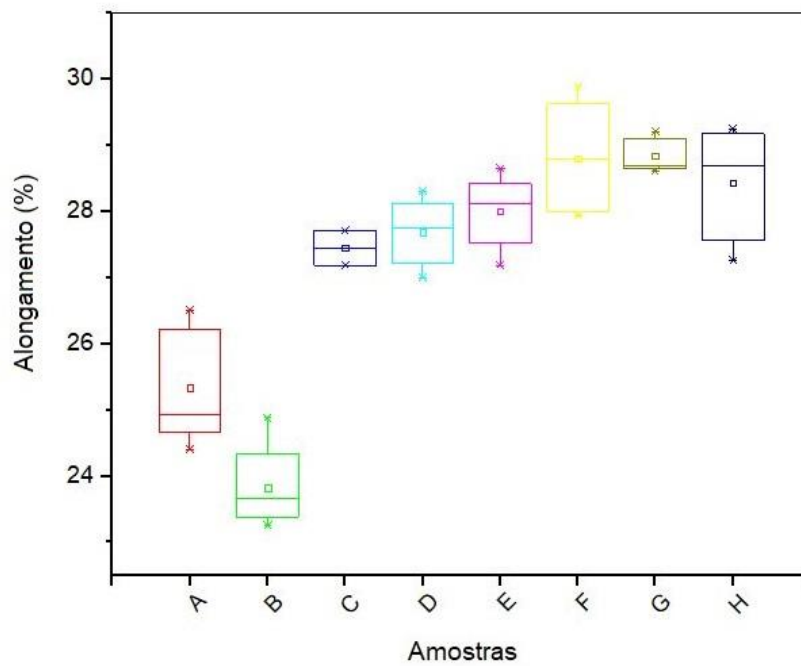
Tratamentos Realizados								
Sem Tratamento	X							
NaOH 3M		X	X	X	X	X	X	X
Resina	40 g/L		X		X	X		
	60 g/L			X			X	X
PVA	25 g/L				X			
	50 g/L					X	X	
	70 g/L							X
Ensaio	Amostras							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Número de Ensaio	5	5	3	5	5	5	5	5
Média do Alongamento (%)	25,34	23,82	27,45	27,69	28,00	28,80	28,84	28,43
Desvio Padrão do Alongamento	0,851	0,624	0,260	0,496	0,536	0,839	0,255	0,849
Coeficiente de Variação do Alongamento (%)	3,359	2,621	0,947	1,791	1,916	2,914	0,885	2,986



Na figura 40 encontra-se graficamente representados os valores médios do alongamento no sentido da teia.



**Figura 40:** Valor médio do alongamento no sentido da teia.

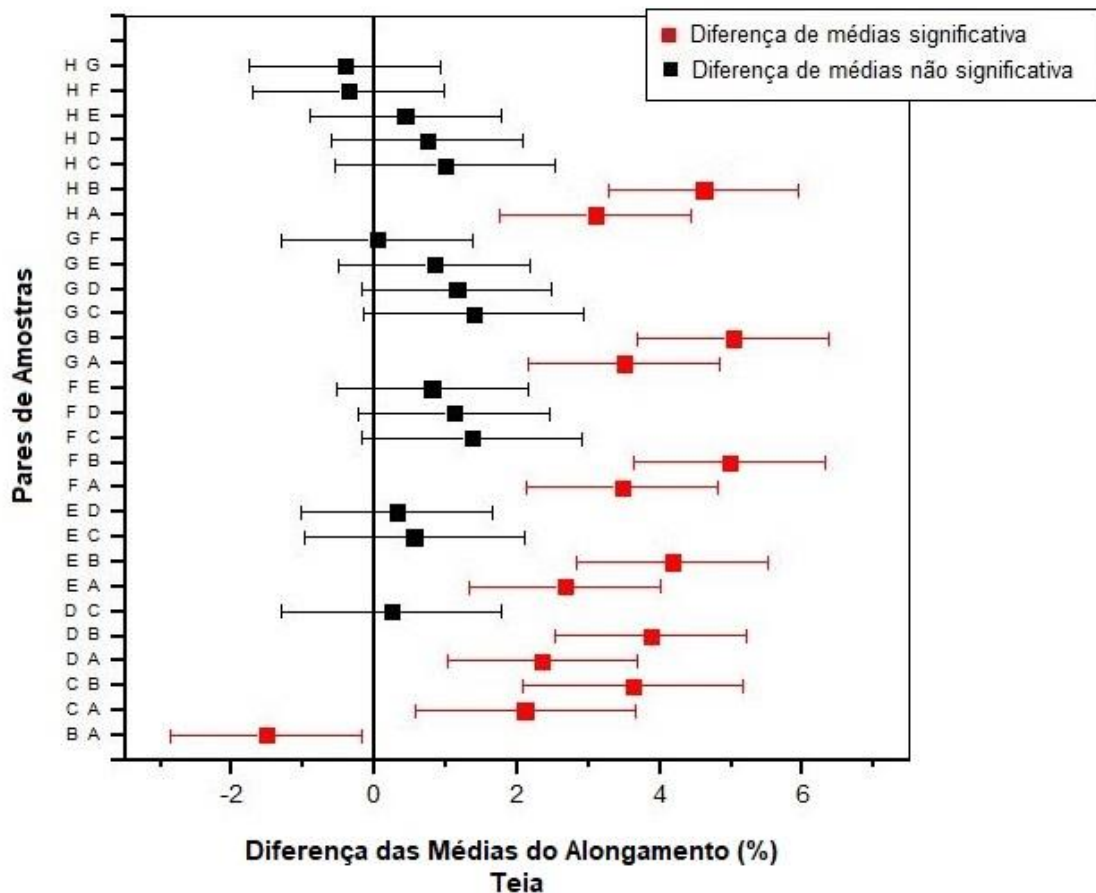


**Figura 41:** Bloxpot dos valores médios do alongamento no sentido da teia.





De seguida realizou-se o teste de Tukey, ilustrado na figura 42, para calcular as diferenças das médias do alongamento, no sentido da teia, que possam ter influência estatística nos resultados.



**Figura 42:** Comparação das médias da variação do alongamento no sentido da teia.

Através da análise da figura 42, 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 observar-se que as diferenças de médias obtidas para os pares de tratamentos DC, EC, ED, FC, FD, FE, GC, GD, GE, GF, HC, HD, HE, HF e HG, cujo intervalo de confiança inclui o valor 0 são consideradas não significativas. Pode observar-se que apenas os pares de tratamentos BA, CA, DA, DB, EA, EB, FA, GA, GB, HA e HB apresentam resultados médios significativamente diferentes entre si.

Após a saponificação do PET, há uma degradação das cadeias, o que poderá levar a uma diminuição da elasticidade do polímero modificado.





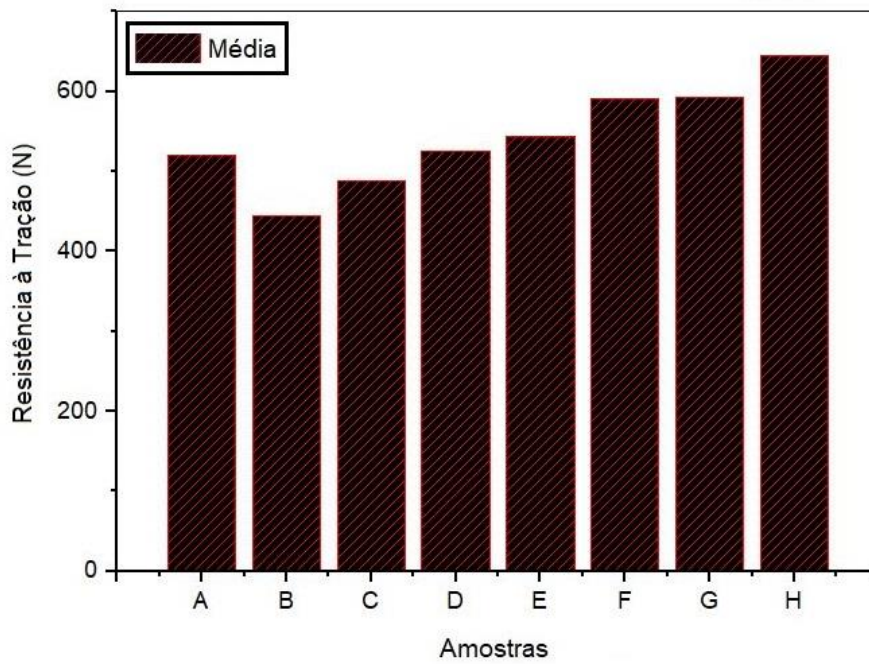
No que diz respeito aos valores médios de alongamento obtidos para o PET saponificado e tratado com PVA e resina, observa-se que com o aumento da concentração de PVA também aumenta o alongamento e consequentemente a elasticidade do polímero modificado no sentido da teia.

Os resultados obtidos para cada um dos acabamentos realizados, identificados pelas letras A até H, bem como as condições dos respetivos tratamentos efetuados, encontram-se representados na tabela 8, juntamente com os respetivos valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação.

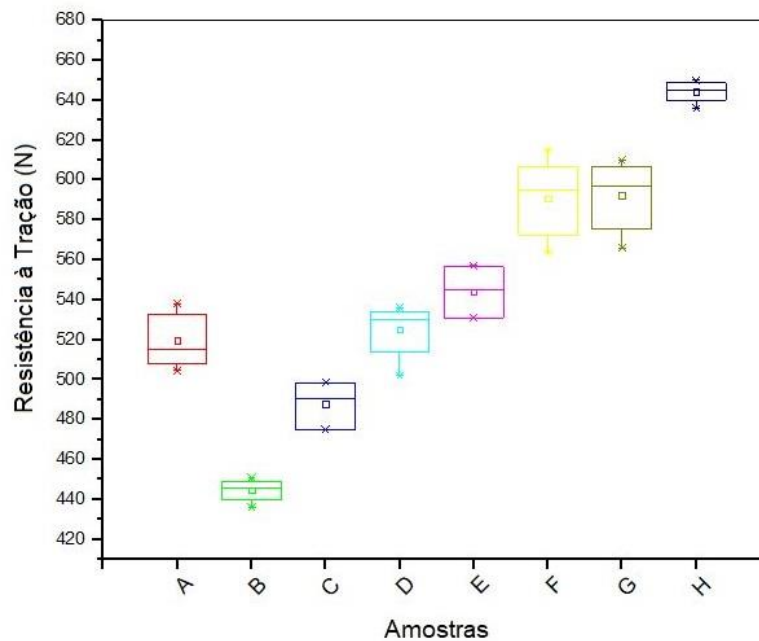
**Tabela 8:** Resultados da força à rotura obtidos nos ensaios de resistência à tração no sentido da trama, dos tecidos de poliéster original e tratados.

Tratamentos Realizados								
Sem Tratamento	X							
NaOH 3M		X	X	X	X	X	X	X
Resina	40 g/L		X		X	X		
	60 g/L			X			X	X
PVA	25 g/L				X			
	50 g/L					X	X	
	70 g/L							X
Ensaio	Amostras							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Número de Ensaio	5	5	3	5	5	5	5	5
Média da Força à Rutura (N)	519,5	444,6	488,0	525,2	544,0	590,6	592,4	644,50
Desvio Padrão da Força à Rutura	13,38	5,54	11,95	13,46	12,76	19,16	17,44	5,29
Coeficiente de Variação da Força à Rutura (%)	2,57	1,25	2,45	2,56	2,35	3,24	2,95	0,82

Na figura 43 encontra-se graficamente representados os valores médios da resistência à tração no sentido da trama.

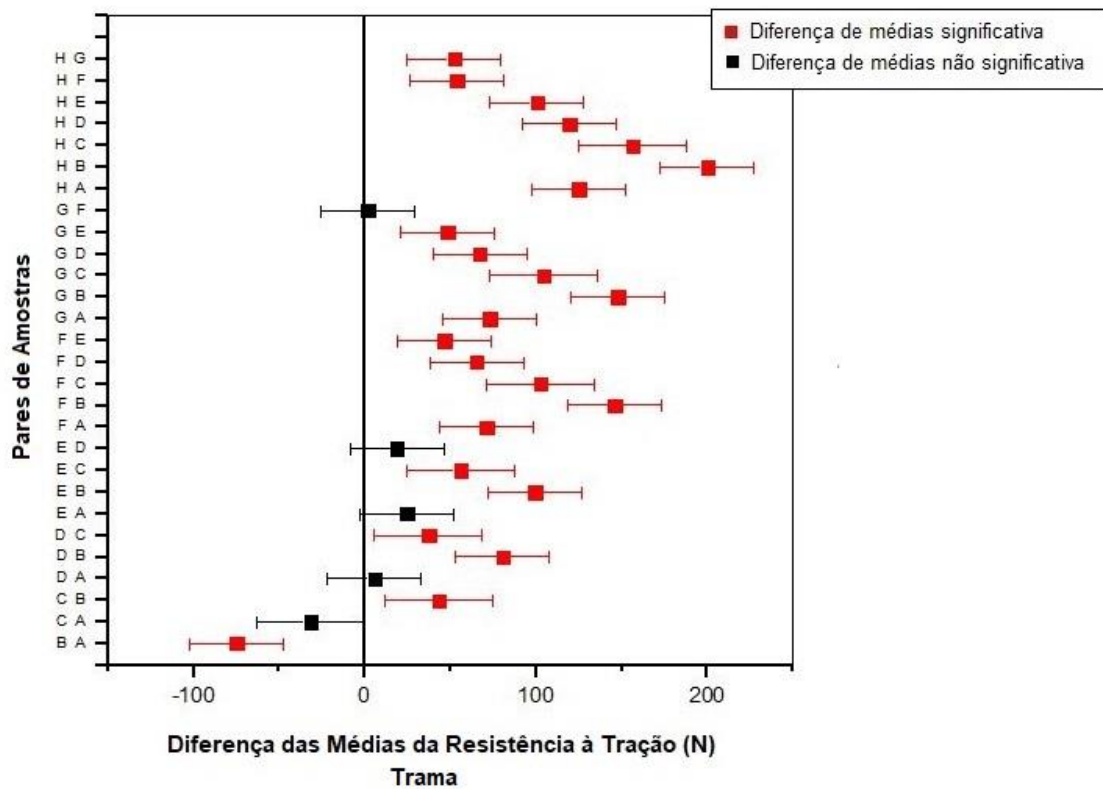


**Figura 43:** Valor médio da resistência à tração no sentido da trama.



**Figura 44:** Boxplot dos valores médios da resistência à tração no sentido da trama.

De seguida realizou-se o teste de Tukey, ilustrado na figura 45, para calcular as diferenças das médias da resistência à tração, no sentido da trama, que possam ter influência estatística nos resultados.



**Figura 45:** Comparação das médias da variação da resistência à tração no sentido da trama.

Através da análise da figura 45, 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 os pares de tratamentos, BA, CB, DB, DC, EB, EC, FA, FB, FC, FD, FE, GA, GB, GC, GD, GE, HA, HB, HC, HD, HE, HF e HG apresentam resultados médios significativamente diferentes entre si.

A figura 45 apresenta também os resultados relativos às diferenças de médias dos pares de tratamentos CA, DA, EA, ED e GF, cujo intervalo de confiança inclui o valor 0, sendo por isso, consideradas não significativas.

Da análise dos resultados obtidos, no que concerne às amostras de PET saponificados, pode-se verificar que há uma diminuição da resistência à tração no sentido da trama resultante da degradação das cadeias do polímero após hidrólise alcalina. Estes resultados estão de acordo com os obtidos para o poliéster saponificado na direção da teia. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores em que é conhecido o impacto da hidrólise alcalina do PET, tanto no que diz



respeito ao aumento da sua hidrofiliidade, assim como, na diminuição da sua resistência mecânica (Miranda, et al., 2017; Butola, 2008).

Da análise dos resultados observa-se um aumento da resistência à tração das amostras de PET tratadas, com o incremento da concentração do PVA e resina, com exceção do par GF em que não existe diferenças significativas, no sentido da trama.

Os resultados obtidos para cada um dos acabamentos realizados, identificados pelas letras A até H, bem como as condições dos respetivos tratamentos efetuados, encontram-se representados na tabela 9, juntamente com os respetivos valores médios, desvio padrão e coeficiente de variação.

**Tabela 9:** Resultados obtidos no ensaio da determinação do alongamento no sentido da trama nas amostras de poliéster original e tratados.

Tratamentos Realizados								
Sem Tratamento	X							
NaOH 3M		X	X	X	X	X	X	X
Resina	40 g/L		X		X	X		
	60 g/L			X			X	X
PVA	25 g/L				X			
	50 g/L					X	X	
	70 g/L							X
Ensaio	Amostras							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Número de Ensaio	5	5	3	5	5	5	5	5
Média do Alongamento (%)	13,80	13,45	16,12	17,06	17,11	18,83	18,13	19,08
Desvio Padrão do Alongamento	0,214	0,236	0,655	0,209	0,333	0,470	0,297	0,370
Coeficiente de Variação do Alongamento (%)	1,548	1,758	4,062	1,223	1,947	2,495	1,635	1,940

Na figura 46 encontra-se graficamente representados os valores médios da resistência à tração no sentido da trama.

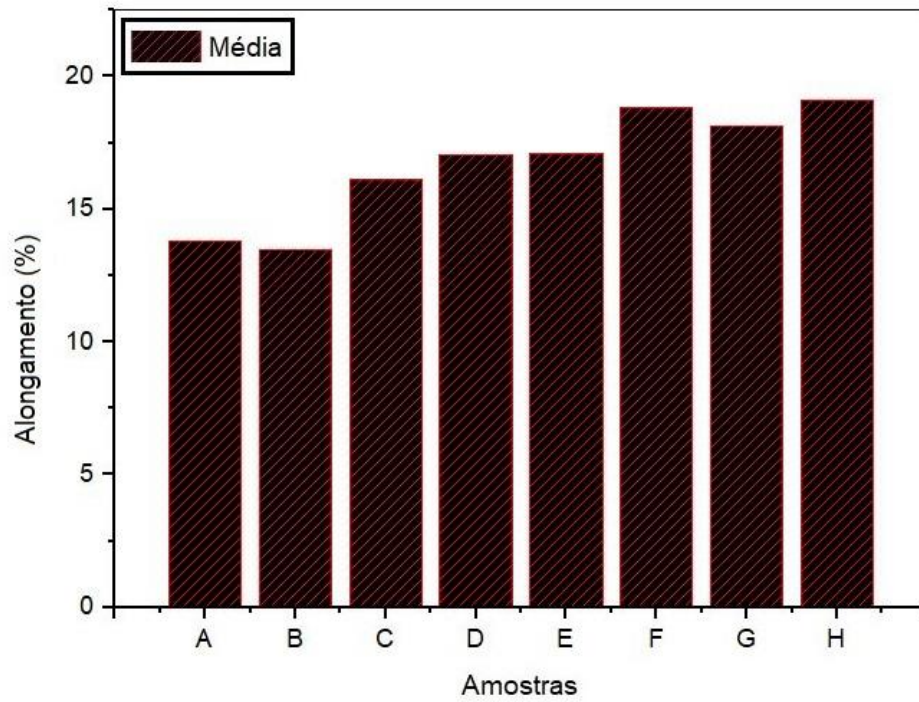


Figura 46: Valor médio do alongamento no sentido da trama.

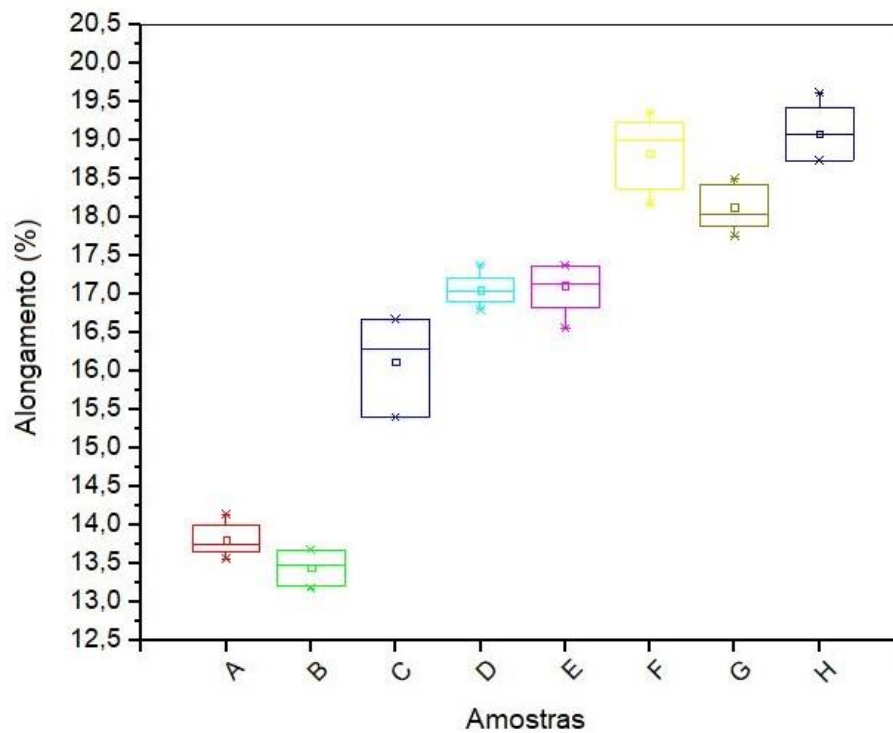
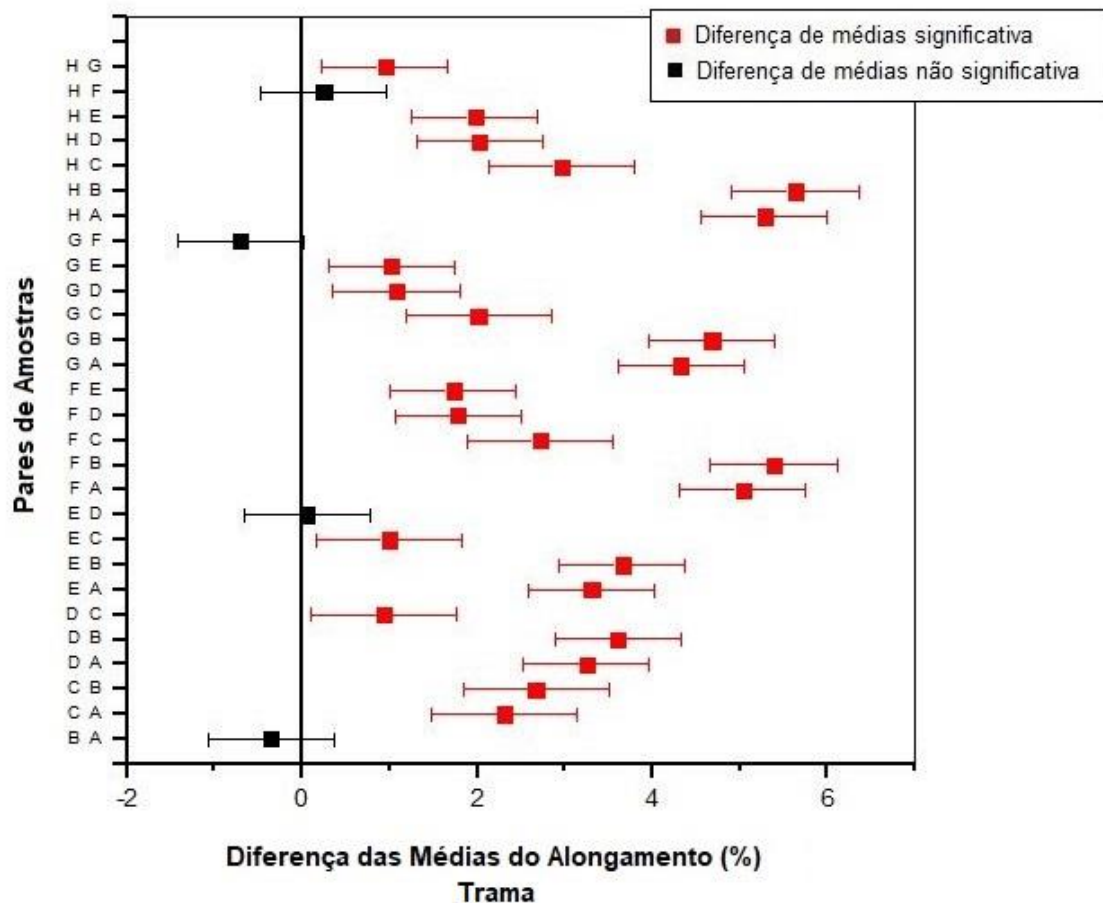


Figura 47: Boxplot dos valores médios do alongamento no sentido da trama.



De seguida realizou-se o teste de Tukey, ilustrado na figura 48, para calcular as diferenças das médias da variação do alongamento no sentido da trama, que possam ter influência estatística nos resultados.



**Figura 48:** Comparação das médias da variação do alongamento no sentido da trama.

Através da análise da figura 48, 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 BA, ED, GF e HF, cujo intervalo de confiança inclui o valor 0 são consideradas não significativas.

Em comparação com os valores das médias da variação do alongamento no sentido da trama, observa-se que as diferenças de médias dos pares de tratamento são consideradas significativas.

Após a saponificação do PET, há uma degradação das cadeias, o que poderá levar a uma diminuição da elasticidade do polímero modificado.



No que diz respeito aos valores médios de alongamento obtidos para o PET saponificado e tratado com PVA e resina, observa-se que com o aumento da concentração de PVA também aumenta o alongamento e conseqüentemente a elasticidade do polímero modificado no sentido da trama.

Poder-se-á concluir que a modificação do PET com o PVA e a resina modificada, pelo processo *pad-dry-cure* permite uma melhoria significativa das propriedades mecânicas, nomeadamente da resistência à tração no sentido da trama. O maior valor obtido da resistência à tração corresponde ao PET tratado com PVA de massa molecular média 9000 – 10000 e um grau de hidrólise de 80%, com uma concentração de 70 g/L e 60 g/L de resina (644,50 N). No sentido da teia, a resistência à tração do PET tratado com 70 g/L de PVA na presença de 60 g/L de resina é ligeiramente menor (420,8 N) do que o PET sem tratamento. Há uma perda de 6,86% da resistência à tração relativamente ao PET original.

A modificação do PET com PVA e na presença da resina pelo processo *pad-dry-cure* também leva a um aumento significativo da percentagem de alongamento em relação ao PET original no sentido da teia e da trama, como se verificou anteriormente. O maior valor do alongamento obtido no sentido da teia corresponde ao PET tratado com PVA com uma concentração de 50 g/L e 60 g/L de resina (28,84%).

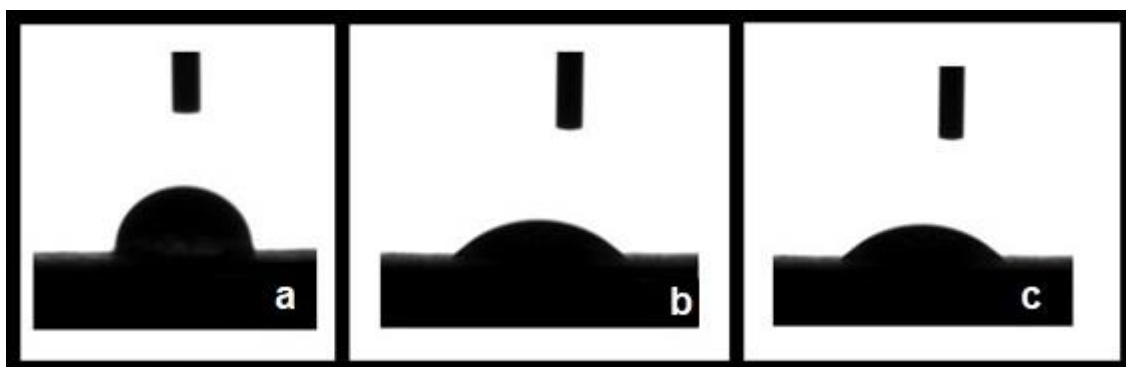
O maior valor obtido do alongamento no sentido da trama corresponde ao PET tratado com PVA de massa molecular média 9000 – 10000 e um grau de hidrólise de 80%, com uma concentração de 70 g/L e 60 g/L de resina (19,084%).

Quando se utiliza o mesmo substrato, neste caso o PET, e quando se verifica um aumento da resistência à tração após modificação, também há uma tendência para aumentar o alongamento (Booth, 1968). Pode-se partir do pressuposto que existe uma relação entre a resistência e o alongamento do PET após modificação.



#### 4.2.3. Avaliação do ângulo de contacto das amostras de poliéster originais e tratadas pelo processo *pad-dry-cure* na presença de PVA e resina

O comportamento estático do ângulo de contacto de uma gota de água destilada sobre a superfície das amostras de PET originais e dos PET's saponificados e tratados pelo processo referido na presença do PVA e resina são evidenciados na figura 49.



**Figura 49:** Ângulos de contacto ( $\theta$ ) de uma gota de água sobre uma superfície de poliéster não tratado (a); amostra de poliéster tratado com NaOH a 3M (b); amostra de poliéster tratado por um processo *pad-dry-cure*, na presença do PVA de massa molecular média 9000-10000, 80% hidrolisado (50 g/L), e resina de concentração 40 g/L (c).

Quando se adiciona uma gota de água destilada sobre a superfície do PET sem tratamento, verifica-se que, esta tem dificuldade em penetrar no tecido devido ao seu caráter hidrofóbico (figura 49, imagem a). Da análise da figura 49, imagem b, podemos observar que com a hidrólise alcalina, a amostra torna-se mais hidrófila. Quando se efetuou a modificação do PET na presença de 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina pelo processo *pad-dry-cure*, pode-se constatar da figura 49, imagem c, que a amostra se torna mais hidrófila.

Os resultados obtidos para cada um dos acabamentos realizados, identificados pelas letras A, B e C bem como as condições dos respetivos tratamentos efetuados, encontram-se representados na tabela 10, juntamente com os respetivos valores médios, desvios padrão e coeficientes de variação.



**Tabela 10:** Valores médios dos ângulos de contacto do poliéster original, e tratados.

Tratamentos Realizados				
Sem Tratamento		X		
NaOH 3M			X	X
Resina	40 g/L			X
	60 g/L			
PVA	25 g/L			
	50 g/L			X
	70 g/L			
Ensaio		Amostras		
		A	B	C
Número de Ensaio		8	5	5
Média		95,0	36,2	33,9
Desvio Padrão		3,32	2,66	2,04
Coeficiente de Variação (%)		3,49	7,40	6,01

Da análise dos resultados referenciados na tabela 10, pode-se constatar que a média dos ângulos de contacto obtida para o PET original é de  $95,0^\circ$ , o que comprova a hidrofobicidade do polímero. Com a hidrólise alcalina do PET, a fibra torna-se mais hidrófila ( $36,2^\circ$ ) em virtude da quebra das cadeias do PET, com formação de grupos ácidos e hidroxilos.

Na figura 50 encontra-se graficamente representados os valores médios do ângulo de contacto das amostras estudadas.

A figura 51 mostra a representação gráfica da *boxplot* face à sua dispersão, para o valor médio, máximo, mínimo, mediana, primeiro e terceiro quartil. Realizou-se o tratamento estatístico dos resultados baseado no teste de Tukey (figura 52), com o objetivo de identificar as médias que, tomadas duas a duas, diferem significativamente entre si, e assim, possam ter influência estatística nos resultados.

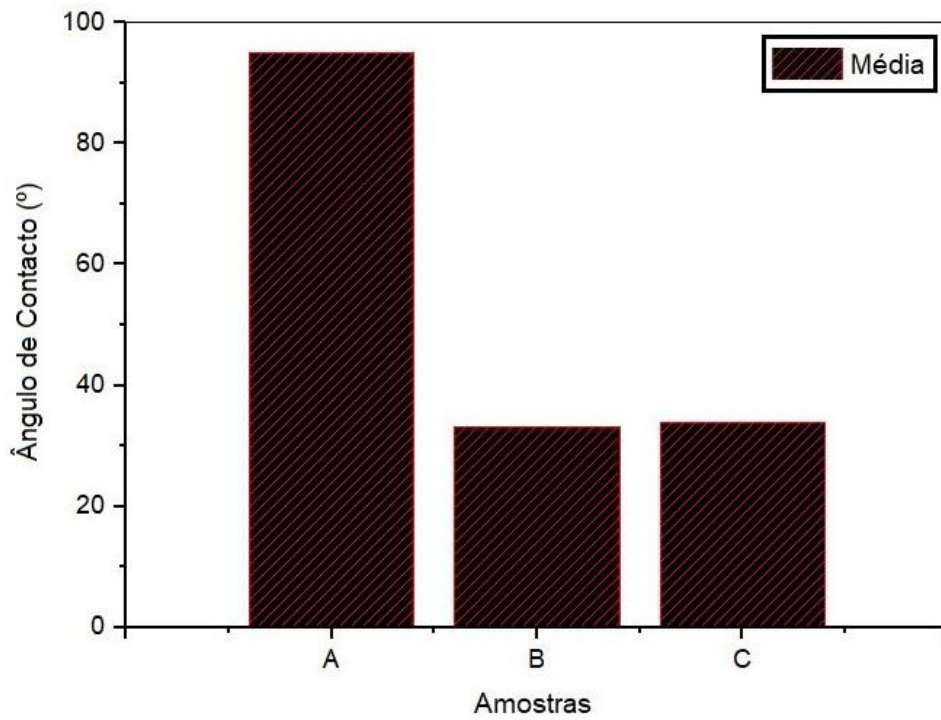


Figura 50: Valor médio do ângulo de contacto.

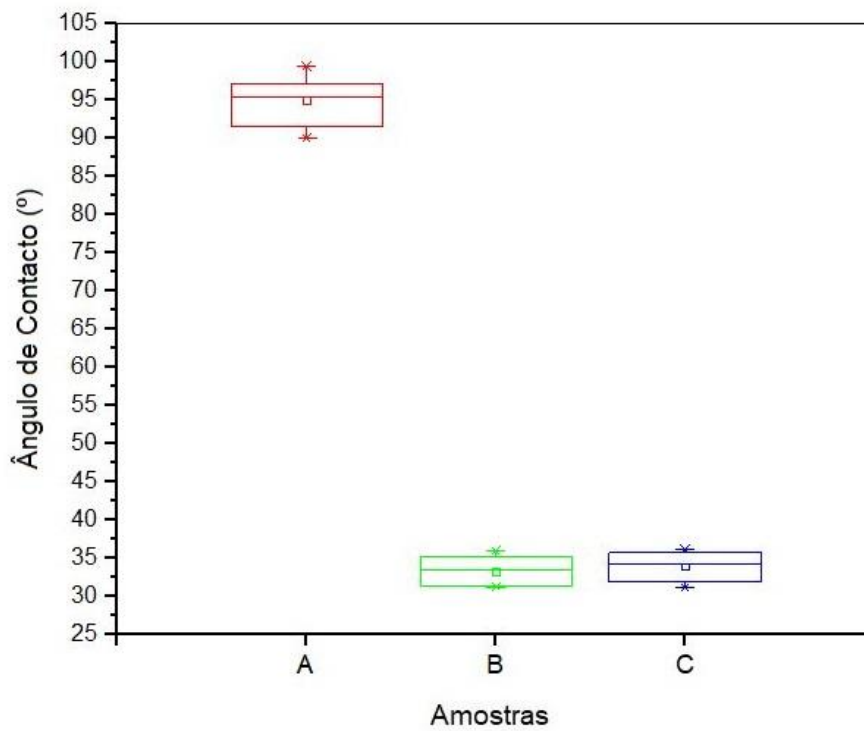
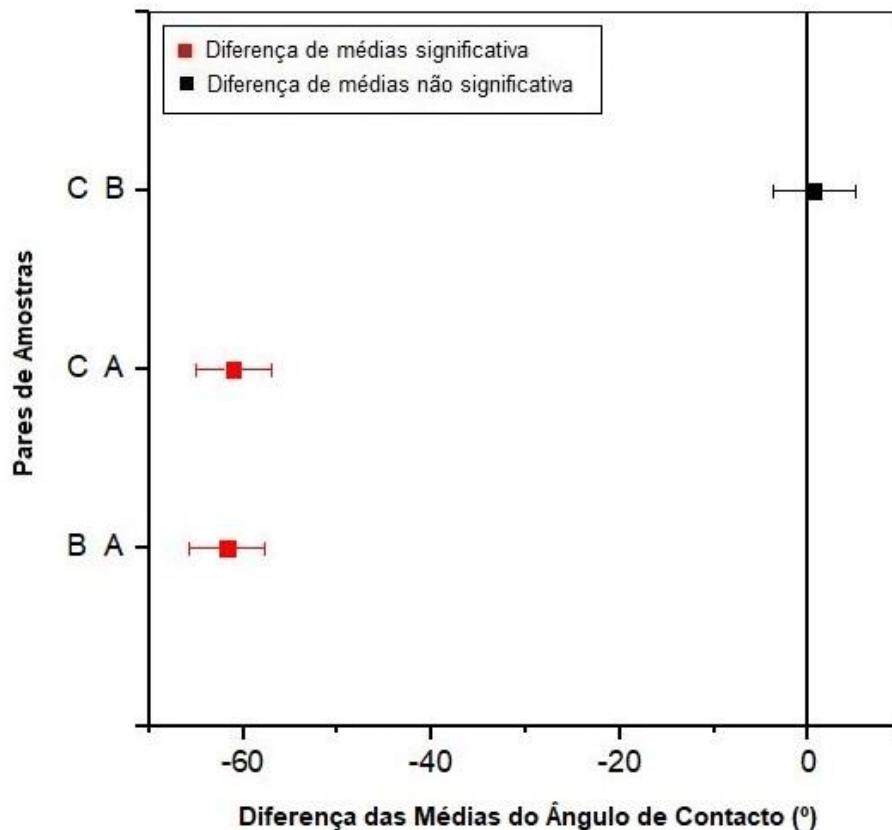


Figura 51: Boxplot dos valores médios do ângulo de contacto.



**Figura 52:** Comparação das médias de variação do ângulo de contacto.

Da análise da figura 52, no 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 constatar que apenas os pares de tratamentos BA e CA, apresentam resultados médios significativamente diferentes entre si. No caso do par CB a diferença de médias é considerada não significativa uma vez que para o intervalo de confiança inclui o valor 0.

Posto isto, pode-se concluir que a amostra de PET tratada com 50 g/L de PVA na presença de 40 g/L de resina torna-se mais hidrófila ( $33,9^\circ$ ) em relação à amostra de PET original ( $95^\circ$ ). Estes resultados estão de acordo com estudos efetuados por Vigo e Bruno, que afirmam que o aumento da capacidade de absorção de água e o teor de humidade do PET modificado é devido também à natureza hidrofílica do polímero reticulado, neste caso do PVA (Vigo, et al., 1986). Apesar de haver uma melhoria significativa da hidrofílicidade do PET tratado com o PVA e resina nas condições referidas, em relação à fibra original, este acabamento possui um grau de eficácia idêntico à saponificação do PET, no que diz respeito a esta propriedade.



#### 4.2.4. Avaliação da permeabilidade ao ar das amostras de poliéster tratadas pelo processo *pad-dry-cure* na presença de PVA e resina

Neste trabalho estudou-se a permeabilidade ao ar dado que o tratamento efetuado pode influenciar a porosidade dos materiais fibrosos e conseqüentemente esta propriedade.

Os resultados obtidos para cada um dos acabamentos, identificados pelas letras A até H, assim como as condições dos respetivos tratamentos efetuados, estão evidenciados na tabela 11, juntamente com os respetivos valores médios, desvio padrão e coeficientes de variação. Na figura 53 encontra-se graficamente representado o valor médio da permeabilidade ao ar registada para cada um dos tratamentos.

**Tabela 11:** Valores médios da permeabilidade ao ar ( $L/m^2/s$ ), do poliéster original e tratados.

Tratamentos Realizados								
Sem Tratamento	X							
NaOH 3M		X	X	X	X	X	X	X
Resina	40 g/L			X		X	X	
	60 g/L				X			X
PVA	25 g/L					X		
	50 g/L						X	X
	70 g/L							X
Ensaio	Amostras							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Número de Ensaio	10	10	10	10	10	10	10	10
Média	45,35	76,98	69,70	85,61	95,86	107,20	83,44	73,31
Desvio Padrão	0,905	1,805	1,807	2,078	2,742	1,687	1,435	0,861
Coefficiente de Variação (%)	1,995	2,345	2,592	2,427	2,860	1,573	1,719	1,174

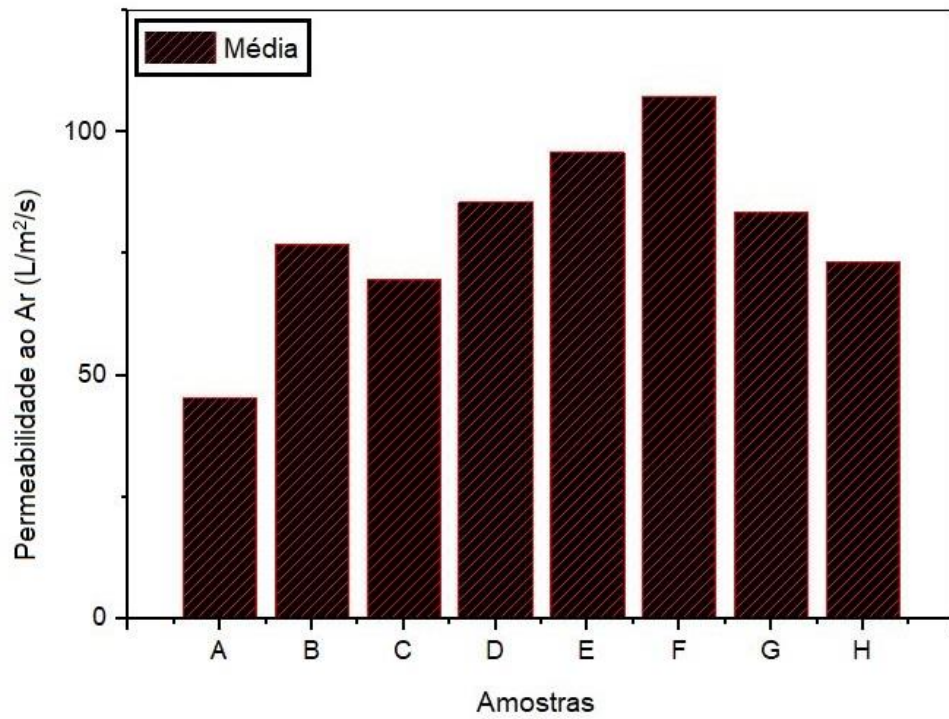


Figura 53: Valores médios da permeabilidade ao ar.

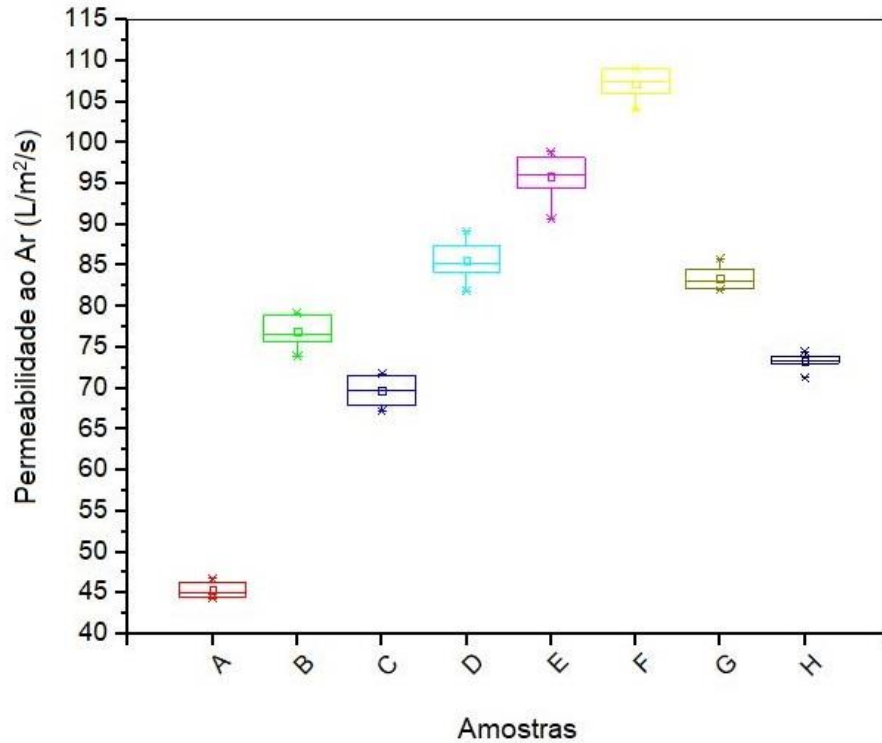
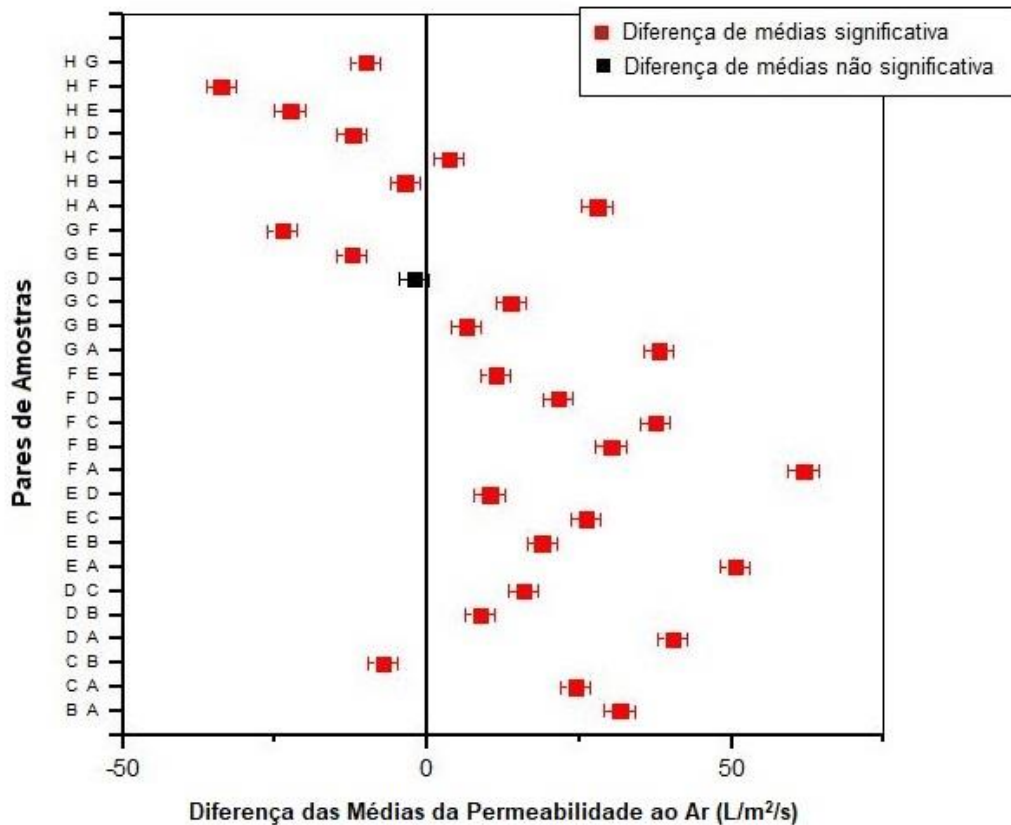


Figura 54: Boxplot dos valores médios da permeabilidade ao ar.



De seguida realizou-se o teste de Tukey, ilustrado na figura 55, para calcular as diferenças das médias da permeabilidade ao ar que possam ter influência estatística nos resultados.



**Figura 55:** Comparação das médias de variação da permeabilidade ao ar.

Através da análise da na figura 55, 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 observar-se que a maioria das diferenças de médias dos pares de tratamento são consideradas significativas.

Da análise da figura 55 pode verificar-se que apenas o par de tratamentos GD apresenta resultados médios significativamente iguais entre si.

Pode concluir-se que, após a saponificação do PET, há um aumento da permeabilidade ao ar, resultante da quebra das cadeias de PET e de um aumento da porosidade. Quando se trata a fibra com NaOH verifica-se uma diminuição dos diâmetros destas e a estrutura do tecido de PET torna-se mais aberta, o que leva a um aumento da permeabilidade ao ar (Mousazadegan, et al., 2010).



Posteriormente tratou-se o PET saponificado com a resina Adipret P-LF, com uma concentração de 40 g/L e obteve-se um valor médio de 69,70 L/m<sup>2</sup>/s. Este resultado era expectável, uma vez que a resina vai reticular o PET saponificado e diminuir a porosidade do material têxtil e conseqüentemente reduzir a permeabilidade ao ar do material têxtil modificado.

Quando se aumenta a concentração da resina para 60 g/L esperar-se-ia uma diminuição maior da permeabilidade ao ar pelas razões apontadas anteriormente. Tal não sucedeu uma vez que se obteve um valor médio de 85,61 L/m<sup>2</sup>/s. Constata-se o mesmo comportamento referente a um aumento significativo da permeabilidade ao ar por parte das amostras tratadas com soluções de PVA com concentrações de 25 e 50 g/L na presença de 40 g/L resina. Este aumento da permeabilidade ao ar não era esperado uma vez que com a reticulação seria de esperar uma diminuição desta propriedade. Em relação aos pares de tratamentos GD não há diferenças significativas pelo que estes resultados são inconclusivos. No que diz respeito aos pares de tratamentos HD, observou-se uma diminuição da permeabilidade ao ar 73,31 L/m<sup>2</sup>/s e conseqüentemente uma diminuição da porosidade em relação ao tratamento D (85,61 L/m<sup>2</sup>/s), o que seria de esperar pelas razões apontadas anteriormente.

#### **4.2.5. Avaliação do índice de permeabilidade ao vapor de água das amostras de poliéster tratadas pelo processo *pad-dry-cure* na presença de PVA e resina**

As alterações químicas produzidas no PET decorrentes das modificações efetuadas e as implicações que as mesmas provocam ao nível da hidrofiliidade dos materiais são suscetíveis de alterar a sua permeabilidade ao vapor de água e conseqüentemente a sua respirabilidade. Deste modo efetuou-se o estudo do índice de permeabilidade ao vapor de água dos materiais modificados nas condições indicadas na tabela 12.



**Tabela 12:** Valores médios do índice de permeabilidade ao vapor de água.

Tratamentos Realizados							
Sem Tratamento		X					
NaOH 3M			X	X	X	X	
Resina	40 g/L			X	X		
	60 g/L					X	
PVA	25 g/L			X			
	50 g/L				X	X	
	70 g/L					X	
Ensaio		Amostras					
		A	B	E	F	G	H
Número de Ensaio		2	2	2	2	2	
Índice de PVA	1	89,46	99,49	95,36	94,80	93,84	100,87
	2	94,58	93,37	93,66	95,70	95,50	96,97
Valor Médio do Índice de Permeabilidade ao Vapor de Água (%)		92,02	96,43	94,51	95,25	94,67	98,92
Desvio Padrão		3,620	4,327	1,202	0,636	1,174	2,758
Coeficiente de Variação (%)		3,934	4,488	1,272	0,668	1,240	2,788

Na figura 56 encontra-se graficamente representado os valores médios do índice de permeabilidade ao vapor de água registados para cada um dos tratamentos.



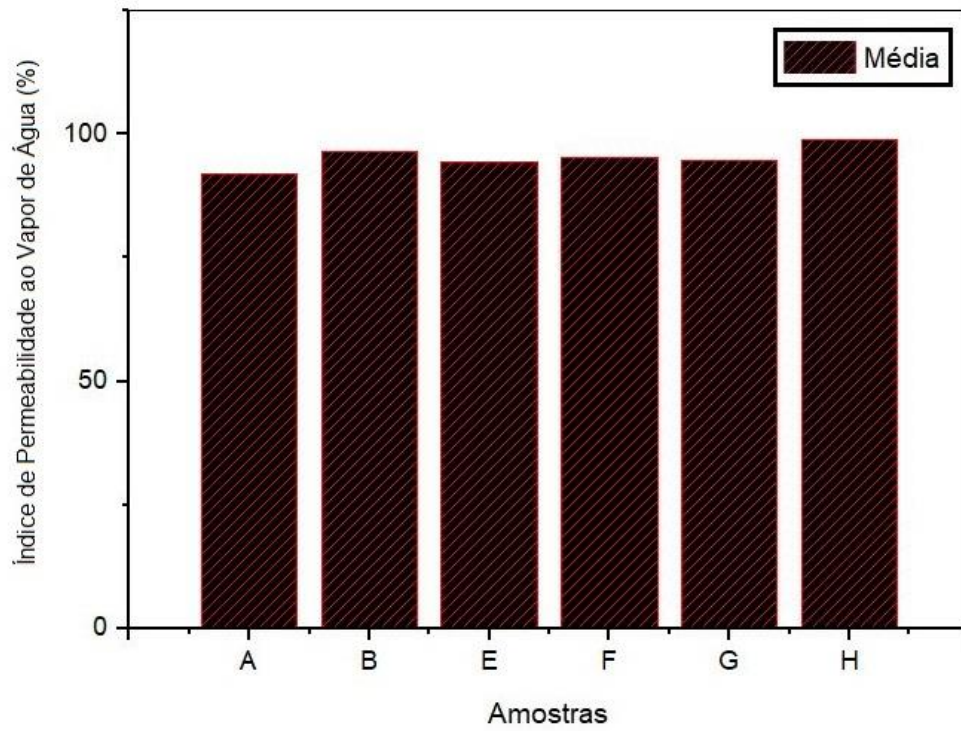


Figura 56: Valores médios do índice de permeabilidade ao vapor de água.

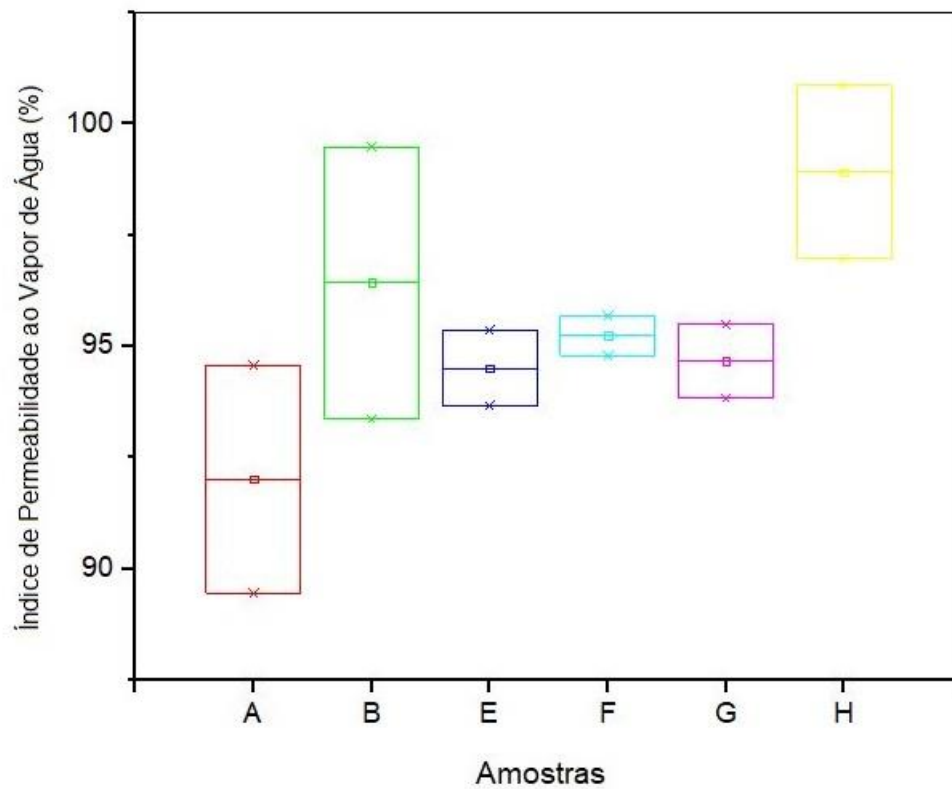
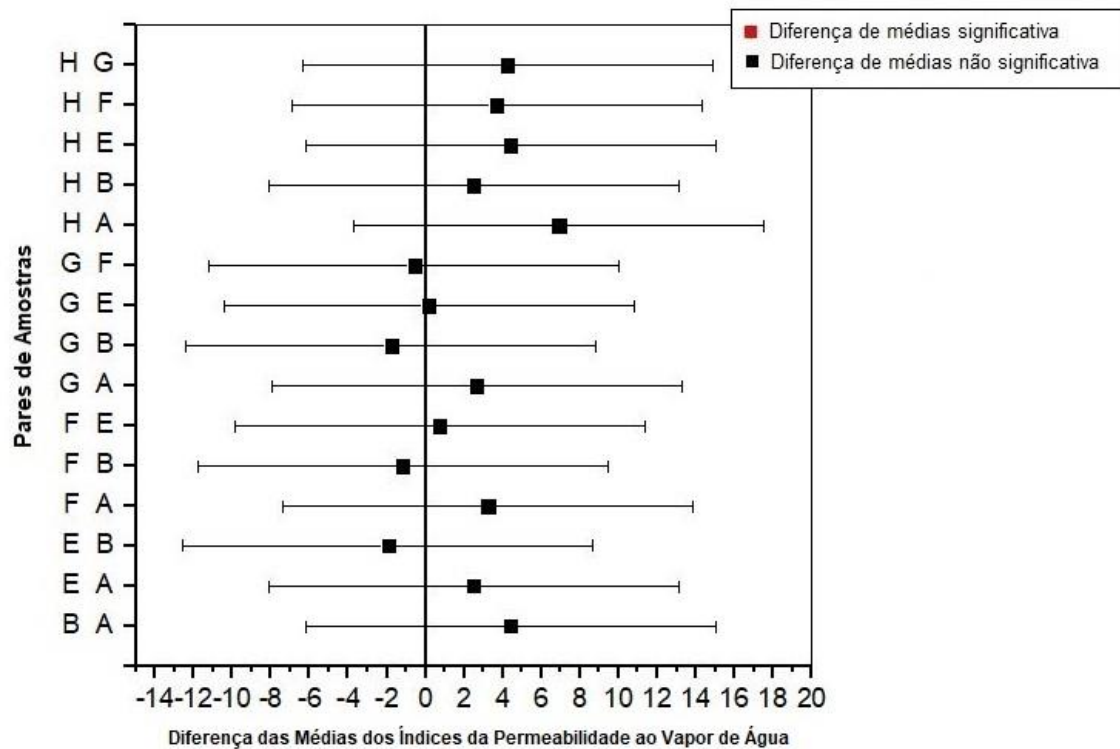


Figura 57: Boxplot dos valores médios do índice de permeabilidade ao vapor de água.



De seguida realizou-se o teste de Tukey, ilustrado na figura 58, para calcular as diferenças das médias do índice de permeabilidade ao vapor de água que possam ter influência estatística nos resultados.



**Figura 58:** Comparação das médias de variação do índice de permeabilidade ao vapor de água.

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 verificar-se que não existem alterações estatisticamente significativas em todos os pares das amostras. Por outras palavras poder-se-á afirmar, que as diferenças de médias dos pares de tratamentos cujo intervalo de confiança inclui o valor 0 são consideradas não significativas.

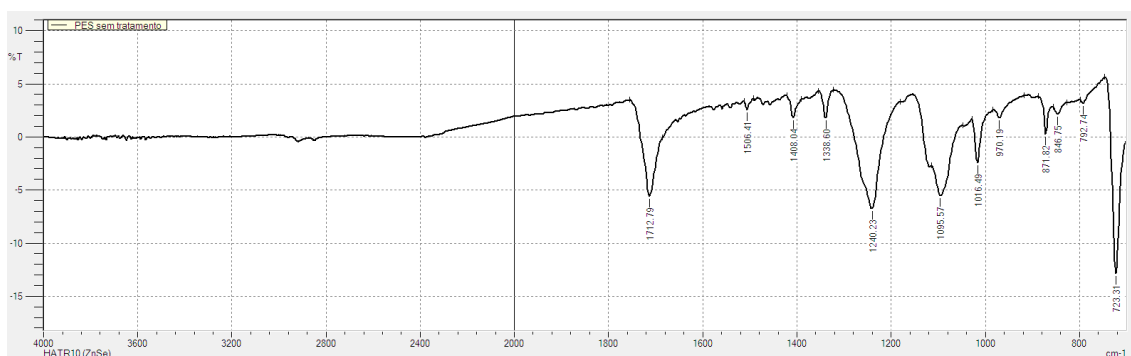
Assim, uma vez que os resultados obtidos não apresentam variações estatisticamente significativas entre si, poder-se-á concluir que os tratamentos realizados não produzem alterações significativas desta propriedade.



#### 4.2.6. Análise das amostras de poliéster tratadas e original por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

As alterações químicas do PET saponificado e modificado pelo processo *pad-dry-cure*, com soluções de PVA de massa molecular média 9000 – 10000 e um grau de hidrólise de 80%, com concentrações de 50 e 70 g/L e na presença de uma resina modificada com concentrações de 40 e 60 g/L, foram caracterizadas através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier e a Técnica de Refletância Atenuada (FTIR-ATR). Os resultados são apresentados nas figuras evidenciadas a seguir.

Da análise dos espectros pode-se visualizar vários picos de absorção característicos do PET em todas as amostras estudadas. O pico à volta de  $1712\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração de alongação 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 alongação da ligação C-O. O pico a  $1471\text{ cm}^{-1}$  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 PES original, aparecem duas bandas à volta de  $1506\text{ cm}^{-1}$  e a  $1408\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a vibrações de alongação assimétrica e simétrica do anião COO<sup>-</sup> respetivamente (Gu, et al., 2001). O aparecimento destes picos indicam que o PET fornecido já tem um tratamento físico que leva à degradação da fibra, conforme ilustrado na figura 59.

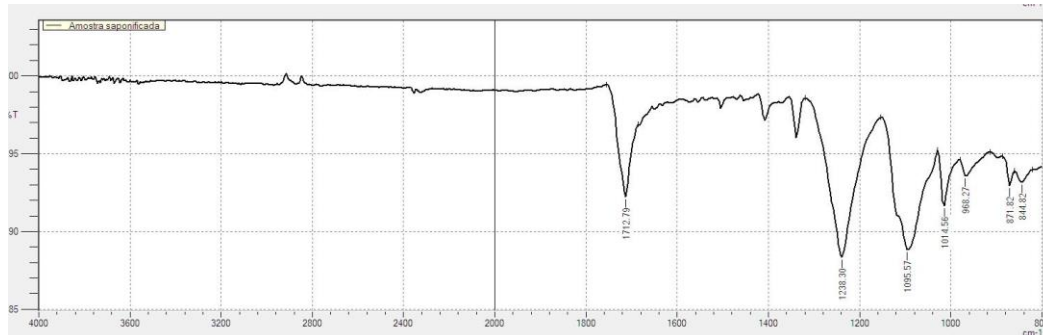


**Figura 59:** Espectro de FTIR-ATR do poliéster sem tratamento.

O espectro de FTIR-ATR da amostra de PET hidrolisado com uma solução de NaOH (3M) durante 30 minutos, à temperatura de  $55^{\circ}\text{C}$  encontra-se evidenciado na figura 60. Da análise dos espectros de FTIR-ATR, correspondentes aos espectros do PET sem tratamento e hidrolisado com uma solução NaOH (3M), pode-se constatar o aparecimento de um pico de absorção a  $2359\text{ cm}^{-1}$



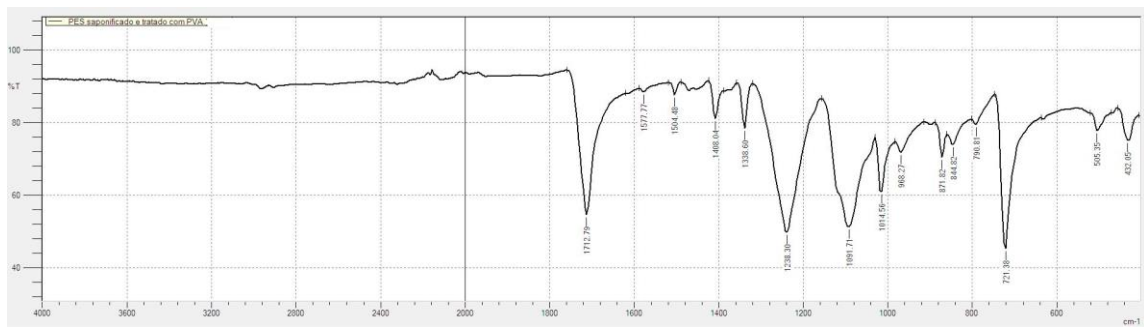
<sup>1</sup> que é atribuído ao grupo carboxílico –COOH, resultante da hidrólise da ligação éster (Natarajan, et al., 2012).



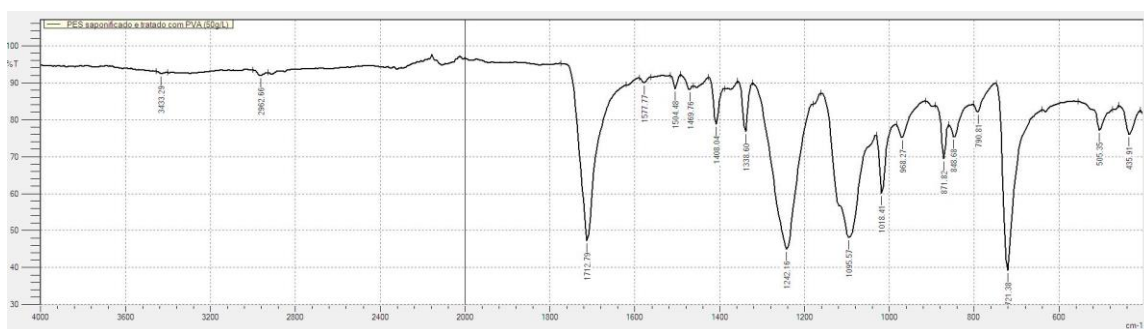
**Figura 60:** Espectro de FTIR-ATR do poliéster saponificado com NaOH (3M), a 55°C, durante 30 minutos.

Da análise dos espectros de FTIR-ATR do PET hidrolisado e do original também se pode verificar que, os picos a 1506  $\text{cm}^{-1}$  e 1408  $\text{cm}^{-1}$  aumentam de intensidade quando as amostras de PET se encontram hidrolisadas. Este facto, comprova que houve efetivamente uma hidrólise alcalina do PET, conforme ilustrado na figura 60 (Gu, et al., 2001).

Da comparação do espectro de FTIR-ATR do PET original, com os espectros do PET tratado com 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina, é possível observar o aumento da intensidade do pico a 1700  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à vibração do grupo carbonilo do anel da resina tetrafuncional DMDHEU que reagiu com o PVA e o PET, conforme ilustrado na figura 61. Este facto comprova que houve efetivamente uma modificação do PET em que a resina Adipret P-LF (DMDHEU modificada quimicamente, com catalisadores incorporados) atua como agente reticulante, formando pontes entre as cadeias do PVA e a fibra de PET. Estudos anteriores mostram que os polióis se ligam ao PET através da resina DMDHEU pelo processo *pad-dry-cure* (Vigo, et al., 1986). Quando se usa uma concentração de PVA (50 g/L) na presença da resina com uma concentração superior (60 g/L), conforme ilustrado na figura 62, observa-se um aumento da intensidade do pico a 1700  $\text{cm}^{-1}$  o que mostra que houve um aumento da incorporação do PVA no PET através da resina que atua como agente reticulante.



**Figura 61:** Espectro de FTIR-ATR do Poliéster saponificado e tratado por um processo *pad-dry-cure*, na presença do PVA de massa molecular média 9000-1000, 80% hidrolisado (50 g/L), e resina de concentração 40 g/L.



**Figura 62:** Espectro de FTIR-ATR do Poliéster saponificado e tratado por um processo *pad-dry-cure*, na presença do PVA de massa molecular média 9000-1000, 80% hidrolisado (50 g/L), e resina de concentração 60 g/L.

#### 4.2.7. Análise das amostras de poliéster tratadas e original por DSC

Os parâmetros térmicos do PET original, saponificado e tratado posteriormente através do processo *pad-dry-cure* na presença do PVA e de diferentes concentrações de resina foi medido com um DSC, tal como foi assinalado anteriormente. Da figura 63 até à figura 66, estão ilustrados os termogramas de DSC para o PET original e tratados pelo processo *pad-dry-cure* com PVA e resina em diferentes concentrações.

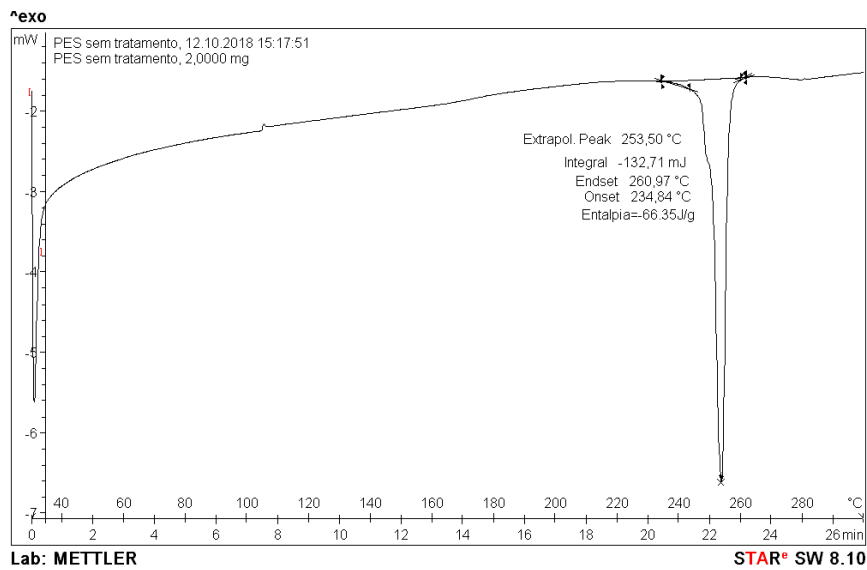


Figura 63: Termograma de DSC obtido para o poliéster sem tratamento.

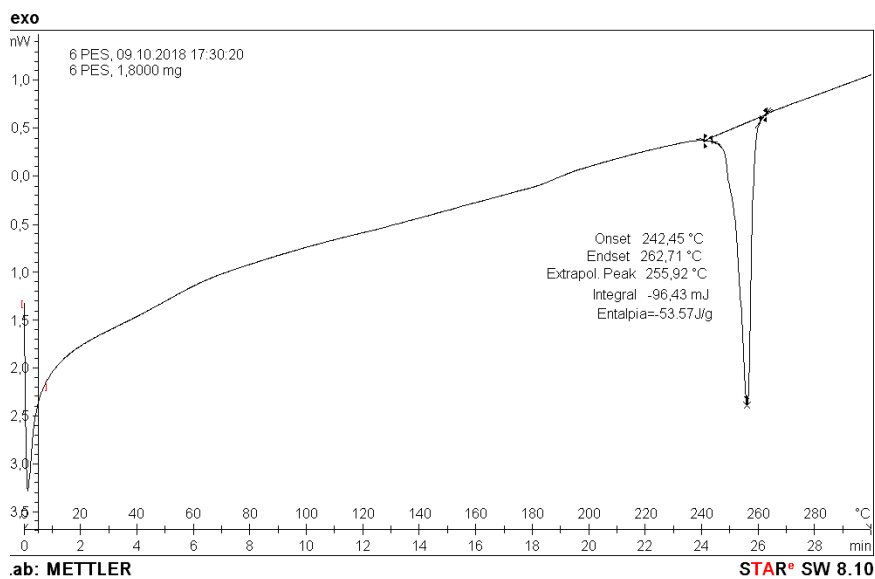
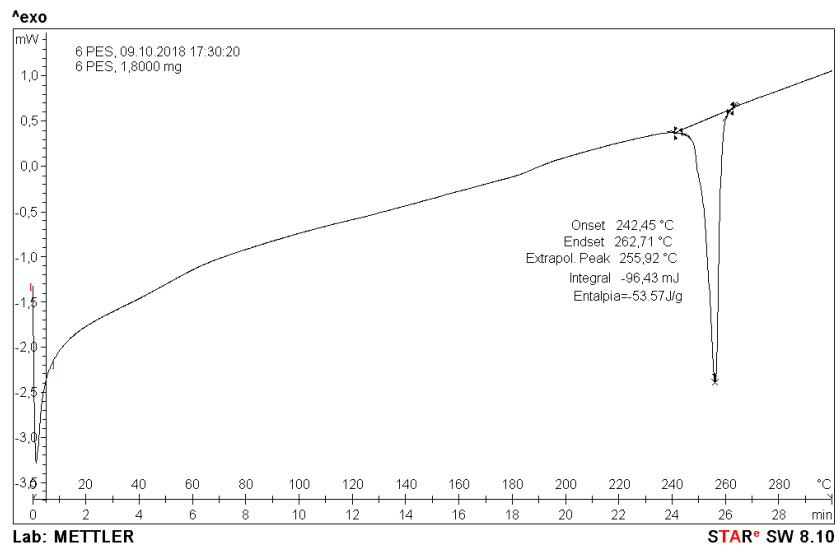
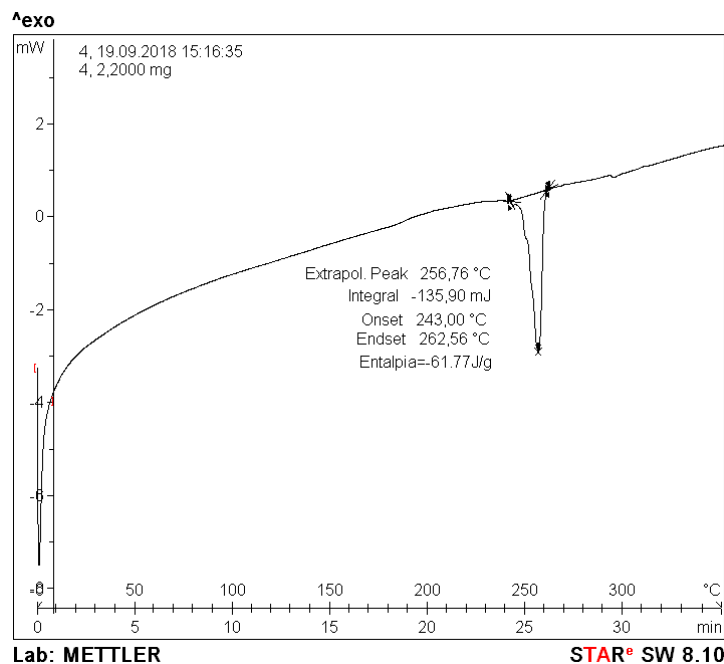


Figura 64: Termograma de DSC obtido para o poliéster saponificado e tratado na presença do PVA de massa molecular média de 9000 – 10000, com um grau de hidrólise de 80%, (50 g/L) e resina (40 g/L).



**Figura 65:** Termograma de DSC obtido para o poliéster saponificado e tratado na presença do PVA de massa molecular média de 9000 – 10000, com um grau de hidrólise de 80%, (50 g/L) e resina (60 g/L).



**Figura 66:** Termograma de DSC obtido para o poliéster saponificado e tratado na presença do PVA de apasta molecular média de 9000 – 10000, com um grau de hidrólise de 80%, (70 g/L) e resina (60 g/L).

Os dados obtidos referentes às entalpias de fusão e temperaturas de fusão são evidenciados na tabela 13. Pode constatar-se que há um decréscimo das entalpias de fusão das amostras tratadas com PVA (com diferentes concentrações) e na presença da resina (40 e 60 g/L) em comparação com o PET original. A entalpia de fusão diz respeito à energia envolvida na formação e fusão das regiões cristalinas. A entalpia de fusão decresce no caso das amostras de PET tratadas



com PVA e na presença da resina indicando uma perda do grau de cristalinidade do tecido e da sua estrutura compacta (Natarajan, et al., 2012). É de referir, que em relação aos valores obtidos para as temperaturas de fusão do PET tratado com diferentes concentrações de PVA e de resina, não existem diferenças significativas em relação à temperatura de fusão do PET original.

**Tabela 13:** Estudo das entalpias de fusão ( $\Delta H$ ) e temperaturas de fusão ( $T_f$ ) obtidas por DSC, para as amostras: PES não tratado e tratadas com PVA (50 g/L e 70 g/L) na presença de resina com as concentrações de 40 g/L e 60 g/L.

Amostras		$\Delta H(J/g)$	$T_f(^{\circ}C)$
Poliéster não tratado		66,35	253,5
Poliéster tratado com PVA (50 g/L)	40 g/L de resina	53,57	255,92
	60 g/L de resina	60,77	256,25
Poliéster tratado com PVA (70 g/L)	60 g/L de resina	61,77	256,76

#### 4.2.8. Análise da morfologia das amostras de poliéster tratadas e original por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) tem contribuído de uma forma relevante na caracterização de polímeros. Através desta técnica, foram analisadas as estruturas do PET, sem tratamento, saponificado e modificados posteriormente com PVA (50 g/L) na presença de uma resina modificada com diferentes concentrações com uma ampliação de 5000x. É de referir que para o PET saponificado e tratado com 50 g/L de PVA e 60 g/L de resina também se utilizou uma ampliação de 10000x. A figura 67 evidencia as superfícies das fibras do PET original (sem tratamento), hidrolisado com uma solução de NaOH (3M) e tratado posteriormente só com resina (60 g/L) e com PVA (50 g/L) na presença da resina com diferentes concentrações (40 e 60 g/L).

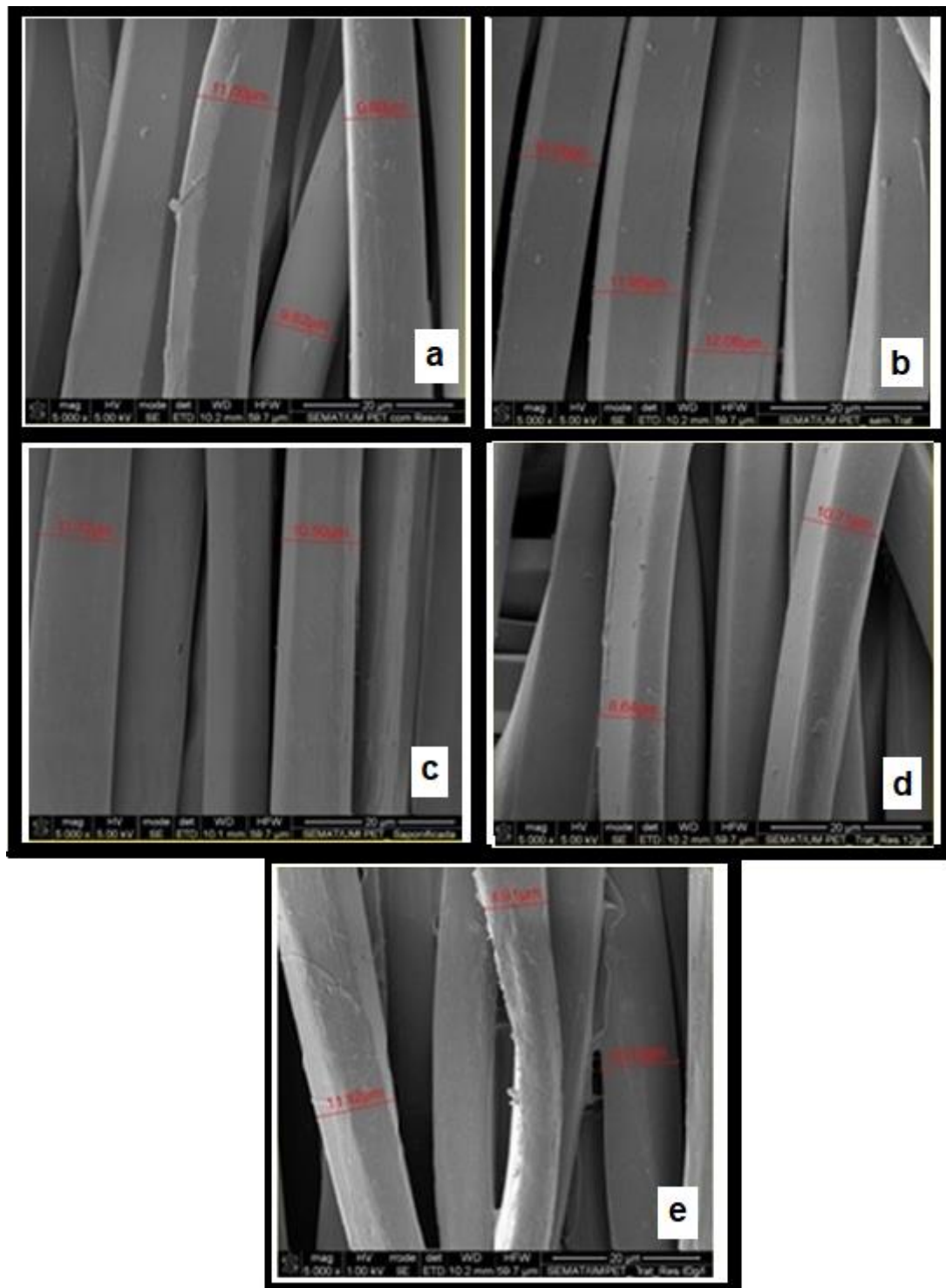
Realizaram-se análises químicas nas amostras de PET saponificadas com a técnica de Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS), com o objetivo de se verificar a deteção de sódio na respetiva amostra. Como se pode visualizar na figura 68 não foi detetado sódio na amostra de PET



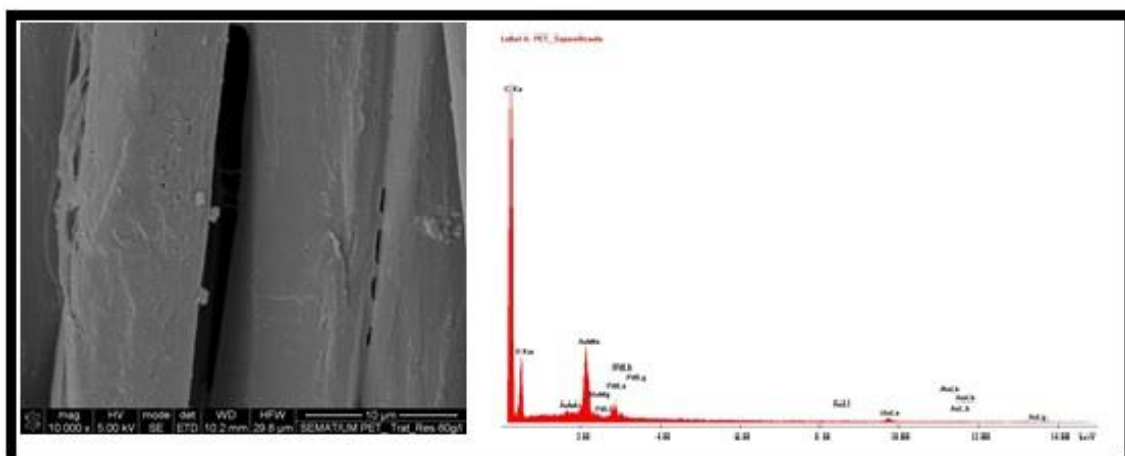


hidrolisada pelo que se pode concluir que as amostras foram bem lavadas com água corrente após a saponificação.

Da análise da imagem das fibras de PET não tratadas, pode-se verificar que, estas apresentam-se lisas. Nas imagens de SEM que evidenciam as fibras de PET hidrolisadas com NaOH (3M), não se verificam fissuras. Estudos efetuados anteriormente mostraram que para concentrações superiores a 3M já se verificam fissuras e as fibras tornam-se mais finas (Kish, et al., 1999).



**Figura 67:** Imagens SEM: a) poliéster não tratado; b) poliéster hidrolisado com NaOH 3M; c) poliéster saponificado e tratado com resina (60 g/L); d) poliéster saponificado e modificado com PVA (50 g/L) e resina modificada (40 g/L); e) poliéster saponificado e modificado com PVA (50 g/L) e resina modificada (60 g/L).



**Figura 68:** Imagens SEM e EDS: poliéster saponificado e tratado com PVA (50 g/L) e com resina (60 g/L), com uma ampliação de 10000x.

Nas imagens de SEM que evidenciam as fibras de PET hidrolisadas e tratadas com resina (60 g/L) observa-se uma ligeira alteração da morfologia das mesmas, não se apresentando tão lisas como as imagens anteriores. No caso d), a figura ilustra uma imagem SEM que mostra as fibras de poliéster hidrolisadas e tratadas com PVA (50 g/L) e com resina (40 g/L), onde se pode inferir que há uma alteração mais acentuada da morfologia das fibras. Na imagem SEM que mostra as fibras de PET hidrolisadas e tratadas com PVA (50 g/L) e com resina (60 g/L), com uma ampliação de 5000x, pode-se verificar que, a morfologia das fibras está alterada acentuadamente e observa-se que o polímero se encontra depositado sobre as fibras de PET. A figura 68 ilustra uma imagem de SEM do PET hidrolisado e funcionalizado com 50 g/L de PVA e com 60 g/L de resina, mas com uma ampliação de 10000x. Com esta ampliação é possível visualizar-se com mais nitidez as alterações da morfologia das fibras do PET, o aspeto rugoso e a deposição do PVA reticulado com a respetiva resina nas fibras do PET. Estes resultados confirmam a modificação do PET com PVA e resina pelo processo *pad-dry-cure*.

#### 4.2.9. Avaliação do efeito *soil-release*

Outro dos objetivos deste estudo foi avaliar as propriedades *soil-release* dos materiais modificados. Procedeu-se assim à avaliação do desempenho do material modificado no que diz respeito à sua capacidade para permitir a libertação de sujidades oleosas no decurso das lavagens domésticas a que normalmente os substratos têxteis são submetidos.

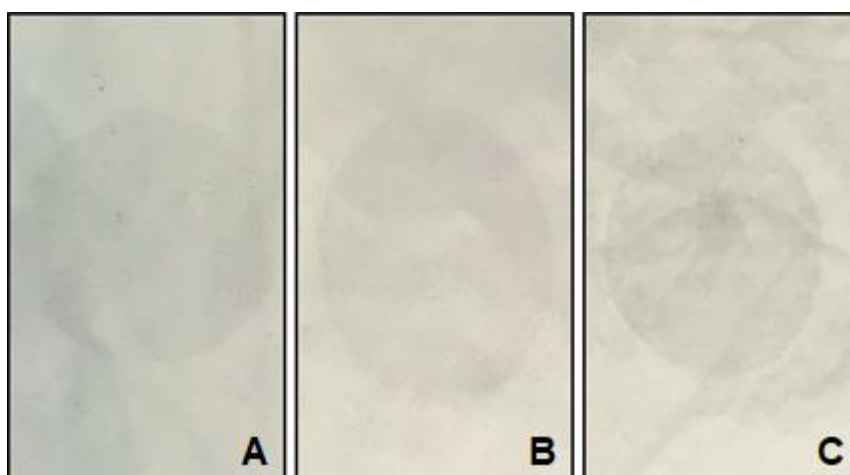


As propriedades *soil-release* foram avaliadas de acordo com os procedimentos descritos na norma AATCC *Test Method 130: 2000*, obtendo-se os resultados descritos na tabela 14.

A figura 69 evidencia as amostras que estiveram na origem dos resultados ilustrados no ensaio anterior.

**Tabela 14:** Avaliação do grau de *soil-release*.

Tratamentos Realizados				
Sem Tratamento		X		
NaOH 3M			X	X
Resina	40 g/L			X
	60 g/L			
PVA	50 g/L			X
	70 g/L			
Ensaio		Amostras		
		A	B	C
Número de Ensaio		2	2	2
Grau de <i>Soil-Release</i>		2	4	4



**Figura 69:** Provetes usados na avaliação das propriedades *soil-release*.

Após a análise da tabela 14 e da figura 69, é possível concluir que a amostra de PET tratada com uma solução de 50 g/L de PVA, com uma massa molecular 9000 – 10000 e um grau de hidrólise de 80%, na presença de 40 g/L de resina possui melhores propriedades de *soil-release* (grau 4) do que o PET sem tratamento (grau 2) mas possui uma eficácia idêntica em termos do



efeito *soil-release* ao PET hidrolisado (grau 4) com uma solução de NaOH (3M) à temperatura de 55°C, durante 30 minutos.





## 5. Conclusões finais e perspectivas futuras

Da análise de todos os resultados obtidos, pode-se concluir que globalmente, foram atingidos os objetivos inicialmente propostos, que consistiam no desenvolvimento de processos de modificação do PET com um polímero hidrofílico (PVA) na presença de uma resina, destinados a melhorar as propriedades do tecido de poliéster, tais como a hidrofiliidade, os efeitos *soil-release*, as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao ar.

Deste modo foi efetuado um novo processo de funcionalização realizado em duas etapas. A primeira foi destinada a aumentar a reatividade e a hidrofiliidade do poliéster através da hidrólise alcalina e a segunda destinada a melhorar as propriedades do PET, através da incorporação de um polímero hidrofílico (PVA) e de um agente reticulante (DMDHEU modificado) responsável pela criação de pontes entre a fibra e o poli (álcool de vinilo).

Relativamente à primeira etapa do processo, efetuou-se a saponificação do poliéster com uma solução de hidróxido de sódio (3M), à temperatura de 55°C, durante 30 minutos, sendo estas as melhores condições da hidrólise ácida, tendo em conta trabalhos efetuados anteriormente (Miranda, et al., 2017; Castro, 2017).

Na segunda fase foi incorporado um polímero hidrófilo, o PVA, com uma massa molecular média de 9000 – 10000 e com um grau de hidrólise de 80%, na presença da resina DMDHEU (N,N'-dimetilol-4,5-dihidroxi-etileno ureia) modificada, utilizando o processo *pad-dry-cure*.

Neste trabalho estudou-se a influência da concentração do PVA e da resina, na incorporação deste polímero no substrato de poliéster. As concentrações de PVA estudadas neste trabalho foram de 25 g/L, 50 g/L e 70 g/L e da resina foram 40 g/L e 60 g/L. Da análise dos resultados obtidos na segunda etapa, concluiu-se que globalmente, a utilização de uma solução de tratamento contendo 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina, constituem as condições que melhor permitem atingir os objetivos propostos.

Neste trabalho foram estudadas a hidrofiliidade, o efeito *soil-release*, as propriedades mecânicas, a permeabilidade ao ar e a permeabilidade ao vapor de água do poliéster modificado. Da análise dos resultados, pode-se concluir que, no que concerne à hidrofiliidade, o tratamento do poliéster com o 50 g/L de PVA na presença de 40 g/L de resina, tornou a fibra mais hidrófila



(33,9°) em relação à original (95°). Apesar de haver uma melhoria significativa da hidrofiliidade do poliéster tratado com o PVA e a resina nas condições referidas, em relação à fibra original, este acabamento possui um grau de eficácia idêntico ao da saponificação do PET, no que diz respeito a esta propriedade. Assim, no que diz respeito às propriedades *soil-release*, é possível concluir que a amostra de poliéster tratada com uma solução de 50 g/L de PVA, com uma massa molecular 9000 – 10000 e com um grau de hidrólise de 80%, na presença de 40 g/L de resina possui melhores propriedades *soil-release* (grau 4) do que o poliéster sem tratamento (grau 2), mas possui uma eficácia idêntica em termos do efeito *soil-release* ao poliéster hidrolisado (grau 4) com uma solução de NaOH (3M), à temperatura de 55°C durante 30 minutos. No que diz respeito às propriedades mecânicas pode-se inferir que, para o PET modificado com uma solução de 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina, a resistência à tração aumenta de uma maneira significativa (590,6 N) em relação ao poliéster sem tratamento (no sentido da trama).

No que diz respeito ao alongamento, através das análises realizadas, pode-se concluir que há uma melhoria desta propriedade, obtendo-se para o PET modificado nas condições indicadas acima um alongamento de 28,8% e para o polímero sem tratamento 25,34%, no sentido da teia. No sentido da trama também se verifica uma melhoria desta propriedade, obtendo-se para o PET tratado nas condições acima mencionadas, um alongamento de 18,83% e no PET original 13,80%.

Quanto à permeabilidade ao ar, pode-se constatar que das análises efetuadas há uma melhoria desta propriedade, obtendo-se para o PET modificado nas condições indicadas acima, 107,20 L/m<sup>2</sup>/s e para o polímero sem tratamento 45,35 L/m<sup>2</sup>/s.

Quanto à permeabilidade ao vapor de água, todos os resultados obtidos foram estatisticamente não significativos, pelo que são inconclusivos.

Neste estudo realizou-se a caracterização do PET modificado através de várias técnicas, tais como, FTIR-ATR, DSC e SEM-EDS.

Comparando o espectro de FTIR-ATR do poliéster original, com os espectros do PET tratado com 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina, é possível observar o aumento da intensidade do pico a 1700 cm<sup>-1</sup> que corresponde à vibração do grupo carbonilo do anel da resina tetrafuncional





DMDHEU que reagiu com o PVA e o PET, o que comprova que houve uma modificação do polímero.

No que diz respeito à caracterização do PET modificado e original, pode-se verificar que a imagem SEM das fibras de poliéster hidrolisadas e tratadas com 50 g/L de PVA e 40 g/L de resina, apresenta uma alteração acentuada da morfologia das fibras, o que comprova a modificação do poliéster.

Em relação à técnica de caracterização de DSC, constatou-se que há um decréscimo da entalpia de fusão da amostra tratada com 50 g/L de PVA e na presença de 40 g/L de resina em comparação com o poliéster original. A entalpia de fusão diz respeito à energia envolvida na formação e fusão das regiões cristalinas. A entalpia de fusão decresce no caso da amostra de poliéster tratada com PVA e na presença da resina indicando uma perda do grau de cristalinidade do tecido e da sua estrutura compacta. Estes resultados comprovam que efetivamente houve uma modificação do substrato têxtil.

Em trabalhos futuros seria importante efetuar um estudo mais detalhado do processo *pad-dry-cure*, para uma gama de massas moleculares médias de PVA's e concentrações das soluções do polímero, mais vasta, com o objetivo de otimizar a funcionalização do poliéster, na presença da resina e verificar quais as implicações que poderiam ter nas propriedades do poliéster.

Um parâmetro que deveria ser estudado com mais detalhe tem a ver com o grau de hidrólise, uma vez que influencia as propriedades do polímero e pode influenciar a eficácia do acabamento. Seria importante em trabalhos futuros, estudar a influência da temperatura e o tempo da termofixação, no processo de incorporação do polímero no substrato têxtil. Outro parâmetro fundamental seria testar outros agentes reticulantes com o objetivo de estudar a sua influência no processo.

Outro estudo que seria fundamental realizar em trabalhos futuros, tem a ver com o facto de realizar o mesmo processo mas só com a aplicação do PVA no poliéster saponificado, a fim de verificar qual a extensão da reação.



Embora os objetivos gerais deste trabalho tenham sido alcançados, esperava-se conseguir resultados mais eficazes no que diz respeito à remoção das nódoas, mais concretamente na avaliação do tratamento *soil-release* das amostras tratadas com PVA e resina.

A nível industrial seria necessário melhorar o efeito *soil-release* de modo a obter um grau 5, para justificar a utilização da segunda etapa deste trabalho, já que os resultados obtidos (grau 4) após a hidrólise com NaOH a 3M são só por si satisfatórios. O processo subsequente poderá não se justificar, não só pelos gastos adicionais de energia mas também pelo tempo e meios necessários à elaboração dos processos referidos.

Em trabalhos futuros seria necessário estudar com mais detalhe as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao ar. No que diz respeito à permeabilidade ao vapor de água seria necessário repetir estes ensaios uma vez que os resultados são inconclusivos em termos estatísticos. Seria necessário efetuar um número de ensaios superior a fim de poder validar esta propriedade.

Por fim, em trabalhos futuros seria importante efetuar estudos de FTIR-ATR e realizar um tratamento estatístico (PCA) nos tecidos de poliéster hidrolisados nas melhores condições e tratados com PVA na presença da resina. Este estudo seria importante para analisar com maior detalhe o mecanismo de reação do poliéster com o PVA na presença da resina.



## Referências bibliográficas

Bellini, P., Franzetti, R., & Vago, S., 2001. *Finishing-Reference Books of Textile Technologies*. 3ª Edição, p. 154.

Bhushan, B., 2012. *Biomimetics Bioinspired Hierarchical-Structured Surface for Green Science and Technology*. Berlin.

Booth, J. E., 1968. *Principles of Textile Testing*. Bristol: Butterworths. 3ª Edição.

Butola, B. S., 2008. *Polyesters and polyamides*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Carneiro, A. F. G. C., 2003. *Estabilização de enzimas para modificação de fibras sintéticas*. RepositóriUM [Online]

Available at: <http://hdl.handle.net/1822/357>

[Acedido em 29 setembro 2018].

Carvalho, M. J. S., 2004. *Tramas que o Design Tece: Têxteis do Novo Milénio, Têxteis Técnicos e Inteligentes*. Tese de Mestrado, FEUP.

Castro, R. F. M., 2017. *Otimização de processos de acabamento soil-release das fibras de poliéster*. Universidade do Minho, Guimarães.

Cho, Y. W., Han, S. S. & Ko, S. W., 2000. PVA containing chito-oligosaccharide side chain. *Polymer*, v. 41, (6), p. 2033-2039.

Cook, G. J., 1984. *Handbook of Textile Fibres*. Merrow: v. 1, (5), p. 238.

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*, p. 1-8.

Fan, Q., 2003. *Textile Finishing*. The Textile Institute.

Fan, Q., 2009. *Surface modification of textiles*. The Textile Institute.



Finch, C. A., 1992. *Polyvinyl Alcohol – Developments*. John Wiley & Sons Ltd., New York, USA. 2ª Edição.

Garner, W., 1949. *Textile Laboratory Manual*.

Gu, X., Raghavan, D., Nguyen, T., VanLandingham, M. R., & Yebassa, D., 2001. *Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy: exposure to alkaline solution at room temperature*. *Polymer Degradation and Stability*. Elsevier, v. 74, p. 139-149.

Guillen, J. G., 1991. *Fibras textíeis propriedades y descripción*. Universitat Politècnica de Catalunya, (2ª Edição Ampliada), Terrassa.

Jocić, D., 2010. *Functional Finishing of Textiles with Responsive Polymeric System*. Enschede: Universiteit Twente, p. 37-59.

Kish, M. H. & Nouri, M., 1999. Effects of sodium hydroxide and calcium hydroxide on polyester fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 72, p. 631-637.

Lindeman, M. K., 1989. Vinyl Acetate and the Textile Industry. *Textile Chemist & Colorist*, v. 21, (1), p. 21-28.

Miranda, T., Santos, J., & Soares, G. M. B., 2017. Soil-Release behaviour of polyester fabrics after chemical modification with polyethylene glycol. *IOP Conference Series – Materials Science and Engineering*, v. 254, (3), p. 1-6.

Moreland, J. E., 1980. Polyvinyl Alcohol Warp Sizes. *Textile Chemist & Colorist*, v. 12, p. 71-73.

Mousazadegan, F., Saharkhiz, S. & Maroufi, M., 2010. Weight reduction of microfibre polyester fabric and the effect on its physical and mechanical properties. *Journal of The Textile Institute*, v. 10, (8), p. 716-728.

Natarajan, S., & Moses, J. J., 2012. Surface modification of polyester fabric using polyvinyl alcohol in alkaline médium. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, v. 37, p. 287-291.



Needles, H. L., 1986. *Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes*. New Jersey: Noyes Publications, p. 210.

Park, J. S., Park, J. W. & Ruckenstein, E., 2001. Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels. *Polymer*, v. 42, (9), p. 4271-4280.

Park, J. S., Park, J. W. & Ruckenstein, E., 2001. On the viscoelastic properties of poly (vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 1816-1823.

Pavlidou, S. & Paul, R., 2015. *Functional Finishes of Textiles*. s.l.: Elsevier Ltd., p. 102.

Pritchard, J. G., 1970. *Poly (Vinyl Alcohol): Basic Properties and Uses*. London: Gordon and Breach Science Publishers Ltd.

Rei, M., 2004. *As Fibras Têxteis: Características, Cuidados, Aplicações*. Centro Tecnológico da Indústria Têxtil e do Vestuário de Portugal.

Schindler, W. D. & Hauser, P. J., 2004. *Chemical finishing of textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing in Textiles, p. 132.

Schroder, E., Muller, G. & Arndt, K. F., 1988. *Polymer Characterization*. Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York.

Schutz, R. A., 1980. Les produits d'encollage. *L'Industrie*, v. 1102, p. 637-641.

Silva, C. M. P. M., 2002. *Tratamento alcalino e enzimático de fibras sintéticas*. RepositóriUM [Online]

Available at: <http://hdl.handle.net/1822/4886>

[Acedido em 9 dezembro 2018].

Slater, K., 1993. *Physical Testing and Quality Control*. Textile Progress, v. 23.



Sousa, R. G. A., 2010. *Caracterização de produtos finais com diferentes especificações de qualidade nas diferentes fibras têxteis*. Instituto Politécnico de Bragança: Escola Superior de Tecnologia e Gestão.

Stevens, M. P., 1999. *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press, New York, Oxford. 3ª Edição.

Takke, V., Behary, N., Perwuelz, A. & Campagne, C., 2011. Surface and Adhesion Properties of Poly(ethylene glycol) on Polyester(polyethylene terephthalate) Fabric Surface: Effect of Air - Atmospheric Plasma Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*.

Vasconcelos, A. J. C., 2005. *Obtenção de Tecidos de Poliéster de Baixo Peso por Tratamento Enzimático*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães.

Vassalo, J. C., 1987. Advances in partially hydrolysed PVA. *Textile Chemist and Colorist*, v. 19, (11), p. 39-42.

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.

Vilas Boas, F. F. P., 2012. *Estudo de viabilidade para comercialização de malha tingida e acabada para o mercado nacional e internacional*. Repositório Comum [Online]

Available at: <http://hdl.handle.net/10400.26/5830>

[Acedido em 29 julho 2018].

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

Wu, K. Y. A. & Wisecarver, K. D., 1992. Cell immobilization using PVA cross-linked with boric-acid. *Biotechnol Bioeng*, v. 39, (4), p. 447-449.

Wu, C. B., Kuo, S. M., Chang, S. J. & Wang, Y. J., 1997. Preparation and Characterization of a Penicillin Electrode Based on Crosslinked PVA Membrane. *J. Chin. Inst. Chem. Engrs*, v. 28, (6), p. 435-440.



## Anexos

### Anexo 1: Ficha Técnica do Adipret P-LF (Resina)

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;
- 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;
- Apropriado para tecidos brancos e tingidos;
- Compatível com os produtos habitualmente utilizados nos acabamentos com resinas, como por exemplo, produtos óleo e hidrofobantes das marcas BAYGARD e EDOLAN.

#### Propriedades

Base Química	DMDHEU modificada, com catalisador incorporado
Aspeto	Líquido transparente, ligeiramente amarelado
pH (20°C)	2,5 - 3,5
Densidade (20°C)	1,24 g/cm <sup>3</sup>
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 no *Foulard* por Reticulação a Seco:**

#### **100% CO:**

30 - 100 g/L ADIPRET P-LF

10 - 20 g/L ADISOFT PEN Concentrado

5 - 15 g/L PERSOFTAL PLUS Concentrado

#### **100% CV:**

60 - 130 g/L ADIPRET P-LF

10 - 20 g/L ADISOFT PEN Concentrado

5 - 15 g/L PERSOFTAL PLUS Concentrado

#### **PES/CO:**

30 - 80 g/L ADIPRET P-LF

10 - 20 g/L ADISOFT PEN Concentrado

5 - 15 g/L PERSOFTAL PLUS Concentrado

#### **PES/CV:**

40 - 110 g/L ADIPRET P-LF

10 - 20 g/L ADISOFT PEN Concentrado

5 - 15 g/L PERSOFTAL PLUS Concentrado

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 segundos 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 civil, 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