

Agradecimentos

À Prof. Doutora Fátima Esteves pela orientação, apoio incondicional e enorme paciência ao longo deste trabalho e pela leitura crítica e cuidada desta dissertação.

Ao Prof. Doutor Roberto Salema, Prof. Doutor Carlos Moreira de Sá e Dr. Rui Fernandes, pelo apoio prestado com a análise microscópica.

À Doutora Isabel Alonso, por todo o apoio, carinho, paciência e encorajamento.

À Sr.^a Eng.^a Irene Costa, pelas amostras facultadas e ombro amigo.

A todos os colegas de trabalho e pela constante entreaajuda em especial à Mara e ao Pedro, pela ajuda prestada.

Ao Rui Pereira, pela ajuda prestada na dissertação, incentivo e paciência.

Ao Nuno, pelo acompanhamento e encorajamento na dissertação e imensa ajuda nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais e irmã, sempre presentes nos momentos mais difíceis, pelo incessante incentivo e força. Obrigada...por tudo.

Estudo do efeito do tratamento por laser de CO₂ nas propriedades superficiais de fibras sintéticas

Resumo

Os polímeros sintéticos são largamente usados em diferentes sectores industriais, tal como o sector têxtil, dadas as suas excelentes propriedades físicas e químicas. A natureza do polímero influencia fortemente as suas propriedades, tais como a absorção da água e de corantes.

As exigências em termos de qualidade tem vindo a crescer continuamente, promovendo o aparecimento de uma grande variedade de tratamentos de superfície para modificação de polímeros, podendo considerar-se métodos físicos e químicos.

Métodos por tratamento químico são os mais usados actualmente; no entanto estes métodos são geralmente nocivos para o ambiente. Assim sendo, novas tecnologias têm vindo a ser consideradas, especialmente de tratamento físico. Nesta categoria incluem-se as tecnologias laser.

Laser de infravermelho, tal como os laser de CO₂ parecem ter vantagens dada a sua largura de feixe, alta eficiência, facilidade de operação, utilização de gases não tóxicos e baixo custo. No entanto, este tipo de laser tem vindo a ser menos utilizado do que outros tipos, para o tratamento superficial de polímeros, devido à danificação térmica causada pela radiação infravermelha. Os lasers de impulso de CO₂ podem ser considerados como técnicas de tratamento de não contacto e amigos do ambiente para a modificação superficial de polímeros.

As modificações morfológicas podem resultar em alterações das propriedades físicas e químicas dos materiais, tal como a absorção da água e de corantes.

Neste trabalho foram tratados tecidos de poliéster e poliamida com laser de impulso de CO₂, que posteriormente foram tingidos com diferentes corantes disponíveis comercialmente.

Foram avaliadas as propriedades tintoriais, dado que se esperavam alterações no resultado do tingimento causadas pelo tratamento laser, nomeadamente um melhoramento dessas propriedades.

As alterações morfológicas da superfície da fibra e a cristalinidade foram avaliadas por SEM (microscopia de varrimento de electrões) e DSC (calorimetria diferencial de varrimento).

Study of the effect of CO₂ laser treatment on synthetic fibres surface properties

Abstract

Synthetic polymers are widely used in different industrial sectors, like textile, due to their excellent physical and chemical properties. The nature of a polymer surface strongly influences its properties, such as water absorption and dyeing.

Requirements for high-quality performance products are continually increasing and these promote a variety of surface treatments for polymer modification. Chemical and physical methods can be considered.

Chemical treatment methods are most often used in the present; however, these methods are frequently “environmentally unfriendly”. So, new technologies are now considered, especially in physical treatment methods. This is the case of laser technologies.

Infrared lasers, like CO₂, appear to be advantageous due to their large beam size, high efficiency, easy operation, use of non-toxic gases and low cost. However, they have been less used than others for the surface treatment of polymers, due to the thermal damage effects caused by infrared radiation. CO₂ pulsed laser can be considered as a non-contact and environmentally friendly treatment technique for modification of surface of polymers. Morphological modifications can result in changes on physical and chemical properties of the materials, such as water absorption and dyeing.

In this work, polyester and polyamide fabrics were treated with a CO₂ pulsed laser and then dyed with different commercially available dyes. Dyeing properties were investigated, as changes in the dye ability of laser treated are expected, namely an improvement in those properties.

Morphological modification of surface and crystallinity were investigated by SEM (scanning electron microscopy) and DSC (differential scanning calorimetry).

Índice

Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Índice.....	v
Índice de figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xi
Índice de gráficos.....	xiii
Abreviaturas.....	xv
Capítulo I – Introdução.....	1
1.1. Introdução Geral.....	1
1.2. Importância do trabalho realizado.....	1
1.3. Objectivos do trabalho.....	2
1.4. Metodologia utilizada.....	2
1.5. Estrutura da dissertação.....	3
Capítulo II – Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Introdução.....	5
2.2. Radiação laser.....	5
2.2.1. Formação da radiação.....	5
2.2.2. Tipos de laser.....	9
Laser de estado sólido.....	9
Laser de gás.....	10
Laser de excímeros.....	10
Laser de corante.....	10
Laser de semiconductor.....	10
Parâmetros de potência para a marcação.....	14
2.2.3. Modificação de superfície de fibras sintéticas com radiação laser.....	15
2.3. Estudo de fibras sintéticas.....	16
2.3.1. Poliamida 6.6.....	16
2.4. Cor e Colorimetria.....	24
2.5. Corantes e tingimento de fibras de poliamida e poliéster.....	27
2.5.1. Corantes ácidos.....	31
Corantes ácidos do grupo 1.....	31
Corantes ácidos do grupo 2.....	31
Corantes ácidos do grupo 3.....	32
Corantes ácidos do grupo 4.....	32
Corantes ácidos do grupo 5.....	33
Corantes ácidos do grupo 6.....	33

Corantes ácidos do grupo 7	33
2.5.2. Corantes dispersos.....	35
Corantes dispersos monoazo	35
Corantes dispersos diazo	36
Corantes dispersos antraquinona.....	36
2.5.3. Corantes Reactivos.....	36
Corantes reactivos vinilsulfónicos.....	37
Corantes reactivos bifuncionais.....	37
2.5.3.1. Tingimento de fibras de poliamida.....	38
Tingimento com corantes Ácidos.....	38
Tingimento com corantes Dispersos.....	39
Tingimento com corantes Reactivos	39
2.5.3.2. Tingimento de fibras de poliéster	40
Tingimento com corantes Dispersos.....	40
Capítulo III – Desenvolvimento do trabalho experimental	42
3.1. Introdução	42
3.2. Definição do substrato no qual foi aplicada a radiação laser	42
3.3. Definição do equipamento utilizado para a aplicação da radiação laser	43
3.4. Preparação das amostras	43
3.5. Irradiação das amostras	44
3.6. Análise das amostras por SEM.....	45
3.7. Determinação do ponto de fusão e cristalinidade das amostras por Calorimetria Diferencial de Varrimento	46
3.8. Tingimento das amostras.....	46
Doseador automático- Autolab LD72	49
3.9. Determinação das propriedades tintoriais das amostras por Espectofotometria de Absorção	51
3.10. Determinação das propriedades tintoriais das amostras por espectofotometria de reflexão.....	51
Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados.....	53
4.1. Introdução.....	53
4.2. Irradiação das amostras	53
4.3. Análise da superfície das fibras.....	55
4.3.1. Análise da superfície das fibras de poliamida irradiadas.....	56
4.3.2. Análise da superfície das fibras de poliéster irradiadas.....	58
4.4. Análise de propriedades intrínsecas das fibras	60
4.4.1. Cálculo do grau de cristalinidade	60
4.5. Tingimento das fibras de poliamida e poliéster irradiadas	62
4.5.1. Tingimento com corantes reactivos.....	62
Tingimento com o corante C.I. Reactive Yellow 145.....	62
Tingimento com o corante C.I. Reactive Blue 4.....	63

4.5.2. Tingimento com corantes ácidos	64
Tingimento com o corante C.I. Acid Yellow 17	64
Tingimento com o corante C.I. Acid Blue 62.....	65
4.5.3. Tingimento com corantes dispersos.....	66
Tingimento com o corante C.I. Disperse Yellow 211	66
Tingimento com o corante C.I. Disperse Blue 56	67
4.6. Estudo das propriedades tintoriais das fibras.....	68
4.6.1. Força colorística.....	68
4.6.2. Reflectância das amostras após tingimento.....	69
4.6.2.1. Curvas de reflectância para as amostras tingidas com corantes reactivos	70
Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante amarelo reactivo.....	70
Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante amarelo reactivo.....	70
Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante azul reactivo.....	71
Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante azul reactivo.....	72
4.6.2.2. Curvas de reflectância para as amostras tingidas com corantes ácidos.....	72
Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante amarelo ácido	73
Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante azul ácido.....	74
Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante azul ácido.....	74
4.6.2.3. Curvas de reflectância para as amostras tingidas com corantes dispersos	75
Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante amarelo disperso.....	75
Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante amarelo disperso.....	76
Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante azul disperso.....	76
Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante azul disperso.....	77
4.6.3. Construção de curvas de esgotamento.	78
Curvas de esgotamento para os corantes reactivos.....	79
Curvas de esgotamento para os corantes ácidos	80
Curvas de esgotamento para os corantes dispersos.....	81
ii) Curvas de Reflectância.....	82
iii) Curvas de Esgotamento.....	83
Capítulo V – Conclusões	85
5.1. Conclusões gerais.....	85
5.1.1. Irradiação das amostras.....	85
5.1.2. Superfície das fibras irradiadas.....	85
5.1.3. Propriedades intrínsecas das fibras	86
5.1.4. Tingimento das fibras irradiadas.....	86
5.2. Considerações sobre futuros trabalhos.....	86
Referências bibliográficas.....	88
Anexos	91
Anexo 1 – Características do equipamento Laser Flexi Marcatex 150.....	91

Anexo 2 – Curvas de Fusão das Amostras Analisadas	92
Anexo 3 – Varrimento no Espectro Visível das soluções dos corantes utilizados.....	93
Anexo 4 – Curvas de Calibração para os corantes utilizados	95

Índice de figuras

Figura 1: Representação esquemática de um átomo (adaptado de http://science.howstuffworks.com/laser).	5
Figura 2: Representação da transição de um electrão do estado fundamental para o estado excitado (adaptado de http://science.howstuffworks.com/laser).	6
Figura 3: Representação esquemática da emissão de luz aquando do regresso do electrão ao estado fundamental (adaptado de http://science.howstuffworks.com/laser).	6
Figura 4: Representação do equipamento com os elementos no estado fundamental (adaptado de http://science.howstuffworks.com/laser).	7
Figura 5: Esquemática da excitação dos elementos dentro da câmara de rubi (adaptado de http://science.howstuffworks.com/laser).	7
Figura 6: Representação da emissão de fótons e movimento paralelo de fótons (adaptado de http://science.howstuffworks.com/laser).	8
Figura 7: Representação esquemática da emissão de radiação laser através do tubo de rubi (adaptado de http://science.howstuffworks.com/laser).	8
Figura 8: Esquemática da formação da radiação laser (adaptado de http://science.howstuffworks.com/laser). ..	9
Figura 9: Representação esquemática do equipamento laser de CO ₂ (adaptado de GFK).	12
Figura 10: Representação esquemática do expansor de feixe do equipamento de laser de CO ₂ (adaptado de GFK). ..	13
Figura 11: Representação esquemática do conjunto do díodo traçador do equipamento de laser de CO ₂ (adaptado de GFK).	13
Figura 12: Representação esquemática do funcionamento da cabeça de marcação do equipamento laser (adaptado de GFK).	14
Figura 13: Representação esquemática do ciclo de funcionamento da radiação laser.	14
Figura 14: Representação esquemática do efeito da velocidade nos pontos de marcação (adaptado de GFK).	15
Figura 15: Reacção de redução do fenol a ciclohexanol (adaptado de Trotman, 1990).	16
Figura 16: Reacção de oxidação do ciclohexanol a ácido adípico.	17
Figura 17: Reacções para a formação de hexametilendiamina (adaptado de Trotman, 1990).	17
Figura 18: Representação do sal de poliamida 6.6 (adaptado de Trotman, 1990).	18
Figura 19: Representação do processo de formação da poliamida 6.6 (adaptado de Trotman, 1990).	18
Figura 20: Representação esquemática da extrusão do filamento de poliamida (adaptado de Trotman, 1990).	19
Figura 21: Representação do polietilenitereftalato (adaptado de Needls, 1986).	19
Figura 22: Representação da molécula de para-xileno (adaptado de Trotman, 1990).	20
Figura 23: Representação da reacção de formação do ácido tereftálico (adaptado de Guillen, 1991).	20
Figura 24: Representação da reacção de formação do etilenoglicol (adaptado de Trotman, 1990).	20
Figura 25: Reacção de formação do monómero do polímero de poliéster (adaptado de Guillen, 1991).	21
Figura 26: Reacção de policondensação do monómero do poliéster (adaptado de Guillen, 1991).	21
Figura 27: Representação esquemática da polimerização descontínua de poliéster (adaptado de Guillen, 1991). ...	22
Figura 28: Representação esquemática de polimerização contínua de poliéster (adaptado de Guillen, 1991).	23

Figura 29: Representação esquemática de produção de filamento de poliéster (adaptado de Guillen,1991).....	24
Figura 30: Representação esquemática da deslocalização electrónica ao longo de uma molécula de corante (adaptado de Gomes, 2001).	27
Figura 31: Representação esquemática de alguns exemplos de cromóforos e auxocromos (adaptado de Needls,1986).	27
Figura 32: Representação esquemática do sistema de tingimento (adaptado de Perkins,1996).....	29
Figura 33: Exemplos de grupos dadores de electrões (adaptado de Abrahart, 1977).	30
Figura 34: Exemplos de grupos aceptadores de electrões (adaptado de Abrahart, 1977).....	30
Figura 35: Representação esquemática da ligação covalente entre o corante e a fibra de algodão (adaptado de Abrahart, 1977).....	31
Figura 36: Representação esquemática do corante C.I. Azul Ácido 1 (adaptado de Trotman, 1990).	31
Figura 37: Representação esquemática do corante C.I. Vermelho Ácido 52 (adaptado de Trotman, 1990).	32
Figura 38: Esquematisação do corante ácido C.I. Amarelo Ácido 1 (adaptado de Trotman, 1990).	32
Figura 39: Representação esquemática do corante ácido C. I. Vermelho Ácido 1 (adaptado de Trotman, 1990).	32
Figura 40: Representação do corante amarelo tartrazina (adaptado de Trotman, 1990).	33
Figura 41: Representação do corante C. I. Azul Ácido 45 (adaptado de Trotman, 1990).....	33
Figura 42: Representação do corante C. I. Azul Ácido 149 (adaptado de Trotman, 1990).....	34
Figura 43: Reacção entre a fibra de poliamida e o corante ácido (adaptado de Perkins, 1996).	34
Figura 44: Corante C.I. Vermelho Ácido 138 (esquerda) e Corante C.I. Azul Ácido 45 (direita) (adaptado de Perkins, 1996).....	34
Figura 45: C.I Azul Ácido 159 (esquerda) e Violeta Ácido 78 (direita) (adaptado de Perkins, 1996).....	35
Figura 46: Representação do corante disperso C.I. Vermelho Disperso 13 (adaptado de Abrahart,1977).....	35
Figura 47: Representação esquemática de um corante disperso diazo (adaptado de Abrahart,1977).	36
Figura 48: Representação esquemática do corante C.I. Violeta Disperso 1 (adaptado de Abrahart,1977).....	36
Figura 49: Representação esquemática de cromoforos para corantes reactivos (adaptado de Perkins,1996).	37
Figura 50: Representação esquemática de grupos reactivos para corantes reactivos (adaptado de Perkins,1996). .	37
Figura 51: Representação do equipamento de marcação com radiação laser utilizado (adaptado de GFK).....	43
Figura 52: Representação do equipamento de doseio de soluções de tingimento automático.	50

Índice de tabelas

Tabela 1: Exemplos de diferentes tipos de laser e comprimento de onda correspondente.	11
Tabela 2: Representação da relação entre o comprimento de onda da luz absorvida pelo material têxtil tingido e a cor visualizada pelo observador.	25
Tabela 3: Características das amostras seleccionadas para o estudo com radiação laser	42
Tabela 4: Características do agente químico usado no pré-tratamento das amostras.	44
Tabela 5: Descrição das características da radiação laser aplicada às amostras seleccionadas.	45
Tabela 6: Corantes utilizados no tingimento das amostras.	47
Tabela 7: Produtos auxiliares utilizados	48
Tabela 8: Reagentes utilizados no tingimento das amostras em estudo.	48
Tabela 9: Representação dos processos de tingimento utilizados e respectiva composição dos banhos de tingimento.	49
Tabela 10: Apresentação dos resultados obtidos para as amostras de poliamida e poliéster irradiadas.	54
Tabela 11: Características morfológicas das fibras de poliamida e poliéster sem irradiação.	56
Tabela 12: Características morfológicas das fibras de poliamida com irradiação de acordo com as condições do ensaio 3.	56
Tabela 13: Características morfológicas das fibras de poliamida com irradiação de acordo com as condições do ensaio 22.	57
Tabela 14: Características morfológicas das fibras de poliéster com irradiação de acordo com as condições do ensaio 3.	58
Tabela 15: Características morfológicas das fibras de poliéster com irradiação de acordo com as condições do ensaio 22.	59
Tabela 16: Apresentação dos valores de ΔH de fusão ideais para as fibras de poliamida e poliéster.	61
Tabela 17: Apresentação dos valores do grau de cristalinidade para as fibras de poliamida.	61
Tabela 18: Apresentação dos valores do grau de cristalinidade para as fibras de poliéster.	61
Tabela 19: Resultados do tingimento com o corante amarelo reactivo com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	62
Tabela 20: Resultados do tingimento com o corante amarelo reactivo com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	63
Tabela 21: Resultados do tingimento com o corante azul reactivo com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	63
Tabela 22: Resultados do tingimento com o corante azul reactivo com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	64
Tabela 23: Resultados do tingimento com o corante amarelo ácido com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	64
Tabela 24: Resultados do tingimento com o corante amarelo ácido com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	65

Tabela 25: Resultados do tingimento com o corante azul ácido com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	65
Tabela 26: Resultados do tingimento com o corante azul ácido com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	66
Tabela 27: Resultados do tingimento com o corante amarelo disperso com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	66
Tabela 28: Resultados do tingimento com o corante amarelo disperso com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	67
Tabela 29: Resultados do tingimento com o corante azul disperso com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	67
Tabela 30: Resultados do tingimento com o corante azul disperso com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.	68
Tabela 31: Leitura colorimétrica para amostras irradiadas e tingidas com os corantes reactivos.	68
Tabela 32: Leitura colorimétrica para amostras irradiadas e tingidas com os corantes ácidos.	69
Tabela 33: Leitura colorimétrica para amostras irradiadas e tingidas com os corantes dispersos.	69

Índice de gráficos

Gráfico 1: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo reactivo com a concentração de 1%.....	70
Gráfico 2: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo reactivo com a concentração de 2%.....	70
Gráfico 3: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo reactivo com a concentração de 1%.....	70
Gráfico 4: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo reactivo com a concentração de 2%.....	71
Gráfico 5: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul reactivo com a concentração de 1%.....	71
Gráfico 6: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul reactivo com a concentração de 2%.....	71
Gráfico 7: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul reactivo com a concentração de 1%.....	72
Gráfico 8: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul reactivo com a concentração de 2%.....	72
Gráfico 9: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo ácido com a concentração de 1%.....	72
Gráfico 10: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo ácido com a concentração de 2%.....	73
Gráfico 11: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo ácido com a concentração de 1%.....	73
Gráfico 12: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo ácido com a concentração de 2%.....	73
Gráfico 13: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul ácido com a concentração de 1%.....	74
Gráfico 14: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul ácido com a concentração de 2%.....	74
Gráfico 15: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul ácido com a concentração de 1%.....	74
Gráfico 16: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul ácido com a concentração de 2%.....	75
Gráfico 17: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo disperso com a concentração de 1%.....	75
Gráfico 18: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo disperso com a concentração de 2%.....	75

Gráfico 19: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo disperso com a concentração de 1%.....	76
Gráfico 20: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo disperso com a concentração de 2%.....	76
Gráfico 21: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul disperso com a concentração de 1%	76
Gráfico 22: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul disperso com a concentração de 2%	77
Gráfico 23: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul disperso com a concentração de 1%	77
Gráfico 24: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul disperso com a concentração de 2%	77
Gráfico 25: Curva de esgotamento para o corante amarelo reactivo, para a fibra de poliamida.....	79
Gráfico 26: Curva de esgotamento para o corante amarelo reactivo, para a fibra de poliéster.....	79
Gráfico 27: Curva de esgotamento para o corante azul reactivo, para a fibra de poliamida.....	79
Gráfico 28: Curva de esgotamento para o corante azul reactivo, para a fibra de poliéster.....	79
Gráfico 29: Curva de esgotamento para o corante amarelo ácido, para a fibra de poliamida.....	80
Gráfico 30: Curva de esgotamento para o corante amarelo ácido, para a fibra de poliéster.....	80
Gráfico 31: Curva de esgotamento para o corante azul ácido, para a fibra de poliamida.....	80
Gráfico 32: Curva de esgotamento para o corante azul ácido, para a fibra de poliéster.....	80
Gráfico 33: Curva de esgotamento para o corante amarelo disperso, para a fibra de poliamida.....	81
Gráfico 34: Curva de esgotamento para o corante amarelo disperso, para a fibra de poliéster.....	81
Gráfico 35: Curva de esgotamento para o corante azul disperso, para a fibra de poliamida.....	81
Gráfico 36: Curva de esgotamento para o corante azul disperso, para a fibra de poliéster.....	81

Abreviaturas

MASER	Amplificação de Microondas por Emissão Estimulada de Radiação
CO ₂	Dióxido de Carbono
YAG	Yttrium-aluminum garnet
HeNe	Hélio-neon
UV	Ultravioleta
Nd:YAG	Neodymium: Yttrium-aluminum garnet
CIE	Commission Internationale de L'Eclairage
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
D	Ciclo de funcionamento
F	Frequência
MS	Velocidade de marcação
ΔH	Entalpia
C.I.	Colour Index

Capítulo I – Introdução

1.1. Introdução Geral

A tecnologia laser engloba um vasto leque de aplicações em inúmeras áreas, como por exemplo; as comunicações por fibras ópticas, o registo de dados em CD, o corte de precisão e solda de materiais, a cirurgia ocular, a leitura de código de barras, a irradiação de fibras têxteis.

Torna-se difícil definir quem inventou o laser. Em 1960, Albert Einstein, propôs o conceito de emissão estimulada de radiação, na qual um fóton interage com um átomo excitado e produz outro fóton com a mesma cor e direcção. Repetindo este processo obtém-se um feixe de luz intensa e direccional. Nos anos 50, Charles Townes, anuncia a criação de um dispositivo baseado no princípio descrito por Einstein, na região das microondas, denominado de MASER abreviatura, em inglês, de Amplificação de Microondas por Emissão Estimulada de Radiação. Este autor continuou a investigação, conseguindo obter um maser óptico, que emitisse luz visível. Paralelamente, vários autores desenvolveram estudos sobre este tipo de radiações até que Theodore Maiman, a trabalhar num laboratório na Califórnia, tentou obter o efeito laser em cristais de rubi, conseguindo obter um impulso laser.

1.2. Importância do trabalho realizado

Na área de pós-confecção da indústria têxtil, a tecnologia laser é utilizada no tratamento de superfícies de peças confeccionadas essencialmente 100% algodão e, preferencialmente, em artigos tingidos com índigo.

A grande aplicabilidade desta técnica consiste no tratamento digital de imagens e posterior gravação em peças confeccionadas, podendo obter-se vários efeitos. Por se tratar de um tipo de laser muito forte, o laser de CO₂ não é aplicado em fibras sintéticas, por se correr o risco de degradar termicamente a fibra.

Assim, o trabalho realizado torna-se importante na medida em que trará uma mais valia para este sector da indústria têxtil.

O que se pretende com este trabalho é demonstrar que é possível obter-se novos efeitos em fibras sintéticas por aplicação deste tipo de laser.

1.3. Objectivos do trabalho

O objectivo fundamental deste trabalho foi conseguir implementar a utilização da tecnologia laser de CO₂ em fibras sintéticas, à escala industrial.

Portanto, foram definidos dois objectivos. O primeiro objectivo consistiu em conseguir irradiar as fibras seleccionadas com o equipamento disponível na indústria e verificar as alterações morfológicas e intrínsecas das fibras após a irradiação. O segundo objectivo foi processar o tingimento das amostras irradiadas com três tipos de corantes seleccionados e determinar as propriedades tintoriais das fibras através de métodos espectrofotométricos.

1.4. Metodologia utilizada

A fase inicial do trabalho compreendeu o levantamento e revisão bibliográfica de artigos publicados na área, bem como publicações efectuadas nos vários temas abordados. Foi analisada a formação da radiação laser, bem como os tipos de laser existentes. Estudou-se também a produção das fibras sintéticas focadas e o seu tingimento com os corantes seleccionados.

A irradiação das amostras foi efectuada fazendo variar as características da radiação e aplicação nas fibras.

A avaliação das alterações morfológicas e intrínsecas das fibras irradiadas foi efectuada recorrendo à utilização de um microscópio electrónico de varrimento, obtendo-se diversas imagens da superfície das fibras tratadas. Para avaliar as propriedades intrínsecas das fibras irradiadas, utilizou-se a técnica de calorimetria diferencial de varrimento.

As amostras foram tingidas e determinou-se, por ultimo, várias propriedades tintoriais utilizando espectrofotómetros de absorção e reflexão.

1.5. Estrutura da dissertação

A organização desta dissertação possui uma estrutura de cinco capítulos, subdivididos em vários pontos, nos quais são abordados os assuntos em estudo.

O capítulo I, apresenta o estado da arte da tecnologia laser na indústria têxtil e investigação na área de fibras têxteis e a sua importância na área de pos-confecção. São mencionados, também, os objectivos e a metodologia utilizada. Por fim, sintetiza-se a organização da estrutura da dissertação.

No capítulo II, são abordados alguns aspectos gerais relacionados com a radiação laser, as fibras em estudo e a teoria do tingimento com o tipo de corantes seleccionados para o trabalho:

- O primeiro ponto descreve a formação da radiação laser e descreve os vários tipos de radiação laser existente, incidindo sobre o tipo de radiação utilizada.
- No segundo ponto é focada a formação e produção das fibras sintéticas estudadas.
- O terceiro ponto aborda conceitos de cor e colorimetria.
- O quarto ponto incide sobre o tingimento das fibras em estudo.

No capítulo III é descrito o trabalho experimental desenvolvido:

- O ponto um, enumera os vários passos efectuados para a aplicação da técnica estudada e análise dos seus efeitos na superfície das fibras.
- O ponto dois define o substrato no qual foi aplicada a radiação.
- No terceiro ponto descreve-se o equipamento laser utilizado.
- Em seguida, no ponto quatro, enuncia-se a preparação prévia das amostras.
- No ponto cinco descreve-se a irradiação das amostras, tal como as características da radiação aplicada.
- No ponto seis procedeu-se à descrição do equipamento de microscopia electrónica de varrimento.
- Outro equipamento utilizado, para determinar propriedades intrínsecas das fibras, foi descrito no ponto sete.

- No ponto oito descreveu-se o processo de tingimento das amostras utilizadas, bem como os corantes e auxiliares utilizados.

- No ponto nove foi descrito o processo de determinação de propriedades tintoriais das fibras, por espectrofotometria de absorção.

- Por fim, no ponto dez, descreveu-se o procedimento e equipamento para determinação de propriedades tintoriais das fibras através de espectrofotometria de reflexão.

No capítulo IV, são apresentados os resultados obtidos e discussão dos mesmos. No ponto um, fez-se uma introdução geral e no ponto dois apresentaram-se os resultados obtidos a olho nu para a irradiação das amostras. No ponto três, apresentou-se e discutiu-se os resultados obtidos na análise da superfície das fibras, por microscopia electrónica de varrimento. De seguida, no ponto quatro, discutiu-se os resultados obtidos na análise das propriedades intrínsecas das fibras e, finalmente, no ponto cinco analisou-se e discutiu-se o tingimento das amostras irradiadas em comparação com o padrão.

O capítulo V apresenta as conclusões gerais e as perspectivas futuras.

Capítulo II – Revisão bibliográfica

2.1. Introdução

Para melhor fundamentar o estudo sobre a influência da radiação laser em fibras de poliamida e poliéster e no tingimento das mesmas, procedeu-se a uma pesquisa bibliográfica que incidiu, preferencialmente, sobre as fibras em estudo e o seu tingimento e a radiação laser.

2.2. Radiação laser

Para melhor compreender e fundamentar o trabalho experimental efectuou-se uma pesquisa sobre a formação da radiação laser, bem como os tipos de laser existentes e trabalhos efectuados na área têxtil, dando especial atenção ao laser de CO₂.

2.2.1. Formação da radiação

Um laser é uma fonte de luz que, focalizada numa área muito pequena, concentra uma quantidade de energia muito elevada, permitindo a alteração de superfícies, sem contacto directo, actuando apenas sobre a área que se pretende tratar.

A energia do laser pode ser libertada com potência média contínua ou por impulsos de elevada potência e intervalos de tempo muito curtos.

A radiação laser provém da excitação dos electrões nos átomos. Estes electrões podem assumir diferentes estados de excitação, com diferentes energias associadas, se lhes for aplicada determinada energia que os faz transitar do seu estado fundamental para um estado excitado. O nível de excitação depende da quantidade de energia aplicada (<http://science.howstuffworks.com/laser>).

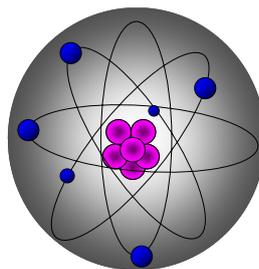


Figura 1: Representação esquemática de um átomo (adaptado de <http://science.howstuffworks.com/laser>).

Ao ser aplicada determinada energia a um átomo é de esperar que os electrões que se encontram em orbitais de menor energia transitem para orbitais de energia mais elevada e mais distantes do núcleo, como se esquematiza na figura seguinte.

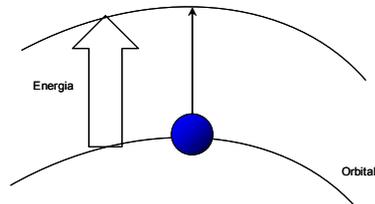


Figura 2: Representação da transição de um electrão do estado fundamental para o estado excitado (adaptado de <http://science.howstuffworks.com/laser>).

O átomo absorve energia sob a forma de calor, luz ou electricidade. Uma vez que o electrão transitou para um estado de energia superior, a tendência é de voltar ao seu estado inicial. Quando tal acontece, dá-se libertação do excesso de energia, sob a forma de um fóton, uma partícula de luz.

Num laser, os electrões passam para o estado excitado por meio de intensas radiações de luz ou descargas eléctricas, criando um largo número de electrões no estado excitado, a um nível duas ou três vezes superior ao estado fundamental. Estes electrões voltam ao estado fundamental emitindo fótons, com a particularidade de possuírem comprimentos de onda específicos, que dependem do nível de excitação a que se encontram (<http://science.howstuffworks.com/laser>).

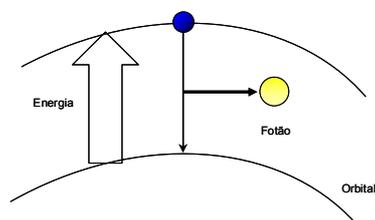


Figura 3: Representação esquemática da emissão de luz aquando do regresso do electrão ao estado fundamental (adaptado de <http://science.howstuffworks.com/laser>).

A radiação laser possui características muito próprias. Trata-se de uma radiação monocromática, com um comprimento de onda que a caracteriza e cor associada. Este comprimento de onda é determinado pela quantidade de energia libertada aquando da passagem ao estado fundamental.

A radiação libertada é coerente, isto é, todas as ondas electromagnéticas sinusoidais da radiação libertada possuem a mesma frequência e ângulos de fase constantes no tempo. A radiação laser é, portanto, muito forte e concentrada (<http://science.howstuffworks.com/laser>).

É produzido por materiais como o cristal de Rubi, mistura de gases, dispositivos de estado sólido como díodos, moléculas orgânicas como corantes (<http://pt.wikipedia.org/wiki/laser>).

Por exemplo, um laser de rubi consiste num tubo que emite luz, uma câmara de rubi e dois espelhos, um deles com prata.

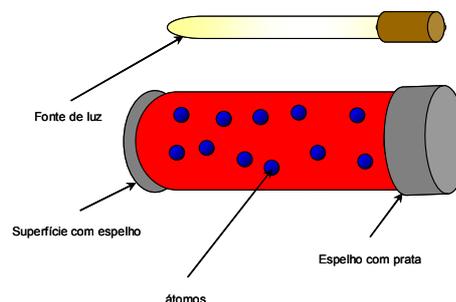


Figura 4: Representação do equipamento com os elementos no estado fundamental (adaptado de <http://science.howstuffworks.com/laser>).

O tubo emite luz para o interior da câmara de rubi, que funciona como fonte de excitação.

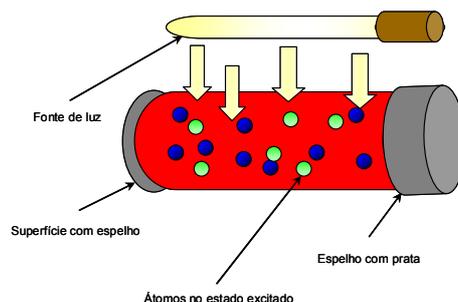


Figura 5: Esquemática da excitação dos elementos dentro da câmara de rubi (adaptado de <http://science.howstuffworks.com/laser>).

Dá-se a emissão de fótons no interior da câmara e alguns destes fótons dirigem-se paralelamente ao extremo da câmara e mudam de direcção, ao embaterem no espelho, estimulando os elementos vizinhos a emitirem radiação.

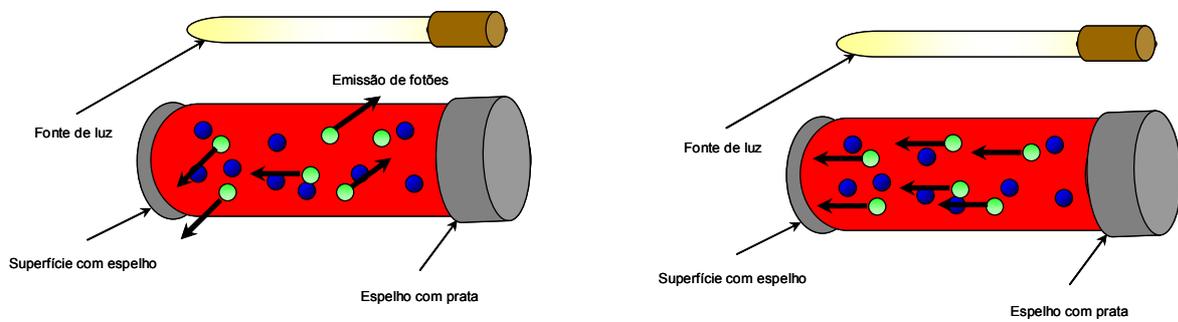


Figura 6: Representação da emissão de fótons e movimento paralelo de fótons (adaptado de <http://science.howstuffworks.com/laser>).

Deste modo, a radiação laser é libertada através do espelho com prata.

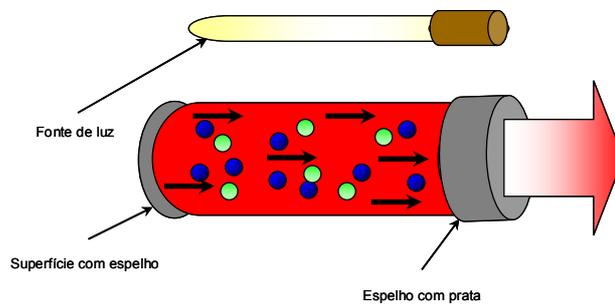


Figura 7: Representação esquemática da emissão de radiação laser através do tubo de rubi (adaptado de <http://science.howstuffworks.com/laser>).

Na figura seguinte esquematiza-se o que se passa no interior do tubo de rubi.

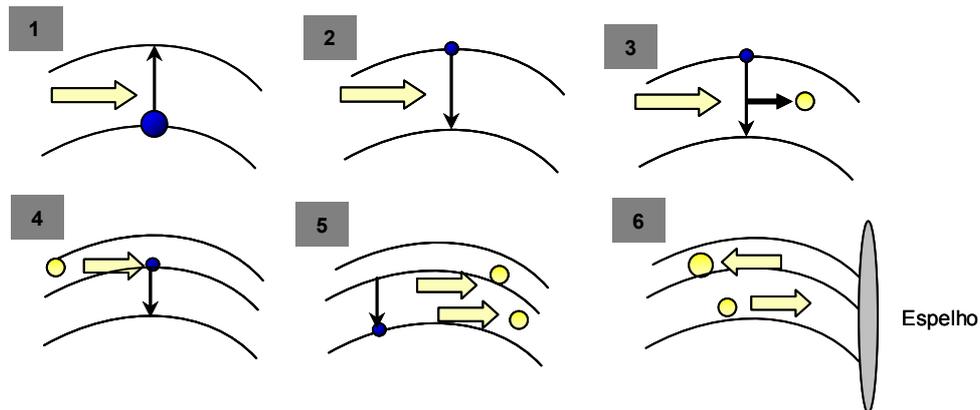


Figura 8: Esquemática da formação da radiação laser (adaptado de <http://science.howstuffworks.com/laser>).

O electrão é induzido para um nível de energia superior, que é instável e o electrão tende a regressar rapidamente para um nível de menor energia, libertando um fóton que emite radiação a um comprimento de onda característico. A luz do fóton e um novo electrão reagem e produz-se um novo fóton com o mesmo comprimento de onda e fase. Finalmente o espelho reflecte todos os fótons (<http://science.howstuffworks.com/laser>).

2.2.2. Tipos de laser

Existem diversos tipos de laser. O meio para a formação da radiação pode ser sólido, líquido, gasoso ou um semiconductor. Os laser são geralmente designados pelo tipo de meio que leva à sua formação.

Laser de estado sólido

Este tipo de laser possui o material que o origina numa matriz sólida, como o laser de rubi ou os chamados laser YAG de neodímio ("neodymium:yttrium-aluminum garnet). Este laser emite uma radiação infravermelha de 1,064 nm.

Laser de gás

Os laser mais comuns de gás são de hélio e hélio-neon, HeNe. Emitem radiação visível vermelha. O laser de CO₂ emite energia no infravermelho e é geralmente utilizado para corte.

Laser de excímeros

O nome deste tipo de laser deriva dos termos “excitado” e “dímero”. São usados gases reactivos, como cloro e flúor em contacto com gases inertes, como árgon, cripton ou xénon. Quando electricamente estimulados forma-se um dímero, que produz radiação ultravioleta.

Laser de corante

Este tipo de laser usa, para a sua formação, corantes orgânicos, como Rodamina 6G, em solução aquosa ou em suspensão. Originam laser com radiações de diversos comprimentos de onda.

Laser de semiconductor

São geralmente denominados laser de díodo, não se tratando de um laser de estado sólido. Estes equipamentos electrónicos são de dimensões muito reduzidas e usam pouca energia (<http://science.howstuffworks.com/laser>).

Na tabela 1, apresentam-se vários tipos de laser com comprimentos de onda de emissão associados.

Tabela 1: Exemplos de diferentes tipos de laser e comprimento de onda correspondente.

Tipo de Laser	Comprimento de onda (nm)
Árgon-Flúor (UV)	193
Criptón-Flúor (UV)	248
Azoto (UV)	337
Árgon (azul)	488
Árgon (verde)	514
Hélio-Neon (verde)	543
Hélio-Neon (vermelho)	633
Rodamina 6G (variável)	570-650
Rubi (CrAlO ₃) (vermelho)	694
Nd:YAG (IV próximo)	1064
CO ₂ (IV longínquo)	10600

Os laser são classificados segundo quatro áreas, dependendo do efeito prejudicial que representam, como se descreve de seguida.

Classe I – emitem radiação não prejudicial.

Classe I.A. – esta classificação aplica-se apenas a radiações não visíveis. A potência máxima para estes laser é de 4 mV.

Classe II – são laser visíveis de baixa potência que emitem radiação acima da classe I, mas com energia nunca superior a 1 mV.

Classe III. A. – São laser de potência intermédia.

Classe III. B. – Laser de potência moderada.

Classe IV – trata-se de laser de elevada potência, altamente prejudiciais para a visão e pele (<http://science.howstuffworks.com/laser>).

2.2.2.1. Laser de CO₂

O laser de CO₂ foi o tipo de laser utilizado na execução deste trabalho, sendo o equipamento utilizado da marca Marcatex.

O sistema da Marcatex é um sistema desenhado para aplicações industriais como ferramenta de corte ou gravação. É um sistema compacto, com todos os elementos integrados, como se descreve de seguida (GFK).

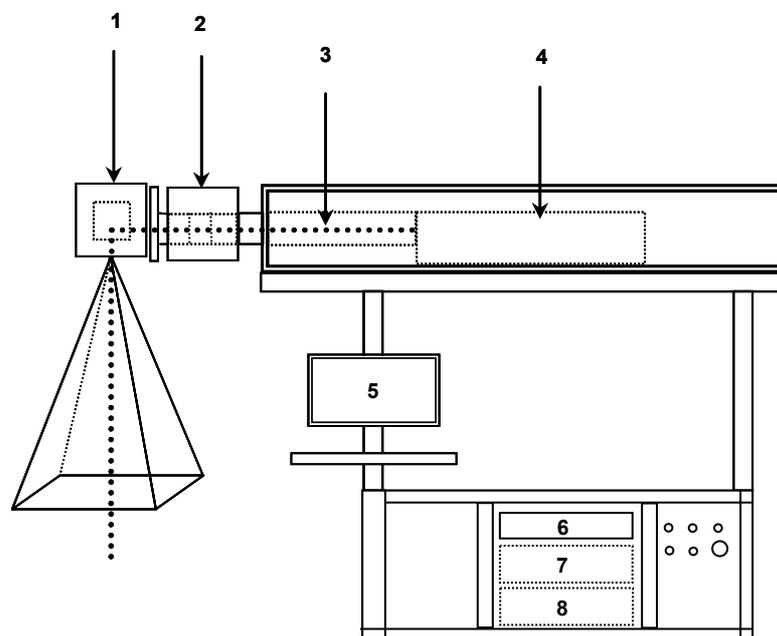


Figura 9: Representação esquemática do equipamento laser de CO₂ (adaptado de GFK).

O insuflador (1) é onde se encontra o gerador da radiação laser ao qual está acoplado o tubo óptico (2), o que permite que o feixe tenha as características óptimas do ponto de vista óptico. Todos os sistemas ópticos do equipamento estão alojados na caixa óptica (3). A cabeça de marcação (4) é o elemento que modula o feixe de radiação tendo como objectivo a impressão da imagem tratada no programa de desenho. O equipamento tem acoplado um computador (5) que realiza o controlo geral da marcação.

Este tipo de radiação é uma radiação laser excitada por elevada frequência, refrigerada por difusão de CO₂. A radiação é formada por uma descarga entre dois eléctrodos, através de uma voltagem de radiofrequência. O tubo laser contém dois espelhos, um de saída e um traseiro

que formam o insuflador óptico, que faz circular as partículas de CO_2 , dentro do qual se produz o feixe de radiação. Para refrigerar os eléctrodos utiliza-se água.

Os elementos ópticos, lente de focagem, cilindro para o díodo traçador, díodo traçador, espelho do díodo traçador e o expansor do feixe, encontram-se na caixa óptica.

O expansor do feixe é o elemento que amplifica o diâmetro do feixe para conseguir que o tamanho da entrada da cabeça de marcação tenha 20mm de diâmetro. O expansor do feixe deriva do princípio do telescópio de Galileu que possui uma lente negativa à entrada e uma positiva à saída (GFK).

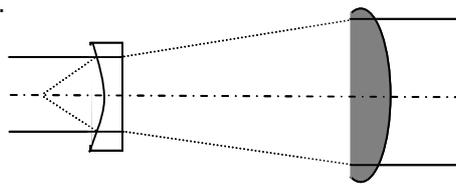


Figura 10: Representação esquemática do expansor de feixe do equipamento de laser de CO_2 (adaptado de GFK).

O conjunto do díodo traçador é formado por três elementos concretos:

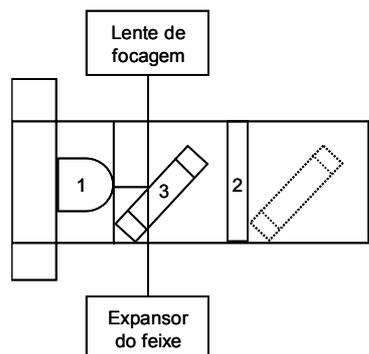


Figura 11: Representação esquemática do conjunto do díodo traçador do equipamento de laser de CO_2 (adaptado de GFK).

1. díodo laser, de luz vermelha (632nm) com um sistema óptico de focagem incorporado.
2. Um cilindro de 40mm, com um espelho associado. Este cilindro permite que o díodo indique com um ponto, quadrado ou uma silhueta o local de marcação.
3. Um espelho de elevada reflexão no espectro do visível

A cabeça de marcação é o elemento encarregue de moldar o feixe para que se consiga a impressão da imagem pretendida.

As limitações em relação à velocidade e exactidão da marcação dependem do método utilizado para mover o feixe. O controlo do feixe faz-se utilizando dois espelhos pequenos ligados a dois elementos, cada um associado a um eixo do plano x-y. A função dos espelhos é a de reflectir o feixe de forma a incidir na superfície para marcação. Estes espelhos possuem elevada reflectância ao comprimento de onda do feixe, para conseguir a energia máxima do feixe reflectido (GFK).

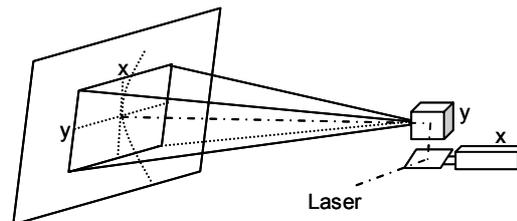


Figura 12: Representação esquemática do funcionamento da cabeça de marcação do equipamento laser (adaptado de GFK).

Parâmetros de potência para a marcação

Os parâmetros de velocidade de marcação (bits/ms), ciclo de funcionamento (%) e frequência têm toda a influência no processo de marcação. Estes parâmetros podem ser modificados para acelerar o processo de marcação, reforçar o contraste de marcação ou adaptar a profundidade de marcação às propriedades de determinado material.

O ciclo de funcionamento é um parâmetro específico para equipamentos com laser por impulsos. Este parâmetro refere-se à potência aplicada e representa a razão entre o tempo de activação do laser e o tempo de desactivação, com um valor máximo de 50% (GFK).

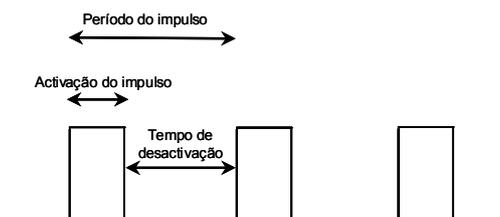


Figura 13: Representação esquemática do ciclo de funcionamento da radiação laser.

Se se alterar este parâmetro, faz-se variar o tempo de desactivação do feixe e portanto, o tempo de desactivação da energia aplicada à superfície do material será menor, pelo que necessitará de menos energia.

Uma frequência baixa equivale a uma curta duração da pulsação e portanto a um ponto máximo de potência, o que representa que num curto período de tempo se aplicará uma energia elevada na superfície do material.

Se seleccionarmos uma velocidade de marcação demasiado elevada em relação à frequência de pulso, os pontos de marcação estarão demasiado separados, não se conseguindo obter uma linha sólida ($v=2000\text{mm/s}$). Por outro lado, se a velocidade for demasiado baixa os pontos vão-se sobrepor ($v=200\text{mm/s}$). Na prática é necessário que se produza uma ligeira sobreposição dos pontos (GFK).

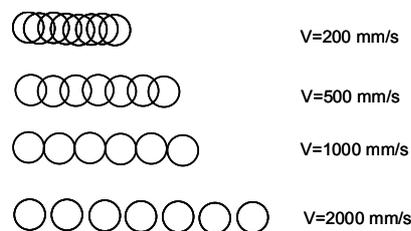


Figura 14: Representação esquemática do efeito da velocidade nos pontos de marcação (adaptado de GFK).

2.2.3. Modificação de superfície de fibras sintéticas com radiação laser

Até ao momento do final da revisão bibliográfica, não existiam muitos trabalhos que referissem a aplicação de laser de CO_2 à modificação superficial de fibras. Frequentemente, foram utilizados outros tipos de laser, de menor potência, de modo a evitar a degradação completa das fibras. O tipo de laser mais utilizado para modificar superfície das fibras sintéticas é o laser de UV, por impulsos. Vários trabalhos descrevem alterações morfológicas e químicas da superfície de fibras sintéticas com laser de UV.

De entre estes estudos, alguns apresentam resultados sobre a irradiação da superfície de fibras de poliamida com radiação laser de UV. Foram utilizados três espécies de laser de UV, sendo o de excímero o de maior potência. Após a irradiação observou-se a formação de estruturas rugosas na superfície das fibras (Yip *et al.*, 2002,2003,2004).

A irradiação da superfície de microfibras de poliéster com laser de excímero, também leva à formação de uma superfície rugosa (Wong et al., 2000). Com este tipo de tratamento, a área da superfície da fibra é aumentada.

As publicações analisadas descrevem apenas a aplicação da radiação laser de CO₂, mais intensa que a UV, em filmes de polímeros, que desenvolvem também estruturas na superfície (Dadsetan et al., 1999; Dadbin, 2002).

Os laser de CO₂ e de Nd:YAG são os lasers com maior potência e, por isso, não são geralmente aplicados a vários polímeros por poderem degradá-los termicamente. Por outro lado, a radiação UV é fortemente absorvida pelos polímeros induzindo modificações sem que haja degradação térmica (Ozdemir et al., 1998).

2.3. Estudo de fibras sintéticas

Neste trabalho estudou-se o comportamento de fibras de poliamida 6.6 e poliéster quando tratadas com radiação laser. Foi efectuada uma breve pesquisa bibliográfica sobre a formação química destas fibras, bem como o processo de produção.

2.3.1. Poliamida 6.6

A poliamida 6.6 é uma fibra formada através da reacção de condensação entre o ácido adípico e hexametilendiamina.

Um dos métodos utilizados para obter o ácido adípico é através da redução do fenol a ciclohexanol na presença de hidrogénio (Trotman, 1990).

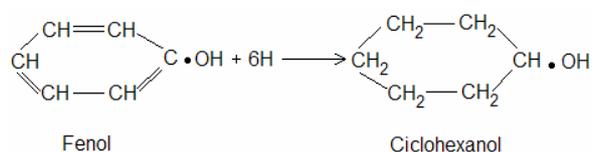


Figura 15: Reacção de redução do fenol a ciclohexanol (adaptado de Trotman, 1990).

O ciclohexanol é então, oxidado com ácido nítrico a ácido adípico.

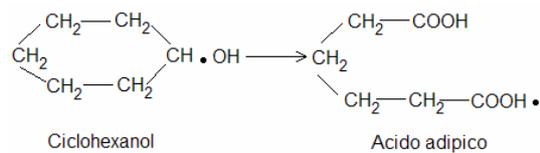


Figura 16: Reacção de oxidação do ciclohexanol a ácido adipico.

O ácido adipico pode ser obtido, também, a partir de ciclohexano que é oxidado a uma mistura de ciclohexanol e ciclohexanona, que serão oxidados, formando ácido adipico.

Uma das formas para preparar hexametilendiamina é a partir de parte do ácido adipico que é convertido em hexametilendiamina, por reacção com amónia, durante a qual se forma um produto intermédio que é convertido em adipamida, que por sua vez dá origem a adiponitrilo. O adiponitrilo é convertido em hexametilendiamina por redução (Trotman, 1990).

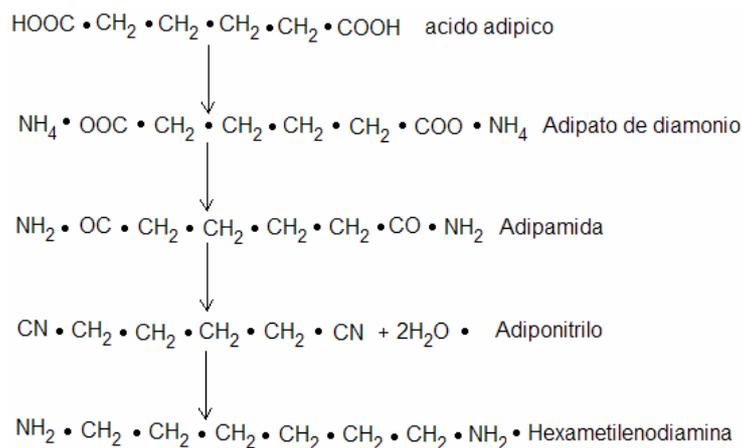


Figura 17: Reacções para a formação de hexametilendiamina (adaptado de Trotman, 1990).

A característica que distingue a fibra de poliamida 6.6 é o facto das suas moléculas conterem igual número de moléculas de ácido adipico e hexametilendiamina. Para garantir este balanço, a primeira fase da polimerização consiste em preparar adipato de hexametilendiamónio, geralmente denominado de sal de poliamida 6.6.

A formação do sal do polímero dá-se por preparação de uma solução com ácido adipico e hexametilendiamina em metanol, com agitação. Este produto é pouco solúvel em metanol e é separado como cristais puros (Trotman, 1990).

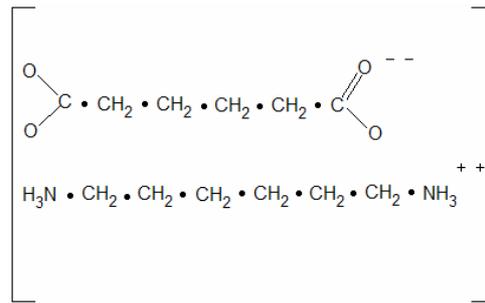


Figura 18: Representação do sal de poliamida 6.6 (adaptado de Trotman, 1990).

A polimerização dá-se por reacção de uma solução aquosa de sal do polímero, com uma pequena adição de ácido acético para controlar o grau de polimerização, bloqueando alguns grupos terminais amina.

O ar presente na autoclave onde ocorre a polimerização é eliminado, por provocar a oxidação do produto final. O produto à saída da autoclave é um polímero semi-sólido, que é completamente solidificado por pulverização com água fria.

O produto resultante é então, transferido para um desintegrador e armazenado para a fase seguinte, a formação do filamento (Trotman, 1990).

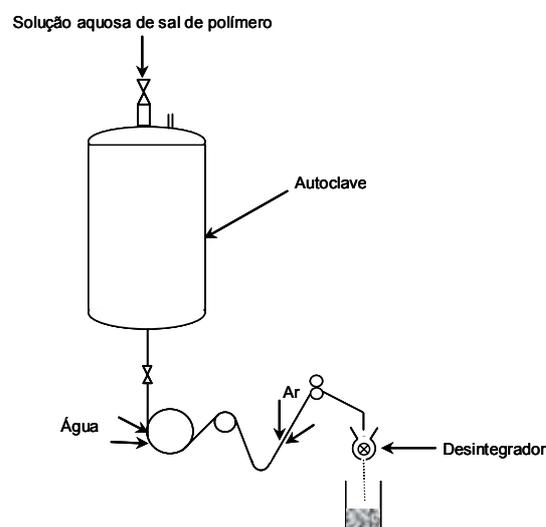


Figura 19: Representação do processo de formação da poliamida 6.6 (adaptado de Trotman, 1990).

Na fase de extrusão da poliamida o polímero derretido é forçado a passar na fieira, por intermédio de uma bomba e solidifica por arrefecimento, como se esquematiza na figura seguinte.

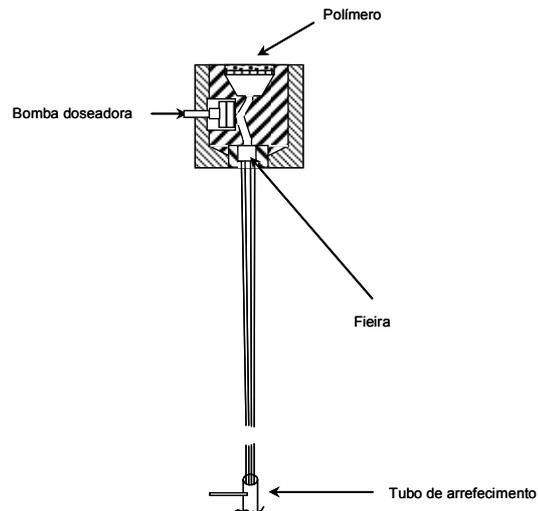


Figura 20: Representação esquemática da extrusão do filamento de poliamida (adaptado de Trotman, 1990).

O filamento de poliamida, após sair da fieira, é estirado para melhorar a orientação das cadeias (Trotman, 1990).

2.2.2. Poliéster

O poliéster, poli(etilenotereftalato), é um polímero formado a partir da reação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol, a 250°-300°C, na presença de um catalisador.

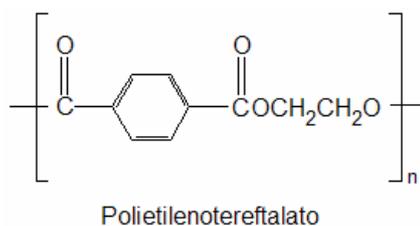


Figura 21: Representação do poli(etilenotereftalato) (adaptado de Needs, 1986).

O polímero resultante é isolado por arrefecimento e solidificação e posterior secagem (Needs, 1986).

O ácido tereftálico pode obter-se através da oxidação do *para*-xileno (*p*-xileno).

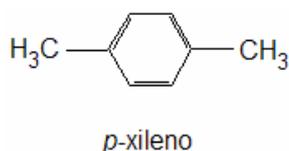


Figura 22: Representação da molécula de *para*-xileno (adaptado de Trotman, 1990).

O *p*-xileno pode transformar-se em ácido tereftálico por reacção com oxidantes diversos, como por exemplo o ácido nítrico, como se descreve na reacção seguinte (Trotman, 1990).

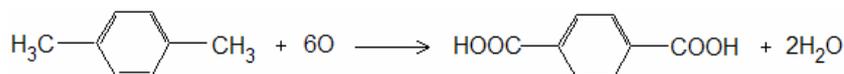


Figura 23: Representação da reacção de formação do ácido tereftálico (adaptado de Guillen, 1991).

O ácido tereftálico pode obter-se também a partir do tolueno. O tolueno transforma-se em ácido benzóico por oxidação, que por sua vez passa a benzoato de potássio e este a ácido tereftálico, por acção do ácido sulfúrico. Uma outra forma de obter ácido tereftálico é a partir de uma mistura de xilenos, tratados com hidróxido de potássio e dióxido de carbono, de modo a obter-se tereftalato de potássio.

A purificação do ácido tereftálico pode obter-se por recristalização do seu sal de amónia, ou transformando o ácido tereftálico em tereftalato de dimetilo, que se obtém através da reacção de esterificação entre o ácido tereftálico e metanol, em presença de ácido sulfúrico. O éster resultante é facilmente purificado por processos de recristalização ou destilação (Guillen, 1991).

O etileno glicol pode ser obtido através do tratamento do etileno com água clorada, resultando num produto que é convertido em etileno glicol quando aquecido em meio básico, como se descreve em seguida (Trotman, 1990).

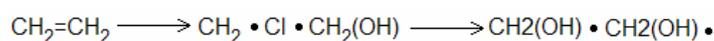


Figura 24: Representação da reacção de formação do etilenoglicol (adaptado de Trotman, 1990).

O etileno glicol pode ser obtido também através da oxidação do etileno, formando-se óxido de etileno que se hidrolisa para formar etilenoglicol.

O poliéster é então obtido em duas fases sendo a primeira a formação do monómero, por reacção de esterificação do ácido tereftálico ou transesterificação do dimetiltereftalato com o etileno glicol e a segunda a polimerização do monómero formado, por condensação, até se alcançar o peso molecular desejado. Nesta fase, formam-se como produtos secundários etileno glicol e água. A reacção completa de formação do polímero é apresentada em seguida (Guillen, 1991).

Preparação do monómero, a partir de ácido tereftálico:

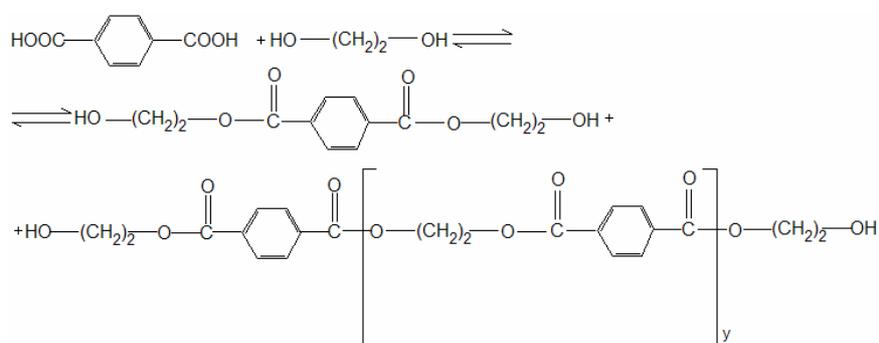


Figura 25: Reacção de formação do monómero do polímero de poliéster (adaptado de Guillen, 1991).

Policondensação:

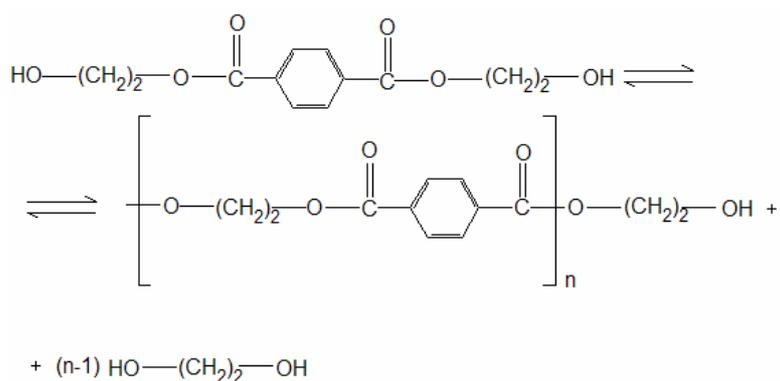


Figura 26: Reacção de policondensação do monómero do poliéster (adaptado de Guillen, 1991).

Na indústria, as duas etapas referidas podem realizar-se por processos contínuos ou descontínuos, sendo o descontínuo o mais utilizado pelas suas vantagens económicas, quando se trata de empresas com estruturas menores ou quando se pretende o fabrico de pequenas quantidades de polímero, com diferentes brilhos e cores.

Para empresas maiores, torna-se economicamente mais vantajoso o processo contínuo, por se requerer menor quantidade de etileno glicol (Guillen, 1991).

A figura seguinte representa a produção de poliéster a partir de etileno glicol e dimetiltereftalato, por um processo descontínuo.

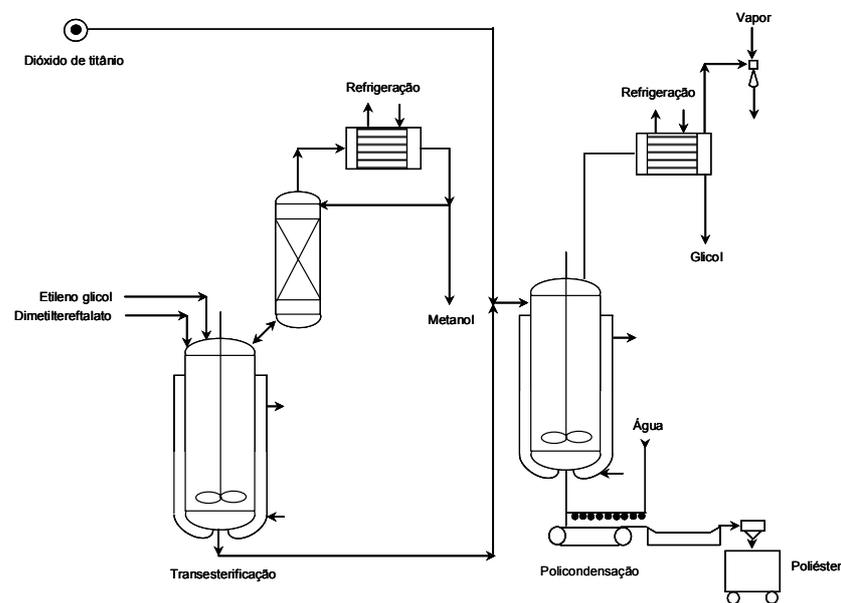


Figura 27: Representação esquemática da polimerização descontínua de poliéster (adaptado de Guillen, 1991).

A policondensação do monómero corresponde a uma reacção de equilíbrio que deverá conduzir a um polímero com elevado peso molecular, se o intuito for a produção de fibras. Para tal, é necessária uma eficiente eliminação do etilenoglicol como produto secundário e a utilização de um catalisador. O polímero resultante da policondensação é arrefecido com água à saída da autoclave e seco. De seguida, é cortado de modo a facilitar o transporte para a produção de filamento.

As empresas com grandes instalações produzem fibra de poliéster por processos contínuos com produção de fio incluída no processo, como se esquematiza na figura seguinte.

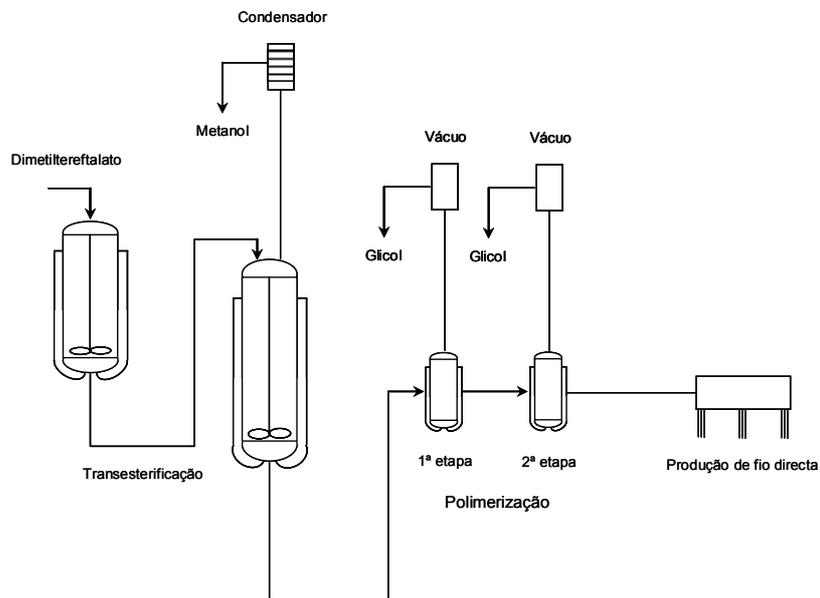


Figura 28: Representação esquemática de polimerização contínua de poliéster (adaptado de Guillen, 1991).

O processo de produção de fio de poliéster é geralmente efectuado por fusão, que engloba várias operações, tais como, a preparação do produto fundido, a extrusão do produto obtido por fusão através da fieira, estiragem e colocação do fio obtido em bobinas (Guillen, 1991).

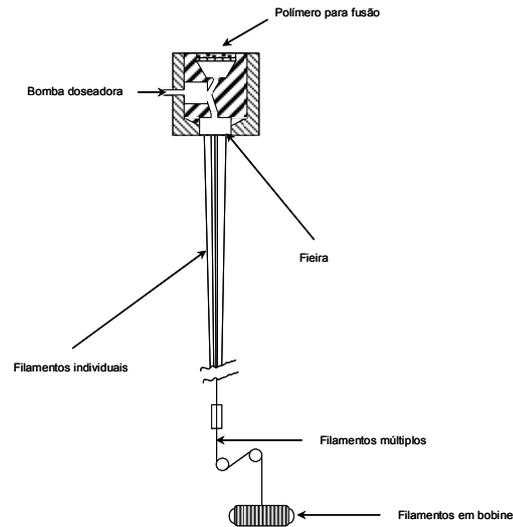


Figura 29: Representação esquemática de produção de filamento de poliéster (adaptado de Guillen, 1991).

Após a fusão, o polímero é transferido do depósito de fusão a bombas doseadoras e destas para um equipamento de filtragem e, finalmente, é transportado através da fieira, na qual se formam os filamentos de poliéster, que solidificam rapidamente quando entram em contacto com a atmosfera. Os filamentos individuais, já solidificados, passam pela fase de ensimagem e posterior armazenagem que poderá ser efectuada em bobinas. Estes filamentos apresentam baixo grau de orientação. A orientação necessária é obtida por estiragem, que consiste em fazer passar os filamentos de poliéster por dispositivos que giram a diferentes velocidades e temperatura superior à temperatura de transição vítrea do poliéster.

Os fios resultantes são enrolados novamente em bobinas (Guillen, 1991).

2.4. Cor e Colorimetria

O conceito de cor é definido como a resposta de um observador em relação a fenómeno físicos que envolvem energia que emite radiação de várias intensidades, com comprimentos de onda compreendidos entre 400 e 700 nanómetros (nm), correspondentes ao espectro visível.

Cada comprimento de onda do espectro visível tem uma cor associada. A cor observada depende essencialmente de três factores, tais como, a natureza da fonte de luz, as propriedades de absorção de luz pelo objecto e a resposta do olho do observador à radiação reflectida pelo objecto. Em colorimetria, o olho humano é substituído por uma célula capaz de detectar a energia da radiação presente a cada comprimento de onda do espectro visível.

As diferenças na distribuição de intensidade e comprimento de onda entre fontes de luz produz efeitos distintos na observação da cor de um objecto têxtil tingido, uma vez que o material têxtil consegue absorver e reflectir a radiação que lhe corresponde da fonte de luz. Quando dois materiais têxteis tingidos com diferentes corantes são semelhantes em determinada fonte de luz e deixam de o ser quando a fonte de luz muda, o efeito observado é denominado de metamerismo (Needls, 1986).

Quando a radiação de determinada fonte de luz atinge a superfície do material têxtil tingido, diferentes porções da luz com comprimentos de onda que lhe correspondem são absorvidos pelo corante, dependendo da estrutura e das características de absorção de luz do corante. A radiação que não é absorvida pelo corante presente no material têxtil é reflectida pela superfície do material como radiação difusa e é visualizada pelo observador.

A cor observada é o resultado de todos os comprimentos de onda reflectidos pelo material, como se exemplifica na tabela seguinte (Needls, 1986).

Tabela 2: Representação da relação entre o comprimento de onda da luz absorvida pelo material têxtil tingido e a cor visualizada pelo observador.

Comprimento de onda da luz absorvida (nm)	Luz absorvida pelo material têxtil tingido	Cor visualizada pelo observador
400-435	Violeta	Amarelo-Verde
435-480	Azul	Amarelo
480-490	Verde-Azul	Laranja
490-500	Azul-Verde	Vermelho
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Amarelo-Verde	Violeta
580-595	Amarelo	Azul
595-605	Laranja	Verde-Azul
605-700	Vermelho	Azul-Verde

A “*Commission Internationale de l’Éclairage*” (CIE) define várias fontes de luz e iluminantes padrão, para observação e comparação de cores, sendo o iluminante D_{65} mais utilizado, por constituir uma boa simulação da luz do dia.

O sistema CIE integra as três condições que determinam a existência de cor, a fonte de luz, o objecto e o observador (Perkins, 1996).

Os valores dos estímulos espectrais para obter uma determinada cor podem ser obtidos usando luzes monocromáticas como primárias (700nm, 546.1nm e 435.8nm), cujas quantidades são denominadas tristimulus de cor. No sistema CIE as funções tristimulus são representadas como x, y e z, baseadas nas cores primárias virtuais X (vermelho), Y (verde) e Z (azul).

Para calcular os valores tristimulus da cor de um objecto é necessário medir a sua reflectância, $R(\lambda)$, uma vez que a percepção de cor envolve o próprio objecto, a fonte de luz e o observador. Assim, duas cores são consideradas iguais se os seus valores tristimulus forem iguais (Neves, 2000).

As moléculas orgânicas que contêm ligações duplas são capazes de absorver radiação, geralmente com comprimentos de onda inferiores a 400 nm. Se estas ligações duplas forem alternadas com ligações simples na molécula, estas vão interagir, por movimento de electrões e a molécula poderá absorver radiação (Needls, 1986).

À deslocalização dos electrões ao longo da molécula está associada uma determinada quantidade de energia, como descreve a equação seguinte, na qual E_0 representa a energia da molécula no estado fundamental, E_1 o estado excitado para o qual a molécula transitou, h representa a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda.

$$\Delta E = E_1 - E_0 = hc/\lambda$$

Assim, para que ocorra movimento de electrões ao longo da molécula de corante, existe um grupo substituinte dador de electrões capaz de iniciar a deslocalização e um grupo aceitador de electrões. É a adição destes grupos à molécula de corante que irá definir a cor do corante, uma vez que quanto maior for a deslocalização de electrões ao longo da cadeia, menor será a energia necessária para a transição entre formas ressonantes da molécula e, consequentemente, maior será o comprimento de onda, conforme a expressão acima indicada.

Na figura seguinte, exemplifica-se o movimento de electrões ao longo de uma molécula de corante (Gomes, 2001).

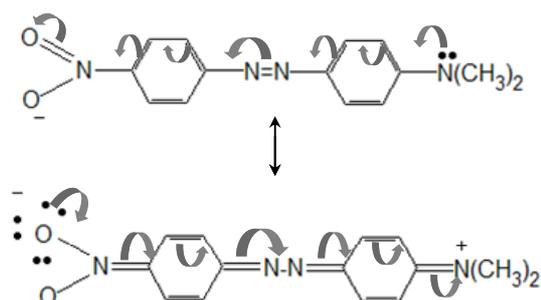


Figura 30: Representação esquemática da deslocalização eletrônica ao longo de uma molécula de corante (adaptado de Gomes, 2001).

Os grupos com ligações conjugadas são referidos como cromóforos e os grupos que promovem a deslocalização dos elétrons ao longo da molécula, permitindo que o corante absorva radiação com outros comprimentos de onda, são denominados auxocromos, como se exemplifica na figura seguinte (Needls, 1986).

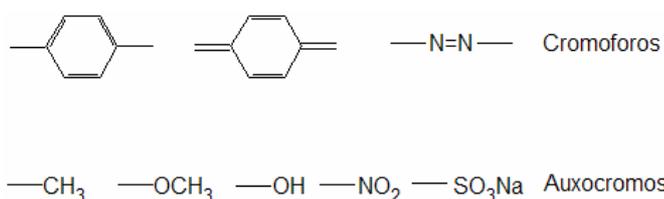


Figura 31: Representação esquemática de alguns exemplos de cromóforos e auxocromos (adaptado de Needls, 1986).

2.5. Corantes e tingimento de fibras de poliamida e poliéster

A pesquisa bibliográfica incidiu sobre o tingimento das fibras referidas com corantes reactivos, ácidos e dispersos.

A estrutura da superfície das fibras é de extrema importância para determinar as propriedades tintoriais. As fibras de poliamida contêm como grupos terminais grupos amina e carboxilo, logo, poderão ser tingidas com corantes catiónicos ou aniónicos, sendo os ácidos os mais utilizados. Os corantes dispersos também podem ser aplicados, embora o resultado do tingimento se restrinja a cores pálidas, com fraca solidez à lavagem. Os corantes reactivos são

aplicados por apresentarem elevada solidez à lavagem e processo de tingimento bastante fácil; por outro lado estão uma vez mais limitados a um leque de cores pálidas (Yip *et al.*, 2002).

As fibras de poliéster poderão ser tingidas com corantes catiónicos por possuírem grupos terminais carboxilo; porém, as cores obtidas serão cores pálidas por se tratar de grupos com fraco carácter ácido e também por se tratar de uma fibra com baixa hidrofiliidade (Guillen, 1991). Relativamente ao tingimento com corantes reactivos este dá-se por ligação covalente entre um átomo de carbono do corante e um de oxigénio da fibra (Bird, 1975). Os corantes dispersos são aplicados às fibras de poliéster sob a forma de dispersões aquosas, cujas partículas penetram nas fibras às quais se ligam (BASF, 1994).

O tingimento consiste em conseguir transferir o corante contido numa solução para a fibra. O termo esgotamento é utilizado para exprimir o grau de corante transferido do banho para a fibra e é expresso em percentagem em relação ao corante inicialmente presente em solução e a intensidade de cor da fibra está directamente relacionada com o esgotamento.

O corante esgota gradualmente do banho para a fibra durante o tempo de tingimento até atingir o equilíbrio. A maioria dos processos de tingimento é reversível. Como tal, à medida que as moléculas de corante são transferidas do banho para a fibra, outras passam da fibra de novo para a solução. O equilíbrio de tingimento é atingido quando o número de moléculas na fibra é igual ao número de moléculas de corante em solução. O tempo necessário para atingir o equilíbrio depende de inúmeras variáveis como a temperatura, tipo de corante, tipo de fibra e a presença de auxiliares ao tingimento.

O corante distribui-se entre o banho e a fibra por ser atraído por ambas as fases. A atracção do corante para a fibra é normalmente referida como afinidade do corante. Na realidade, o corante tem afinidade para as duas fases, a fibra e o banho de tingimento. O que determina a passagem de uma molécula de corante para uma das fases é a concentração de corante nas duas fases. Uma vez que a adsorção do corante é dependente da concentração, a quantidade de banho e fibra utilizados vão influenciar o esgotamento. O termo razão de banho é utilizado para definir a relação entre a quantidade de banho de tingimento e de fibra presentes. Assim, a razão de banho representa o volume de banho de tingimento utilizado por unidade de massa de material a ser tingido (Perkins, 1996).

Durante o tingimento existem diferentes variáveis a interagir, o corante, a fibra, a água e os auxiliares de tingimento. Cada uma destas variáveis poderá afectar cada um dos outros componentes do tingimento.

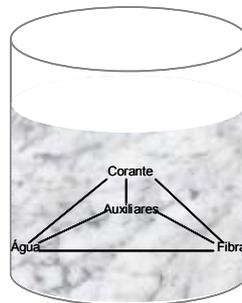
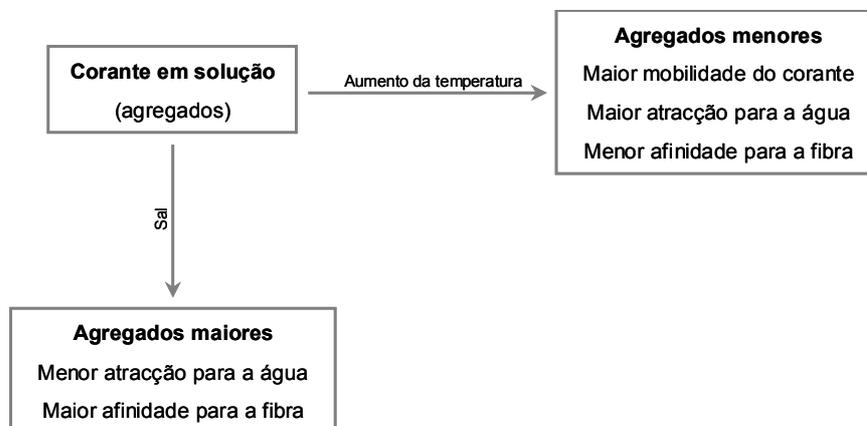


Figura 32: Representação esquemática do sistema de tingimento (adaptado de Perkins, 1996).

Os corantes iónicos em solução dissociam-se em iões positivos e negativos e, geralmente, as moléculas de corante formam agregados com a água. Aumentando a temperatura do banho de tingimento, o número de agregados do corante diminui. Por outro lado, a adição de sal ao banho de tingimento crê-se que faz aumentar o número de agregação dos corantes iónicos em água, denominado por efeito de ião comum.



Os corantes não-iónicos não interagem fortemente com a água e são normalmente utilizados em dispersões aquosas.

A interacção da água com as fibras é de enorme importância num tingimento. A água difunde para as regiões amorfas das fibras hidrofílicas como a poliamida, quebrando as suas ligações de hidrogénio internas, fazendo com que seja possível a difusão do corante para o interior da fibra. Este fenómeno é melhorado com o aumento da temperatura. O mesmo não

acontece com as fibras de poliéster, que são hidrófobas. No que diz respeito ao tingimento deste tipo de fibra a água serve de meio de transporte do corante para a superfície da fibra.

Os corantes são atraídos para as fibras devido às interações químicas que se estabelecem entre as moléculas de corante e a fibra, resultando em ligações entre o corante e a fibra, que podem ser, por exemplo, por pontes de hidrogénio ou forças de van der waals (Perkins,1996).

As pontes de hidrogénio formam-se entre um átomo dador de electrões com um par de electrões disponíveis e um de hidrogénio.

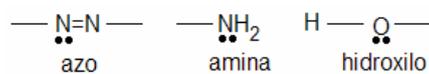


Figura 33: Exemplos de grupos dadores de electrões (adaptado de Abrahart, 1977).

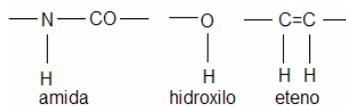


Figura 34: Exemplos de grupos aceitadores de electrões (adaptado de Abrahart, 1977).

Supõe-se que este tipo de interacção esteja envolvido na ligação do corante à fibra para o tingimento de fibras sintéticas.

As forças de Van der Waals são aquelas que se estabelecem entre átomos ou moléculas de todas as substâncias. No processo de tingimento, são resultantes da interacção das orbitais π do corante e as moléculas da fibra. Este tipo de interacção dá-se, preferencialmente, quando a molécula de corante é linear, conseguindo aproximar-se da molécula da fibra e quando tanto o corante e a fibra contêm grupos arilo, como para o poliéster (Abrahart, 1977).

As ligações iónicas são importantes no tingimento de fibras com carácter ácido ou básico forte. Esta ligação pode formar-se entre um grupo ácido da fibra e um básico do corante ou entre um grupo básico da fibra e um ácido do corante.

Outro tipo de ligação que se pode formar entre o corante e a fibra é a ligação covalente, que é formada após a adsorção do corante (Perkins, 1996).

Estas são ligações químicas que se formam através da reacção da molécula de corante e um grupo da fibra, como por exemplo, um grupo hidroxilo presente na fibra de algodão (Abrahart, 1977).

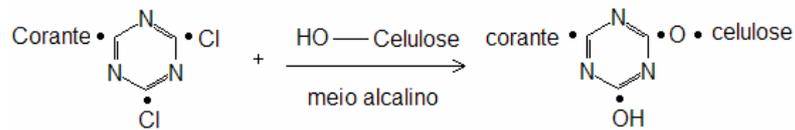


Figura 35: Representação esquemática da ligação covalente entre o corante e a fibra de algodão (adaptado de Abrahart, 1977).

2.5.1. Corantes ácidos

Os corantes ácidos são chamados como tal por serem aplicados em meio ácido e, por outro lado, inicialmente todos os corantes ácidos eram sais de sódio de ácidos orgânicos, sendo o anião o componente com cor.

Os corantes ácidos são classificados de acordo com a composição química.

Corantes ácidos do grupo 1

Os corantes do grupo 1 são aqueles que são derivados de trifenilmetano como se representa em seguida (Trotman, 1990).

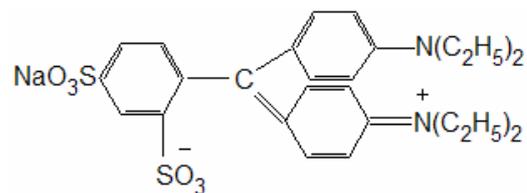


Figura 36: Representação esquemática do corante C.I. Azul Ácido 1 (adaptado de Trotman, 1990).

Corantes ácidos do grupo 2

Os corantes que pertencem ao grupo 2 são derivados do xanteno:

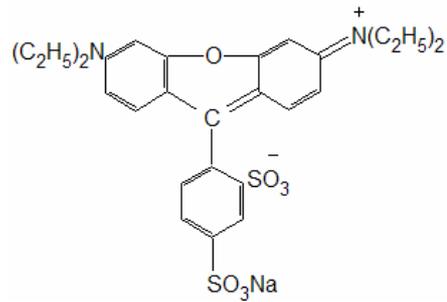


Figura 37: Representação esquemática do corante C.I. Vermelho Ácido 52 (adaptado de Trotman, 1990).

Corantes ácidos do grupo 3

Ao grupo 3 pertencem os corantes aromáticos com grupos nitro e normalmente tingem fibras proteicas.

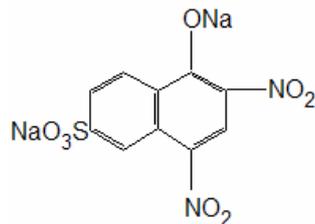


Figura 38: Esquematização do corante ácido C.I. Amarelo Ácido 1 (adaptado de Trotman, 1990).

Corantes ácidos do grupo 4

Ao grupo 4 pertencem os corantes ácidos que contém um ou mais grupos azo.

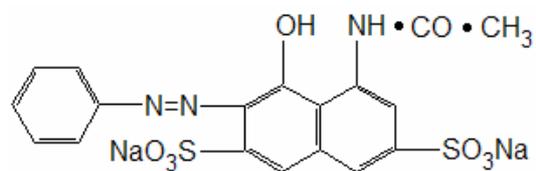


Figura 39: Representação esquemática do corante ácido C. I. Vermelho Ácido 1 (adaptado de Trotman, 1990).

Corantes ácidos do grupo 5

Ao grupo 5 pertence um grupo específico de corante azo, com um grupo pirazolona, como se representa na figura seguinte, um corante amarelo conhecido como tartrazina.

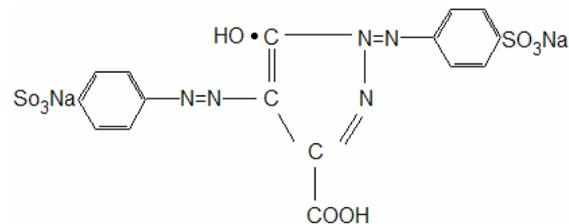


Figura 40: Representação do corante amarelo tartrazina (adaptado de Trotman, 1990).

Corantes ácidos do grupo 6

Os corantes derivados de antraquinona pertencem ao grupo 6. Um exemplo deste tipo de corante é apresentado na figura que se segue.

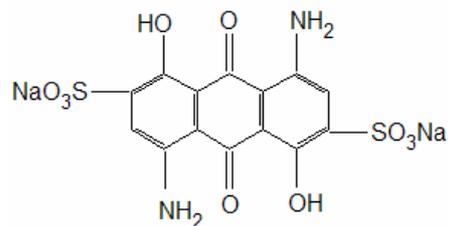


Figura 41: Representação do corante C. I. Azul Ácido 45 (adaptado de Trotman, 1990).

Corantes ácidos do grupo 7

Por fim, ao grupo 7 pertencem os corantes derivados de ftalocianinas como se representa na figura seguinte (Trotman, 1990).

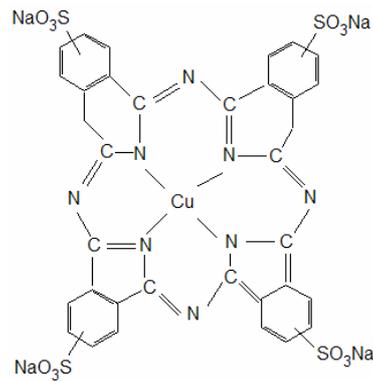


Figura 42: Representação do corante C. I. Azul Ácido 149 (adaptado de Trotman, 1990).

A grande aplicabilidade dos corantes ácidos em fibras têxteis refere-se ao tingimento da lã, mas também são utilizados no tingimento da seda, poliamida, acrílica e fibras de proteína regeneradas. São utilizados ainda em pele e papel. São normalmente aplicados num banho de tingimento que contenha ácido sulfúrico, fórmico ou acético (Abrahart, 1977).

Corantes ácidos são corantes que contêm grupos ácidos e são aplicados a fibras com grupos básicos, como a poliamida que contém grupos amina livres.



Figura 43: Reacção entre a fibra de poliamida e o corante ácido (adaptado de Perkins, 1996).

Os tipos de estruturas mais comuns para os corantes ácidos são os monoazo e antraquinona, conforme descrito anteriormente.



Figura 44: Corante C.I. Vermelho Ácido 138 (esquerda) e Corante C.I. Azul Ácido 45 (direita) (adaptado de Perkins, 1996).

É também comum utilizar-se corantes metalizados, que contêm iões de crómio ou cobalto complexados com a molécula de corante. O corante deve ter, neste caso, grupos dadores de electrões localizados de tal forma a tornar possível a formação de um complexo entre o ião e o corante, com 5 ou 6 ligações. Existem dois tipos de complexos de corantes ácidos metalizados,

1:1 se forem compostos por uma molécula de corante por íão de metal ou 2:1 para o caso de serem formados por duas moléculas de corante para uma de íão de metal (Perkins, 1996).

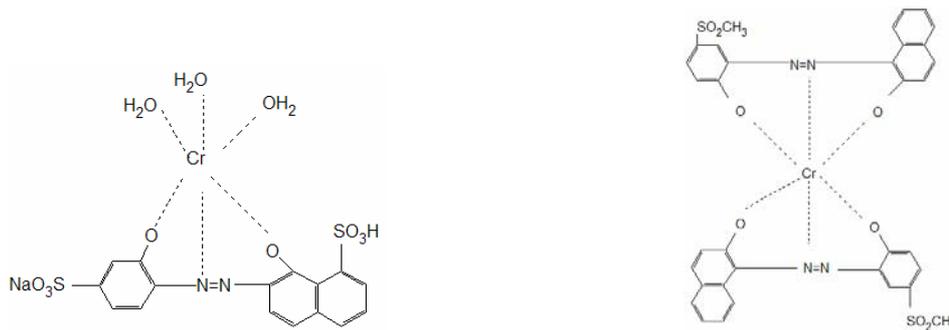


Figura 45: C.I. Azul Ácido 159 (esquerda) e Violeta Ácido 78 (direita) (adaptado de Perkins, 1996).

2.5.2. Corantes dispersos

Os corantes dispersos foram formulados para permitir o tingimento de fibras hidrofóbicas. São caracterizados por possuírem moléculas de tamanho reduzido, geralmente, com grupos azo ou antraquinona e por não conterem qualquer tipo de carga. Este tipo de corante é praticamente insolúvel em água e a pequena parte do corante que se dissolve, difunde na fibra, permitindo que mais uma pequena quantidade de corante disperso em solução se dissolva até que o corante esteja quase completamente esgotado na fibra (Abrahart, 1977).

Corantes dispersos monoazo

Este tipo de corantes caracterizam-se por possuírem estruturas muito simples, de tamanho molecular reduzido, que difundem facilmente na fibra.

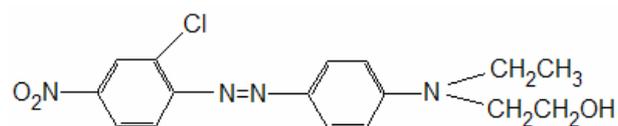


Figura 46: Representação do corante disperso C.I. Vermelho Disperso 13 (adaptado de Abrahart, 1977).

Corantes dispersos diazo

Este tipo de corantes possui dois grupos azo na sua estrutura o que permite maior deslocalização electrónica ao longo da cadeia, com grupos substituintes adequados, permitindo uma gama de cores alargada. Um exemplo deste tipo de corante esquematiza-se na figura seguinte.

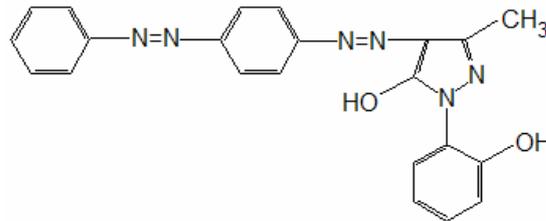


Figura 47: Representação esquemática de um corante disperso diazo (adaptado de Abrahart, 1977).

Corantes dispersos antraquinona

Com este grupo de corantes obtêm-se cores da gama violeta e azul como se verifica na figura seguinte, na qual se representa um corante disperso antraquinóico com cor violeta (Abrahart, 1977).

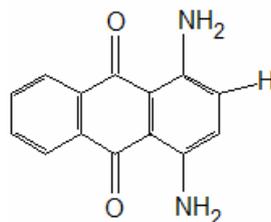


Figura 48: Representação esquemática do corante C.I. Violeta Disperso 1 (adaptado de Abrahart, 1977).

2.5.3. Corantes Reactivos

Os corantes reactivos são classificados como compostos coloridos com grupos capazes de formar ligações covalentes entre um átomo de carbono do corante e um átomo de oxigénio ou azoto de um grupo hidroxilo ou amina do substrato (Abrahart, 1977).

A estrutura dos corantes reactivos consiste num cromóforo ligado a um grupo reactivo, que vai permitir a ligação do corante à fibra. Os cromóforos mais comuns para corantes reactivos são os monoazo, antraquinona e ftalocianinas. Na figura seguinte representa-se a estrutura de um corante reactivo azo e de antraquinona.

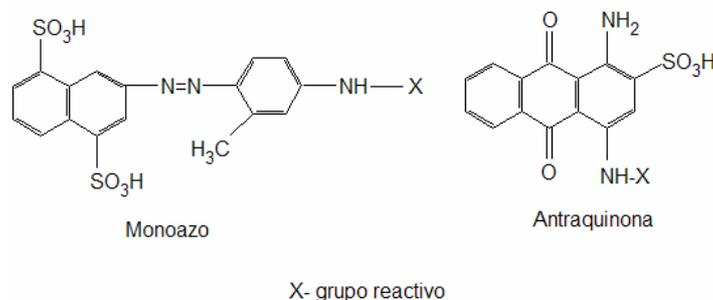


Figura 49: Representação esquemática de cromóforos para corantes reactivos (adaptado de Perkins,1996).

São vários os grupos reactivos utilizados, tais como, triclotriazina, diclorotriazina, monoclotriazina e diazinas (pirimidina, quinoxalina). Alguns exemplos de grupos reactivos são apresentados na figura seguinte.

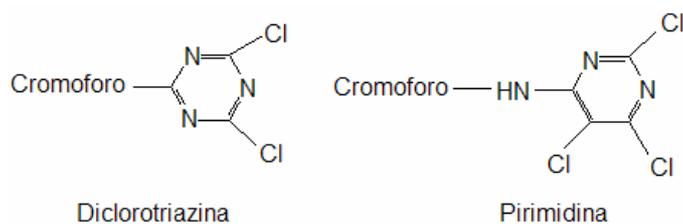


Figura 50: Representação esquemática de grupos reactivos para corantes reactivos (adaptado de Perkins,1996).

Corantes reactivos vinilsulfónicos

Este tipo de corante reage com a fibra por adição nucleofílica. O grupo sulfónico faz com que o grupo alqueno seja suficientemente reactivo para reagir com a fibra.

Corantes reactivos bifuncionais

Os corantes bifuncionais são aqueles que na mesma molécula possuem mais do que um tipo de grupo reactivo e caracterizam-se por possuírem melhor fixação à fibra (Perkins, 1996).

2.5.3.1. Tingimento de fibras de poliamida

As cadeias moleculares da poliamida são lineares e o grupo terminal amina é o grupo que vai permitir o tingimento com corantes ácidos. Um grupo sulfónico da molécula do corante vai interagir com um grupo amina terminal da fibra que deixa de estar acessível a outra ligação com o corante (Perkins, 1996).

Teoricamente, as fibras de poliamida poderão ser tingidas com todas as classes de corantes, sendo os ácidos e os dispersos os mais utilizados e, em menor escala, os reactivos. A selecção dos corantes para o tingimento de fibras de poliamida prende-se com vários factores, tais como, factores económicos, tendo em conta o processo mais simples e corantes economicamente vantajosos; requisitos para a utilização final da fibra, como solidez à lavagem; escolha de corantes com procedimentos aplicáveis ao tipo de equipamento existente.

A estrutura da fibra também influencia significativamente a selecção do corante a utilizar. A poliamida 6.6 possui uma estrutura mais cristalina em relação à poliamida 6, o que irá influenciar o esgotamento do corante na fibra, uma vez que por possuir uma estrutura mais compacta restringe a migração do corante.

Tingimento com corantes Ácidos

Considerando o comportamento durante o tingimento e a afinidade dos corantes ácidos para a fibra de poliamida, este tipo de corantes foi dividido em três grupos:

Grupo I – Corantes com fraca afinidade sob condições de tingimento neutras, mas que esgotam sob condições fortemente ácidas

Grupo II – Corantes que esgotam na poliamida em banhos com valores de pH compreendidos entre 3,0 e 5,0.

Grupo III – Corantes que apresentam elevada afinidade para as fibras de poliamida em condições neutras ou levemente ácidas.

A selecção de corantes com baixa afinidade e propriedades de migração elevadas, resultarão num tingimento com maior uniformidade de cor, mas menor solidez à lavagem. Para este tipo de corante, a temperatura do banho de tingimento poderá ser aumentada até à temperatura de tingimento (85-100°C), com um gradiente de 2°C por minuto; para o caso de

corantes com elevada afinidade, o gradiente de temperatura deverá ser de 1°C ou 1,5°C por minuto. Na prática, verifica-se que os corantes não esgotam uniformemente ao longo de todo o intervalo de temperatura do tingimento, mostrando maior afinidade no intervalo de temperatura entre 50°C e 70°C.

A escolha do pH do banho de tingimento prende-se com a afinidade dos corantes utilizados. Para corantes com elevada afinidade é preferível utilizar sais de ácidos, uma vez que com o aumento gradual da temperatura do banho de tingimento ocorre a dissociação do sal e a diminuição do pH é progressiva (Nunn, 1979).

Tingimento com corantes Dispersos

São vários os mecanismos propostos para o tingimento de fibras sintéticas com corantes dispersos. Um dos mecanismos propostos defende que a fibra adsorve moléculas de corante que estão dissolvidas no banho de tingimento e quando a fibra adsorve uma molécula de corante do banho dissolve-se imediatamente outra molécula de corante da dispersão. A adição de um agente dispersante faz aumentar o esgotamento deste tipo de corante, por aumentar a dissolução do corante. O facto do aumento de temperatura aumentar a dissolução do corante e, conseqüentemente, o esgotamento, ajuda a fundamentar o mecanismo proposto.

Um factor que influencia o esgotamento do corante na fibra é a temperatura de tingimento e existem várias explicações para o efeito da temperatura no esgotamento do corante. Uma das hipóteses descritas baseia-se na ideia de que a molécula de corante deverá ter um tamanho que lhe permita mover-se para difundir na fibra. Elevando a temperatura, o volume da fibra aumenta e quando a temperatura atinge a temperatura de transição vítrea da fibra a difusão do corante é facilitada. Para o tingimento de fibras de poliamida com corantes dispersos o intervalo óptimo de temperatura de tingimento situa-se entre 80°C e 120°C (Perkins, 1996).

Tingimento com corantes Reactivos

Existe um grupo de corantes reactivos capazes de tingir fibras de poliamida, que são aplicados sob dispersões contendo ácido acético. Após atingir a temperatura de tingimento

(95°C), o pH é elevado para valores alcalinos. A fixação destes corantes aumenta com o aumento da temperatura e uma vez que o corante hidrolisado a pH ácido é mínimo considera-se ideal atingir a temperatura de tingimento a pH ácido (Peters, 1975).

2.5.3.2. Tingimento de fibras de poliéster

Inicialmente o tingimento de fibras de poliéster acarretou grandes dificuldades atribuídas à sua baixa hidrofiliabilidade, ao carácter fracamente ácido dos grupos carboxílicos terminais da fibra e ao facto das zonas amorfas da fibra serem bastante compactas, nas quais deve penetrar o corante (Guillen, 1991).

As fibras de poliéster são tingidas apenas por corantes com baixa solubilidade em água, sendo os corantes dispersos os mais utilizados.

Pode efectuar-se também o tingimento com alguns corantes ácidos e reactivos, porém, geralmente, o tingimento resultante é de superfície (Nunn, 1979).

Tingimento com corantes Dispersos

Os corantes dispersos tingem as fibras de poliéster por dissolução das partículas de corante no substrato fibroso, estabelecendo-se um equilíbrio entre a fibra e o banho de tingimento. Porém, inicialmente, os tingimentos resultavam em cores pálidas, razão pela qual se procedeu ao desenvolvimento de processos que resultaram em cores mais intensas. Começou por supor-se que as cores menos intensas se deviam a uma menor velocidade de difusão dos corantes dispersos. A velocidade de difusão a temperaturas de tingimento próximas dos 100°C pode ser aumentada, adicionando ao banho de tingimento substâncias aromáticas denominadas transportadores (*carriers*). Outra forma de aumentar a velocidade de difusão dos corantes dispersos é aumentando a temperatura de tingimento.

Para melhorar a uniformidade dos tingimentos de fibras de poliéster com este tipo de corantes, poderá adicionar-se ao banho de tingimento auxiliares com capacidade de igualização e dispersante. Durante o processo de tingimento o corante é adsorvido à superfície da fibra e difunde-se para o seu interior. A elevada afinidade deste tipo de fibras para os corantes dispersos

conduz a uma rápida adsorção do corante mas a difusão para o interior da fibra processa-se lentamente. Supõe-se que o aumento da velocidade de tingimento que resulta do aumento da temperatura se deve a variações na estrutura da fibra, que consistem num aumento da mobilidade do corante nas zonas amorfas da fibra (Guillen, 1991).

Capítulo III – Desenvolvimento do trabalho experimental

3.1. Introdução

Com a finalidade de cumprir os objectivos propostos, a parte experimental do estudo foi dividida em nove passos:

- Definição do substrato ao qual aplicar a radiação
- Definição do equipamento utilizado para aplicação da radiação
- Preparação das amostras
- Irradiação das amostras
- Observação das amostras por Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)
- Determinação do ponto de fusão e cristalinidade das amostras por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)
- Tingimento das amostras
- Determinação das propriedades tintoriais das amostras por Espectrofotometria de Absorção
- Determinação das propriedades tintoriais das amostras por Espectrofotometria de Reflexão

3.2. Definição do substrato no qual foi aplicada a radiação laser

Para o presente trabalho seleccionaram-se dois tipos de fibras sintéticas, poliamida 6.6 e poliéster. Na tabela seguinte apresentam-se as principais características dos substratos seleccionados.

Tabela 3: Características das amostras seleccionadas para o estudo com radiação laser

Tipo de fibra	Construção
100% Poliamida	Malha Jersey
100% Poliéster	Malha Jersey

3.3. Definição do equipamento utilizado para a aplicação da radiação laser

Para irradiar as amostras utilizou-se um equipamento de radiação laser de CO₂ com as características a seguir especificadas (GFK):

Modelo: FLEXI MARCATEX 150

Potencia média: 150W

Potencia de pico: 230W

Área máxima de marcação: 80cmx80cm

Comprimento de onda do feixe: 10,6µm



Figura 51: Representação do equipamento de marcação com radiação laser utilizado (adaptado de GFK).

3.4. Preparação das amostras

As amostras de poliamida e poliéster foram preparadas previamente à irradiação, por lavagem com um agente anti-óleo, com uma formulação baseada numa mistura de solventes com tensoactivos, a 60°C e durante dez minutos (Focor).

Tabela 4: Características do agente químico usado no pré-tratamento das amostras.

Produto (nome comercial)	Função	Carácter	Fornecedor
Indinol RK	Remoção de substâncias contaminantes	Não iónico	Focor

3.5. Irradiação das amostras

As amostras seleccionadas foram irradiadas com radiação laser de CO₂, fazendo variar os parâmetros de marcação iniciais do equipamento:

- D=50
- F=5
- MS=100

Onde D representa o ciclo de funcionamento do laser, F a frequência e MS a velocidade de marcação.

Os parâmetros de velocidade de marcação (bits/ms), ciclo de funcionamento (%) e frequência (Hz) têm toda a influência no processo de marcação. Estes parâmetros podem ser modificados para acelerar o processo de marcação, reforçar o contraste de marcação ou adaptar a profundidade de marcação às propriedades de determinado material.

O ciclo de funcionamento é um parâmetro específico para equipamentos com laser por impulsos. Este parâmetro refere-se à potência aplicada e representa a razão entre o tempo de activação do laser e o tempo de desactivação, com um valor máximo de 50%.

Se seleccionarmos uma velocidade de marcação demasiado elevada em relação à frequência de impulso, os pontos de marcação estarão demasiado separados, não se conseguindo obter uma linha sólida. Por outro lado, se a velocidade for demasiado baixa, os pontos vão sobrepor-se. Na prática, é necessário que se produza uma ligeira sobreposição dos pontos.

As amostras foram irradiadas com radiação laser mediante parâmetros de radiação diferentes e que se encontram descritos na tabela seguinte (GFK).

Tabela 5: Descrição das características da radiação laser aplicada às amostras seleccionadas.

Ensaio	D (Ciclo de funcionamento) %	F (Frequência) Hz	MS (velocidade de marcação) Bits/ms	Observações
1	10	10	50	Fundiu completamente
2	10	20	50	Fundiu completamente
3	10	30	50	Não fundiu
4	10	25	50	Não fundiu
5	10	24	50	Não fundiu
6	10	23	50	Não fundiu
7	10	21	50	Não fundiu
8	50	50	100	Fundiu completamente
9	50	60	100	Fundiu completamente
10	50	70	100	Fundiu completamente
11	50	100	100	Fundiu completamente
12	50	110	100	Não fundiu
13	50	105	100	Não fundiu
14	50	100	100	Fundiu completamente
15	50	101	100	Não fundiu
16	50	102	100	Não fundiu
17	50	103	100	Não fundiu
18	50	104	100	Não fundiu
19	40	5	100	Fundiu completamente
20	30	5	100	Fundiu completamente
21	20	5	100	Fundiu completamente
22	10	5	100	Não fundiu
23	8	5	100	Não fundiu
24	7	5	100	Não fundiu
25	6	5	100	Não fundiu
26	5	5	100	Não fundiu
27	4	5	100	Não fundiu
28	3	5	100	Não fundiu
29	2	5	100	Não fundiu
30	1	5	100	Não fundiu

As alterações dos parâmetros de radiação foram efectuadas a partir dos parâmetros iniciais do equipamento (D=50%, F= 5Hz, MS=100 bits/ms). Todos os ensaios foram realizados à distância máxima entre a fonte de radiação e a amostra. A área de marcação das amostras foi de 4cm×4cm.

3.6. Análise das amostras por SEM

As amostras seleccionadas foram observadas por microscopia electrónica de varrimento, de modo a observar alterações morfológicas na superfície da fibra. As imagens obtidas através desta técnica são imagens a três dimensões, podendo obter-se imagens com ampliações diferentes. O equipamento utilizado foi um microscópio JEOL JSM35C/NORAN VOYAGER.

3.7. Determinação do ponto de fusão e cristalinidade das amostras por Calorimetria Diferencial de Varrimento

Com este tipo de equipamento é possível analisar e quantificar a energia de absorção e libertação de calor de determinado material num intervalo de temperatura apropriado.

O equipamento aquece e arrefece a amostra de forma controlada e regista a temperatura de mudança de fases (fusão e cristalização) do material. Este equipamento regista ainda a quantidade de energia requerida para fundir a amostra, bem como para cristalizar por arrefecimento. Como resultado, obtém-se um gráfico de temperatura ou tempo em função do calor diferencial armazenado ou libertado pela amostra.

A quantificação do calor libertado/absorvido efectua-se por integração do pico de fusão ou cristalização, obtendo-se a quantidade de energia libertada, armazenada ou absorvida em joule (<http://science.howstuffworks.com/laser>).

Para efectuar a análise da temperatura de fusão e cristalinidade das amostras por DSC efectuou-se a pesagem das amostras de poliamida e poliéster não irradiadas, procedeu-se ao varrimento obtendo-se a curva de fusão e respectiva temperatura. De seguida efectuou-se o mesmo procedimento para as amostras irradiadas.

O equipamento utilizado foi o modelo DSC 822, Mettler Toledo. O tratamento das amostras foi efectuado a um grau de aquecimento de 5°C por minuto, em atmosfera de azoto, no intervalo de temperatura de 220°C a 280°C.

3.8. Tingimento das amostras

As amostras em estudo foram submetidas a um tratamento prévio ao tingimento conforme a preparação prévia à irradiação, descrita anteriormente.

Para o tingimento foram utilizados vários tipos de corantes com processos de tingimento diferentes. Os corantes utilizados são de origem comercial, não tendo sido submetidos a qualquer processo de purificação, e são apresentados em seguida, bem como os produtos auxiliares ao tingimento e outros reagentes químicos.

Tabela 6: Corantes utilizados no tingimento das amostras.

Nome comercial do corante	Nome	Cromóforo	Estrutura molecular	Fornecedor
Amarelo Reafix 3RN 150%	C.I. Reactive Yellow 145	Azo Bifuncional		FOCOR
Azul Reavil C-R	C.I. Reactive Blue 4	Antraquinona		FOCOR
Amarelo Selmacid E-2GL 200%	C.I. Acid Yellow 17	Monoazo		FOCOR
Azul brilhante Sellanyl E-2RL 200%	C.I. Acid Blue 62	Antraquinona		FOCOR
Amarelo Teregal 4GNS	C.I. Disperse Yellow 211	Monoazo		FOCOR
Azul Teregal FBL-N 150%	C.I. Disperse Blue 56	Antraquinona		FOCOR

Nas tabelas seguintes encontram-se descritos os produtos auxiliares e os reagentes utilizados no tingimento das amostras.

Tabela 7: Produtos auxiliares utilizados

Nome comercial	Função	Carácter	Fornecedor
Indinol WA-HS	Molhante para tingimento com corantes reactivos	Aniónico	Focor
Levegal LPA	Igualizador para tingimento com corantes ácidos	Aniónico	Impocolor
Soquilon FG	Ensaboamento de Reactivos	Não iónico	Soquimaia

Tabela 8: Reagentes utilizados no tingimento das amostras em estudo.

Reagente	Grau de pureza (%)
Alcali A	—
Cloreto de Sódio	99,5
Fosfato trissódico	98%
Ácido acético	—

As amostras foram tingidas com os diferentes tipos de corantes e segundo os processos indicados na tabela seguinte.

Tabela 9: Representação dos processos de tingimento utilizados e respectiva composição dos banhos de tingimento.

Tipo de tingimento	Processo de tingimento	Composição do banho de tingimento
Com corantes Reactivos	<p>Frio Material Banho de tingimento</p> <p>130°C 4°C/min 60 minutos</p>	Corante (1% e 2%) Indinol WA-HS (1g/L) Cloreto de Sódio (60g/L) Alkali A (6g/L) Água
Com corantes Ácidos	<p>Frio Material Banho de tingimento</p> <p>90°C 4°C/min 60 minutos</p>	Corante (1% e 2%) Levegal (1g/L) Ácido acético (0,5g/L) Fosfato trissódico (0,5g/L)
Corantes Dispersos	<p>Frio Material Banho de tingimento</p> <p>60°C 4°C/min 60 minutos</p>	Corante (1% e 2%) (1g/L)

3.8.1. Equipamento utilizado

AHIBA NUANCE Top Speed

A temperatura de tingimento é atingida através de quatro radiadores de infravermelhos, que aquece a solução contida nos copos de tingimento fixados a uma base giratória. A velocidade de giro é variável e reversível e a temperatura é medida no copo referência. A gama de temperatura deste equipamento é de 20 a 140 °C (Réne Guimarães).

Doseador automático- Autolab LD72

Modelo: Autolab LD72

Princípio de medição: gravimetria.



Figura 52: representação do equipamento de doseio de soluções de tingimento automático.

Trata-se de um equipamento de doseio de corantes e auxiliares de tingimento automático, desenhado para produzir receitas com precisão e com reprodutibilidade. Este equipamento inclui:

- recipientes para os vários corantes e auxiliares
- sistema automático para manter o nível de auxiliares nos recipientes
- painel de operação manual
- controlo interno de doseio
- cabine de doseio
- computador acoplado

As soluções são doseadas para os recipientes de tingimento. Os corantes são doseados por gravimetria e a água e os auxiliares geralmente são dispensados por medição de volume, baseados em intervalos de tempo; isto é, a válvula fecha quando um determinado volume de água foi transferido para os copos de tingimento.

As soluções de corante são preparadas por pesagem e dissolução ou por diluição, para o caso de corantes de concentração inferior, e são armazenados em recipientes com agitação permanente para prevenir a sedimentação. Cada recipiente está ligado a uma cabeça de doseio, através de um tubo individual, que é controlada por uma válvula (René Guimarães).

3.9. Determinação das propriedades tintoriais das amostras por Espectrofotometria de Absorção

As propriedades tintoriais das fibras em estudo foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção, de forma a construir as curvas de esgotamento referentes aos vários tingimentos efectuados.

Para construir as curvas de esgotamento procedeu-se à colheita de banho do tingimento a diferentes tempos de tingimento, seguindo-se a leitura das respectivas absorvâncias do banho retirado.

O equipamento utilizado foi o Espectrofotómetro de Absorção DU® Series 600, que funciona para uma gama de comprimentos de onda de 190 a 1100nm. Trata-se de um espectrofotómetro de um feixe, com duas fontes de luz que entram no monocromador. A radiação monocromática sai do monocromador e ilumina a amostra. A quantidade de radiação que atravessa a amostra é medida por um detector (Beckman).

Previamente à medição dos banhos retirados ao longo do tingimento procedeu-se à calibração do equipamento, efectuando leituras de soluções de corante com diferentes concentrações e construindo-se as respectivas rectas de calibração.

Seguiu-se, então, a leitura das várias colheitas efectuadas ao longo do tingimento.

3.10. Determinação das propriedades tintoriais das amostras por espectrofotometria de reflexão



Figura 53: Espectrofotómetro de Reflexão.

As amostras foram analisadas por Espectrofotometria de Reflexão, com a finalidade de determinar se as propriedades tintoriais das fibras são melhoradas após a irradiação. Para tal, procedeu-se à medição da força da cor para cada amostra em comparação com a correspondente ao mesmo tingimento não irradiadas. Recorreu-se ainda ao uso do Espectrofotómetro de Reflexão para determinar a reflectância das amostras tingidas irradiadas, em comparação com as não irradiadas. As características gerais do equipamento são apresentadas a seguir.

Modelo: Spectraflash® SF600®PLUS

Princípio de medição: Espectrofotómetro de dois feixes

Alcance espectral: 360 – 700 nm

Fonte de luz: Lâmpada de xénon pulsante

Este equipamento trata-se de um espectrofotómetro de duplo feixe, concebido para medir a cor tanto em modo de reflectância como transmitância, com intervalos de 10 nm dentro do espectro do visível. Contém uma lâmpada de xénon que lhe permite uma elevada precisão de medições mesmo para medições, de amostras de cores escuras ou saturadas, que inclui um componente ultravioleta para medições de brancura.

Este equipamento está equipado com uma esfera integradora que permite realizar medições com o componente especular incluído ou excluído.

O analisador é um espectrofotómetro de dois canais, holográfico, utilizando dois conjuntos de fotodíodos para os feixes de referência e da amostra. Os dados de reflectância/transmitância medem-se a intervalos de 3 nm entre 360 e 700 nm (René Guimarães).

Capítulo IV – Apresentação e discussão de resultados

4.1. Introdução

Após a caracterização morfológica das amostras seleccionadas, procedeu-se à sua irradiação por laser, fazendo variar os diversos parâmetros da radiação. Após esta fase inicial de irradiação das amostras, seguiu-se a selecção das condições experimentais mais adequadas, de modo a não se atingir a degradação visível das fibras. Assim, procedeu-se à análise da superfície das fibras, em primeiro lugar por análise visual e, posteriormente, por microscopia electrónica de varrimento, de forma a observar os efeitos da radiação na superfície da fibra.

O efeito da radiação laser nas fibras foi, também, estudado pela análise do ponto de fusão e cristalinidade, através da técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).

A fase final do trabalho incidiu sobre o estudo das propriedades tintoriais das fibras irradiadas, em comparação com o controlo. Para tal, procedeu-se ao tingimento por esgotamento das fibras irradiadas e respectivo controlo, com corantes reactivos, ácidos e dispersos, em diferentes condições experimentais. Para quantificar as propriedades tintoriais das fibras procedeu-se à medição colorimétrica da força da cor e reflectância da fibra irradiada/não irradiada, para cada tingimento correspondente, e à elaboração de curvas de esgotamento.

4.2. Irradiação das amostras

As amostras foram irradiadas fazendo-se variar os diversos parâmetros da radiação, de acordo com as condições descritas na tabela 10.

As alterações dos parâmetros da radiação foram efectuadas a partir dos parâmetros iniciais.

Tabela 10: Apresentação dos resultados obtidos para as amostras de poliamida e poliéster irradiadas.

Ensaio	Observações
1	Fundiu completamente
2	Fundiu completamente
3	Não fundiu
4	Não fundiu
5	Não fundiu
6	Não fundiu
7	Não fundiu
8	Fundiu completamente
9	Fundiu completamente
10	Fundiu completamente
11	Fundiu completamente
12	Não fundiu
13	Não fundiu
14	Fundiu completamente
15	Não fundiu
16	Não fundiu
17	Não fundiu
18	Não fundiu
19	Fundiu completamente
20	Fundiu completamente
21	Fundiu completamente
22	Não fundiu
23	Não fundiu
24	Não fundiu
25	Não fundiu
26	Não fundiu
27	Não fundiu
28	Não fundiu
29	Não fundiu
30	Não fundiu

Mantendo os valores iniciais dos parâmetros D e MS, só se consegue irradiar as amostras com sucesso, isto é, sem danificar a fibra, aumentando em larga escala a frequência. A um valor de frequência elevado corresponde um ponto de potência mínimo. Mantendo a frequência e a velocidade de marcação, deve diminuir-se bastante o ciclo de marcação, uma vez que este parâmetro está directamente relacionado com a potência da radiação.

Por fim, diminuindo o ciclo e a velocidade de marcação, é possível aplicar frequências mais baixas, sem danificar o material.

A irradiação das amostras foi efectuada com equipamento laser com comprimento de onda característico do laser de CO₂, 10,6µm e potência média de 150W. Os três parâmetros que caracterizam a radiação, D, F e MS, foram sucessivamente alterados de modo a modificar a intensidade de interacção da radiação na superfície da fibra. O valor de ciclo de funcionamento estabelecido para o tratamento da superfície das fibras, considerado valor inicial, foi de 50%,

sendo o valor máximo para este parâmetro. Para a frequência de impulso o valor inicial foi 5 Hz e velocidade de marcação 100 bits/ms.

Nos primeiros sete ensaios diminuiu-se o ciclo de funcionamento para 10%, dado que o valor inicial representava o máximo, valor que se supôs levar à degradação térmica da fibra. A velocidade de marcação foi diminuída para metade do valor inicial, 50 bits/s e procedeu-se à variação do valor de frequência, iniciando-se em 10 Hz, partindo do pressuposto de que um valor de frequência baixo representará uma curta duração de impulso, que corresponderá a um valor de potência elevado, que poderia levar à degradação da fibra (GFK).

No ensaio 1, as fibras fundiram completamente procedendo-se, nos ensaios seguintes, a um aumento de F em grande escala, mantendo D e MS constantes, até atingir o valor de 30Hz, a partir do qual se diminuiu progressivamente até ao valor de 21Hz. Considerando que do ensaio 3 ao ensaio 7, não foi visível a olho nú degradação das fibras e que o objectivo seria efectuar ensaios representativos do limite máximo ao qual as fibras resistissem à radiação, procedeu-se ao aumento de D e MS para os valores máximos, continuando a variar F, partindo do valor 50Hz.

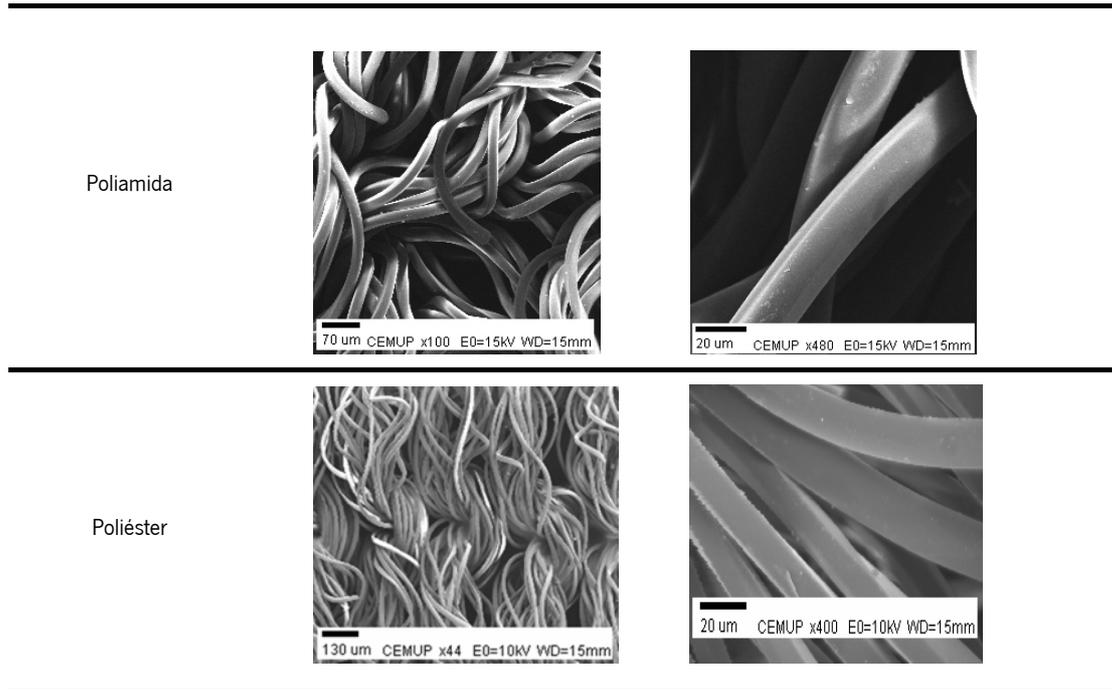
No ensaio 8 as amostras fundiram por completo, o que levou ao aumento progressivo de F até se obter uma amostra visivelmente não degradada, ensaio 12. Uma vez mais, não foi possível obter o limite máximo, razão pela qual se efectuaram ensaios com valores de F compreendidos entre 100 e 105Hz, por ordem decrescente, uma vez mais sem sucesso. Procedeu-se, então, à variação do ciclo de funcionamento, mantendo F e MS constantes nos seus valores iniciais. Nos três primeiros ensaios com estas condições, ensaios 19,20 e 21, as fibras fundiram e no ensaio 22, foi possível irradiar as fibras sem que resultasse na degradação completa das amostras. Assim, procedeu-se à diminuição gradual de D até ao valor mínimo, 1%.

4.3. Análise da superfície das fibras

Das condições de irradiação testadas seleccionaram-se as correspondentes aos ensaios 3 e 22. Foi seleccionado o ensaio 3, o primeiro em que após a irradiação não se verificam alterações significativas a olho nú. O ensaio 22 foi seleccionado porque se refere ao limite máximo em que a irradiação não degrada as fibras, apenas se verificando alteração à superfície.

Na tabela seguinte são apresentadas imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) que ilustram as características morfológicas das fibras de poliamida e poliéster sem qualquer irradiação.

Tabela 11: Características morfológicas das fibras de poliamida e poliéster sem irradiação



4.3.1. Análise da superfície das fibras de poliamida irradiadas

A radiação laser incidindo na superfície da fibra confere-lhe uma superfície irregular, por acção térmica, como se verifica nas imagens das tabelas seguintes.

Tabela12: Características morfológicas das fibras de poliamida com irradiação de acordo com as condições do ensaio 3.

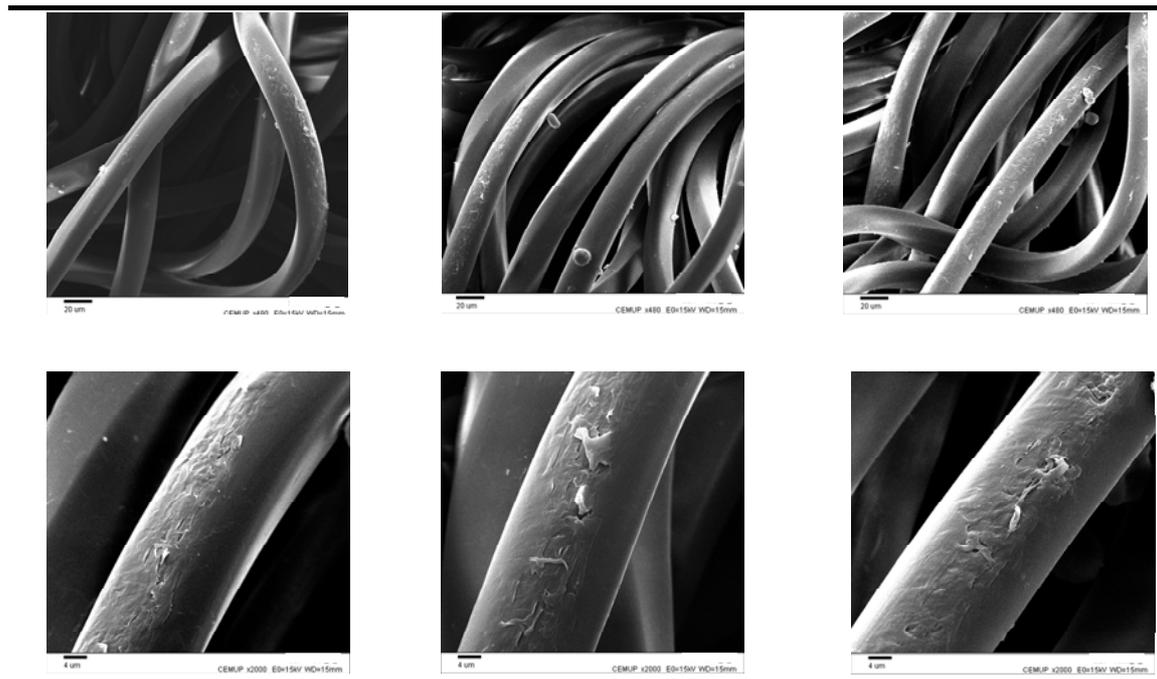


Tabela12 (cont.): Características morfológicas das fibras de poliamida com irradiação de acordo com as condições do ensaio 3.

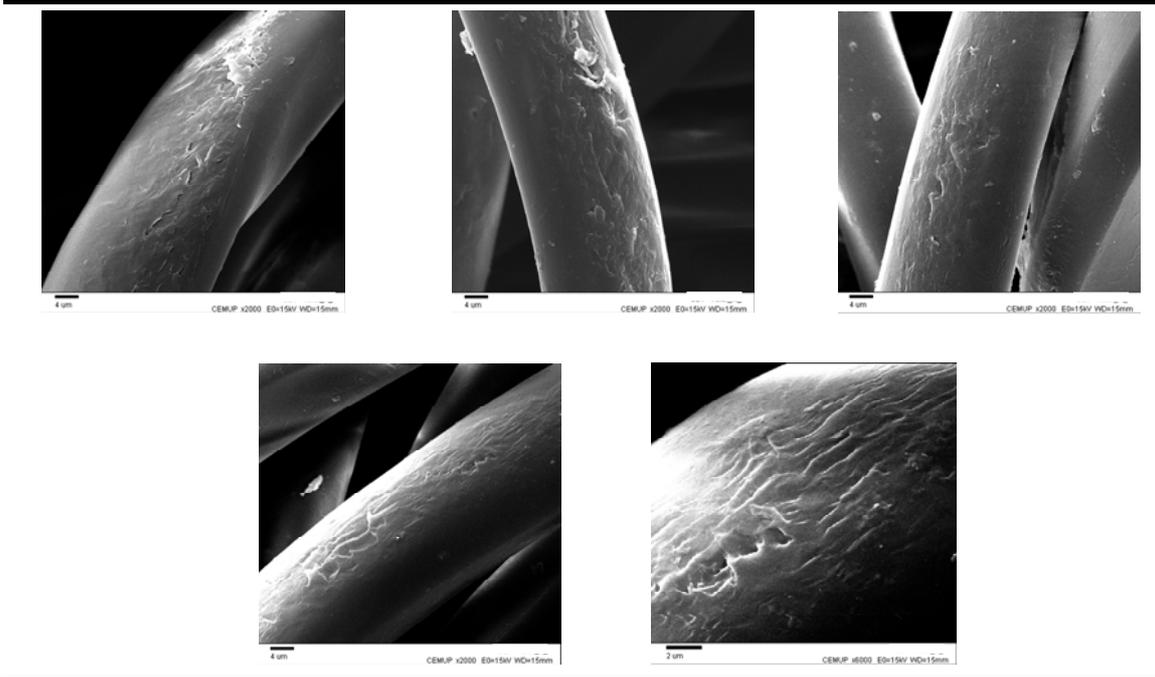
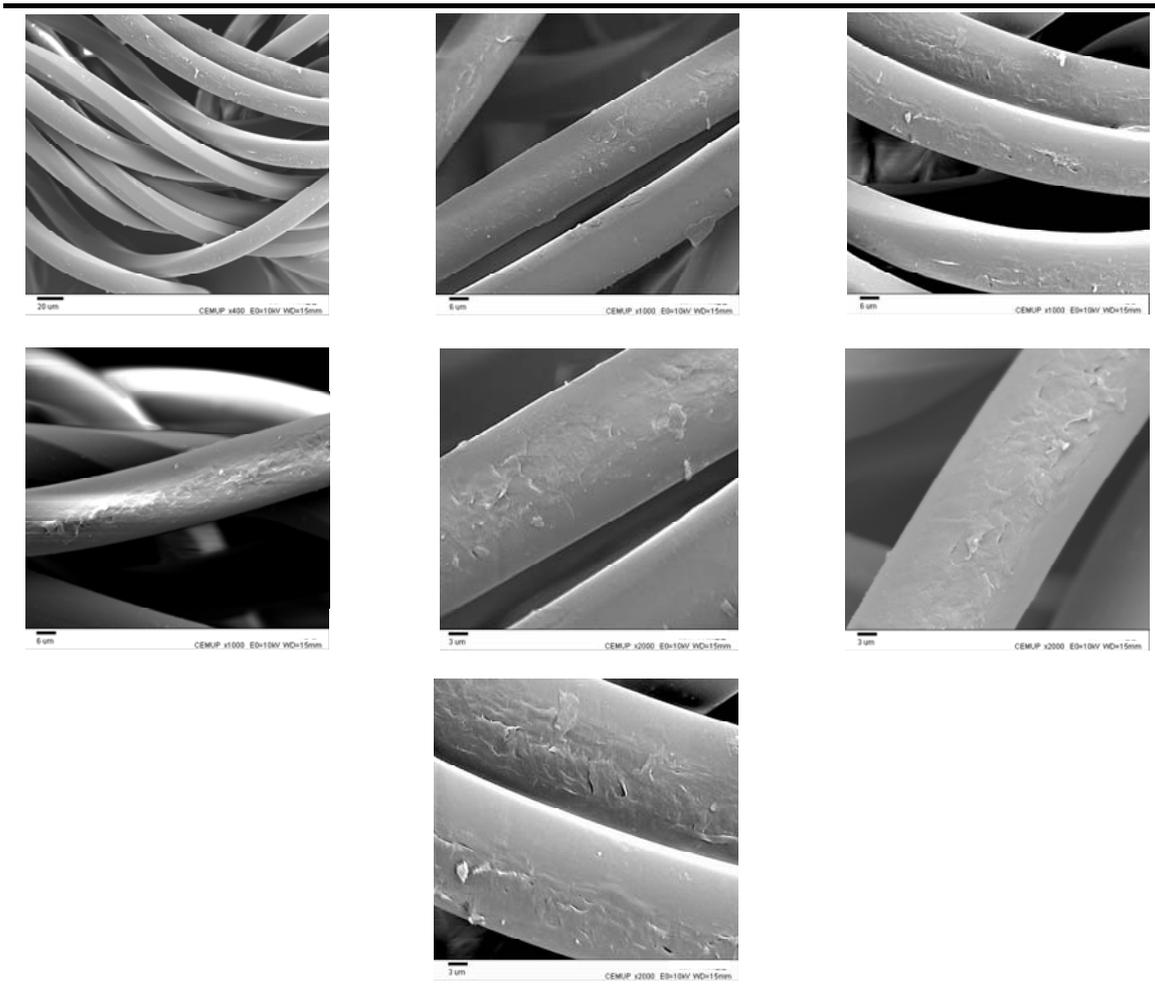


Tabela 13: Características morfológicas das fibras de poliamida com irradiação de acordo com as condições do ensaio 22.



4.3.2. Análise da superfície das fibras de poliéster irradiadas

Tabela 14: Características morfológicas das fibras de poliéster com irradiação de acordo com as condições do ensaio 3.

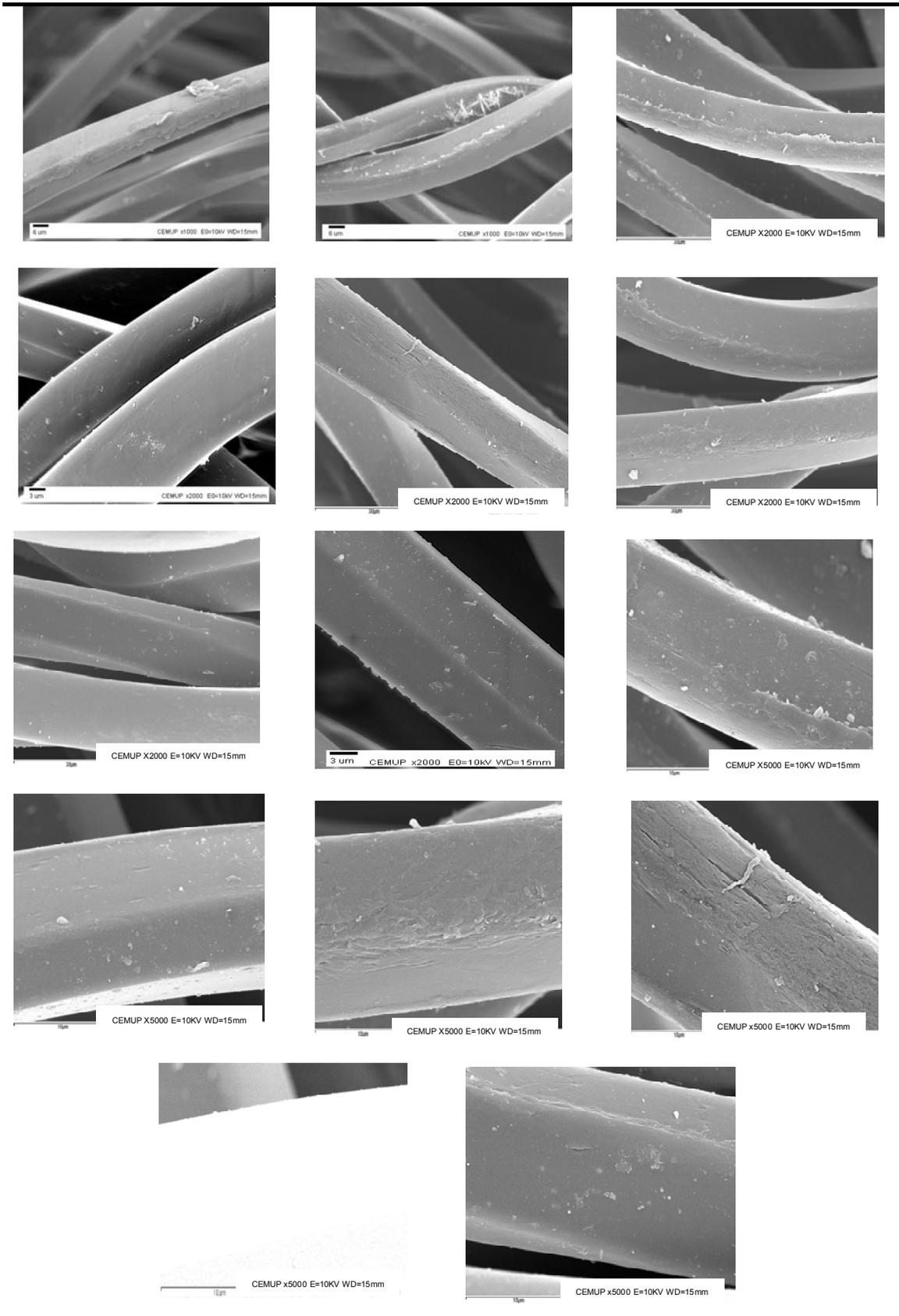
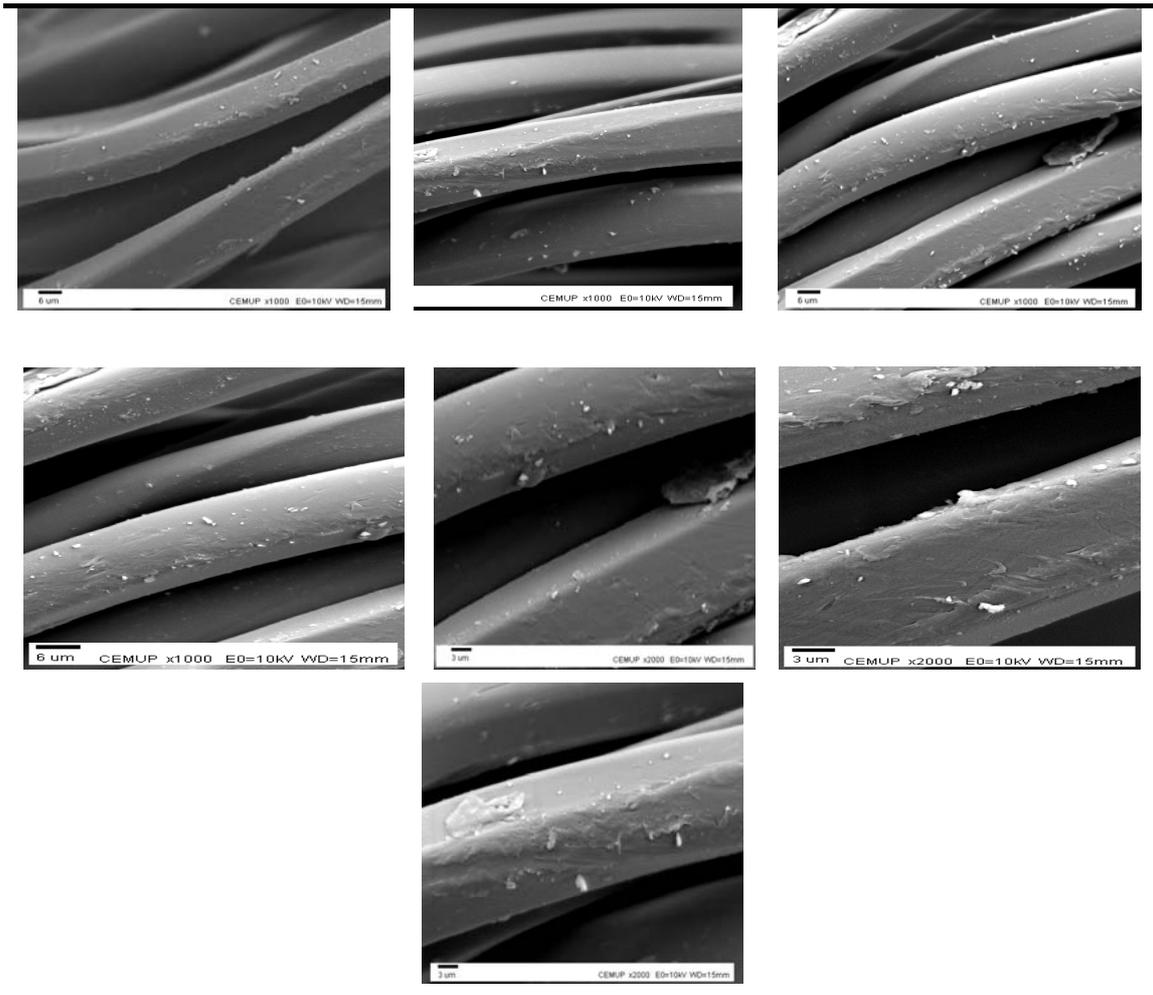


Tabela 15: Características morfológicas das fibras de poliéster com irradiação de acordo com as condições do ensaio 22



Como já referido em capítulo anterior, vários trabalhos realizados com radiação laser de UV sobre a superfície de fibras referem o desenvolvimento de estruturas rugosas à superfície, bastante estruturadas e perpendiculares à secção de estiramento da fibra. Excepto num caso, no qual submetem a fibra a radiação com diferentes fluências, correspondentes a diferentes energias, no qual se verificou que as estruturas formadas à superfície da fibra com o laser de baixa fluência são paralelas ao estiramento da fibra. Neste estudo, utilizou-se uma fibra trilobular e não cilíndrica o que poderá ter influenciado o resultado observado (Yip *et al.*, 2002,2003,2004).

O tipo de estrutura formada num estudo realizado em microfibras de poliéster com radiação ultravioleta (Wong *et al.*, 2000) é ondulado e perpendicular à secção de estiramento da fibra.

A análise dos resultados obtidos por Microscopia Electrónica de Varrimento, para fibras de poliamida e poliéster tratadas com radiação laser de CO₂, não evidencia alterações da superfície tão estruturadas como as descritas em trabalhos apresentados por vários autores. Verifica-se a formação de superfícies rugosas na fibra, tanto paralela como perpendicular ao estiramento. A formação deste tipo de estruturas poderá estar relacionado com um aumento instantâneo da temperatura na superfície da fibra, resultantes da interferência periódica da radiação com a superfície da fibra que resulta, provavelmente, na fusão da superfície da fibra e consequente aumento da área da superfície.

4.4. Análise de propriedades intrínsecas das fibras

Para analisar as propriedades intrínsecas das fibras em estudo procedeu-se à análise do ponto de fusão e cristalinidade das fibras irradiadas em comparação com o controlo, por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).

4.4.1. Calculo do grau de cristalinidade

O grau de cristalinidade é calculado através da seguinte expressão:

$$\text{Grau de cristalinidade (\%)} = \frac{\Delta H \text{ pico de fusão}}{\Delta H \text{ pico de fusão ideal (tabelado)}} \times 100, \text{ onde}$$

ΔH – Entalpia de fusão, expressa em J/g.

Nas tabelas seguintes são apresentados os valores obtidos para o grau de cristalinidade das fibras de poliamida e poliéster sem tratamento em comparação com as amostras irradiadas.

Tabela 16: Apresentação dos valores de ΔH de fusão ideais para as fibras de poliamida e poliéster.

Fibra	ΔH de fusão (J/g)
Poliamida	188
Poliéster	119,8

Tabela 17: Apresentação dos valores do grau de cristalinidade para as fibras de poliamida.

Ensaio	ΔH de fusão (J/g)	Grau de cristalinidade (%)
Sem tratamento	81,53	43,37
3	86,00	45,74
22	66,32	35,28

Tabela 18: Apresentação dos valores do grau de cristalinidade para as fibras de poliéster.

Ensaio	ΔH de fusão (J/g)	Grau de cristalinidade (%)
Sem tratamento	33,82	28,2
3	42,53	35,5
22	30,28	25,3

A diminuição do grau de cristalinidade é atribuída ao efeito térmico induzido pelo tratamento com radiação laser, que funde uma camada da superfície da fibra. Como a duração do impulso é curta, o material arrefece rapidamente, razão pela qual não haja probabilidade de ocorrer a recristalização do material (Yip *et al.*, 2004). Uma vez que o tipo de tratamento aplicado se caracteriza por efectuar modificações morfológicas na superfície das fibras, o esperado seria uma diminuição do grau de cristalinidade das fibras mas reduzido, por se tratar de uma alteração apenas de superfície e a técnica de DSC determinar características internas das fibras. Por outro lado, pelo facto desta técnica determinar apenas alterações internas na fibra, no caso do poliéster, poderão ocorrer alterações na superfície que não são observáveis por

DSC, uma vez que se coloca a hipótese que ao irradiar a fibra de poliéster a sua superfície se torna bastante amorfa, tornando a fibra menos compacta (Wong *et al.*, 2000).

4.5. Tingimento das fibras de poliamida e poliéster irradiadas

Nas tabelas seguintes são apresentados os resultados de tingimento após irradiação de acordo com as condições estabelecidas para cada ensaio, para as fibras de poliamida e poliéster. As fibras foram tingidas com corantes reactivos, ácidos e dispersos, tendo sido aplicadas duas cores e duas concentrações de corante para cada ensaio.

4.5.1. Tingimento com corantes reactivos

Tingimento com o corante C.I. Reactive Yellow 145

Tabela19: Resultados do tingimento com o corante amarelo reactivo com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22
Poliamida		
Poliéster		

Tabela 20: Resultados do tingimento com o corante amarelo reactivo com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

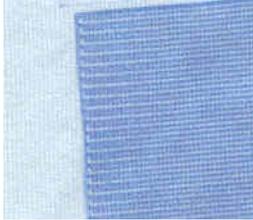
Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22	Ensaio 23
Poliamida			
Poliéster			

Tingimento com o corante C.I. Reactive Blue 4

Tabela 21: Resultados do tingimento com o corante azul reactivo com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22
Poliamida		
Poliéster		

Tabela 22: Resultados do tingimento com o corante azul reactivo com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22	Ensaio 23
Poliamida			
Poliéster			

4.5.2. Tingimento com corantes ácidos

Tingimento com o corante C.I. Acid Yellow 17

Tabela 23: Resultados do tingimento com o corante amarelo ácido com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22	Ensaio 23
Poliamida			
Poliéster			

Tabela 24: Resultados do tingimento com o corante amarelo ácido com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22	Ensaio 23
Poliamida			
Poliéster			

Tingimento com o corante C.I. Acid Blue 62

Tabela 25: Resultados do tingimento com o corante azul ácido com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22
Poliamida		
Poliéster		

Tabela 26: Resultados do tingimento com o corante azul ácido com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22
Poliamida		
Poliéster		

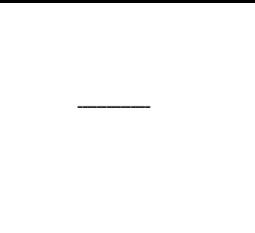
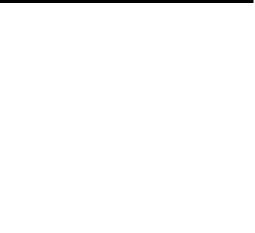
4.5.3. Tingimento com corantes dispersos

Tingimento com o corante C.I. Disperse Yellow 211

Tabela 27: Resultados do tingimento com o corante amarelo disperso com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22	Ensaio 23
Poliamida			—
Poliéster			

Tabela 28: Resultados do tingimento com o corante amarelo disperso com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22	Ensaio 23	Ensaio 24
Poliamida				
Poliéster				

Tingimento com o corante C.I. Disperse Blue 56

Tabela 29: Resultados do tingimento com o corante azul disperso com concentração de 1%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

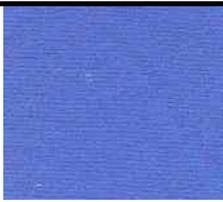
Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22
Poliamida		
Poliéster		

Tabela 30: Resultados do tingimento com o corante azul disperso com concentração de 2%, de acordo com as condições descritas em condições experimentais.

Tipo de fibra	Ensaio 3	Ensaio 22	Ensaio 23	Ensaio 24	Ensaio 25
Poliamida					
Poliéster					

4.6. Estudo das propriedades tintoriais das fibras

As propriedades tintoriais das fibras irradiadas foram estudadas com base na medição da força colorística e reflectância das amostras tingidas e por construção de curvas de esgotamento para cada tingimento efectuado.

4.6.1. Força colorística

De seguida apresentam-se os resultados das leituras colorimétricas de amostras tingidas, para os vários ensaios de irradiação e tingimento. O valor da leitura do padrão é 100% e refere-se à amostra não irradiada, após o tingimento.

Tabela 31: Leitura colorimétrica para amostras irradiadas e tingidas com os corantes reactivos.

Ensaio	Força colorística (%)							
	Poliamida				Poliéster			
	Azul		Amarelo		Azul		Amarelo	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%
3	99.46	98.66	98.73	99.59	102.81	98.63	95,54	99,93
22	133.73	132.12	116.24	120.90	104.96	104.43	97,16	91,56
23	–	107.10	–	–	–	–	–	–

Tabela 32: Leitura colorimétrica para amostras irradiadas e tingidas com os corantes ácidos.

Ensaio	Força colorística (%)							
	Poliamida				Poliéster			
	Azul		Amarelo		Azul		Amarelo	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%
3	104.36	99.99	104.37	104.91	99.86	104.20	101.77	100.36
22	106.84	116.21	130.35	132.53	177.27	236.02	107.33	143.33
23	–	–	104.81	104.58	–	–	105.80	106.24

Tabela 33: Leitura colorimétrica para amostras irradiadas e tingidas com os corantes dispersos.

Ensaio	Força colorística (%)							
	Poliamida				Poliéster			
	Azul		Amarelo		Azul		Amarelo	
	1%	2%	1%	2%	1%	2%	1%	2%
3	109.81	98.76	99.75	99.91	99.29	98.40	104.28	103.36
22	101.06	104.53	105.19	104.93	134.87	104.85	135.09	130.54
23	–	104.15	–	–	–	105.22	104.51	103.94
24	–	–	–	–	–	104.86	–	103.82
25	–	–	–	–	–	104.51	–	–

4.6.2. Reflectância das amostras após tingimento

Após o processo de tingimento, efectuou-se uma leitura colorimétrica das curvas de reflectância para as amostras tingidas, cujos resultados são apresentados de seguida.

4.6.2.1. Curvas de reflectância para as amostras tingidas com corantes reactivos

Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante amarelo reactivo

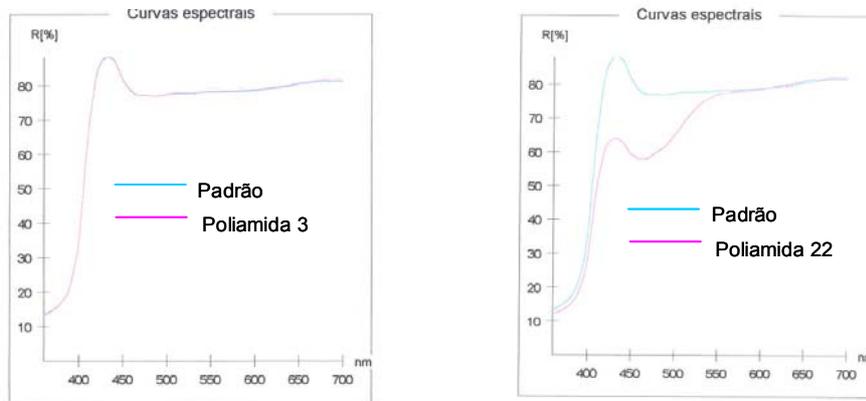


Gráfico 1: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo reactivo com a concentração de 1%.

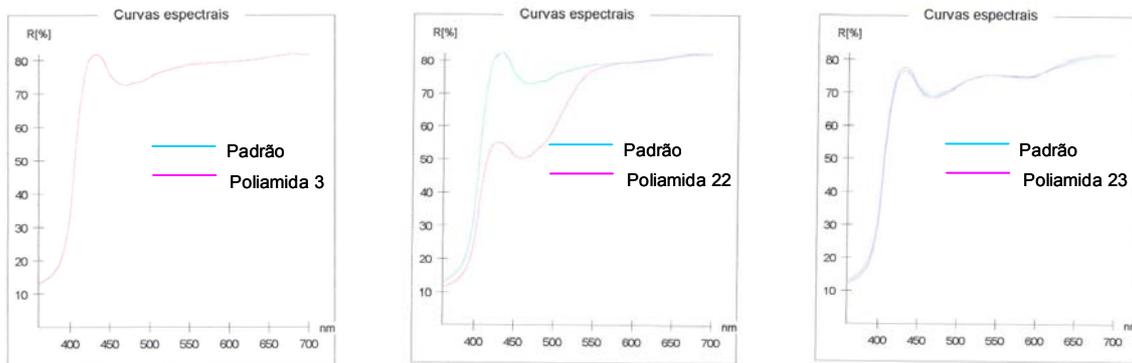


Gráfico 2: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo reactivo com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante amarelo reactivo

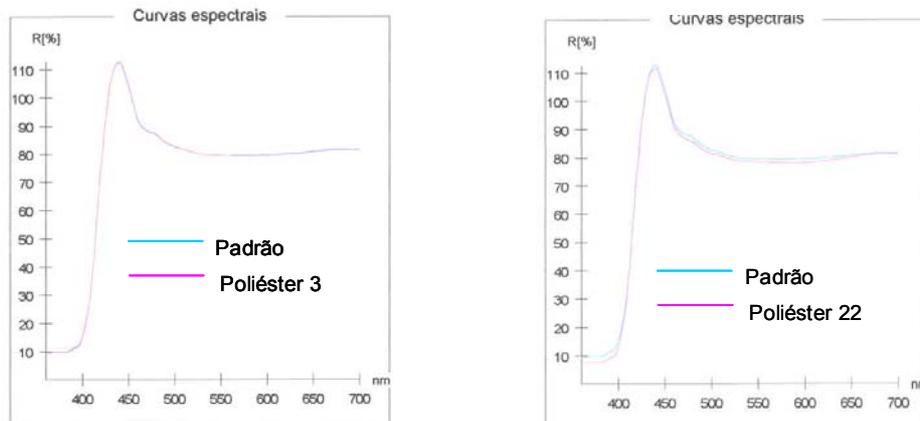


Gráfico 3: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo reactivo com a concentração de 1%.

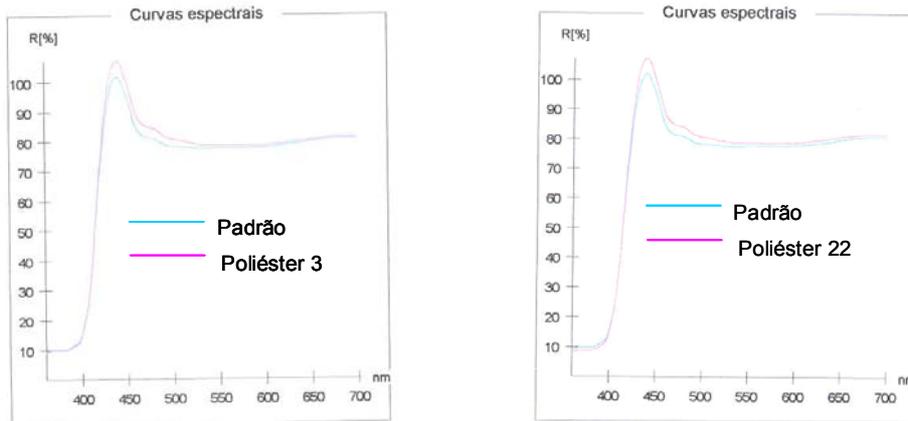


Gráfico 4: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo reactivo com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante azul reactivo

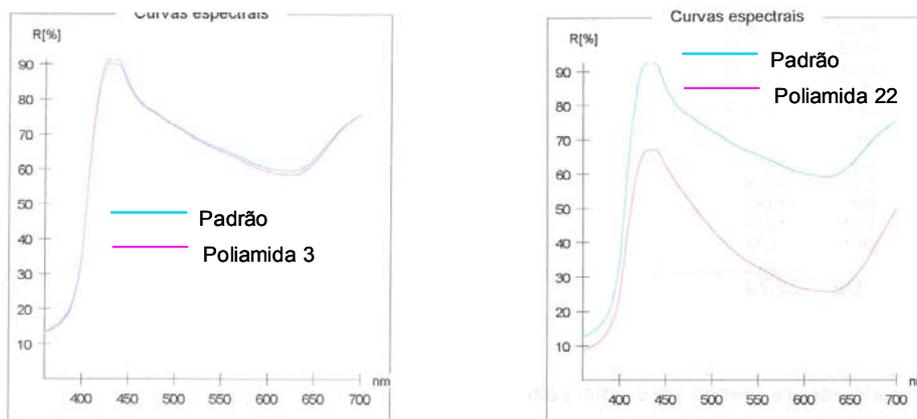


Gráfico 5: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul reactivo com a concentração de 1%.

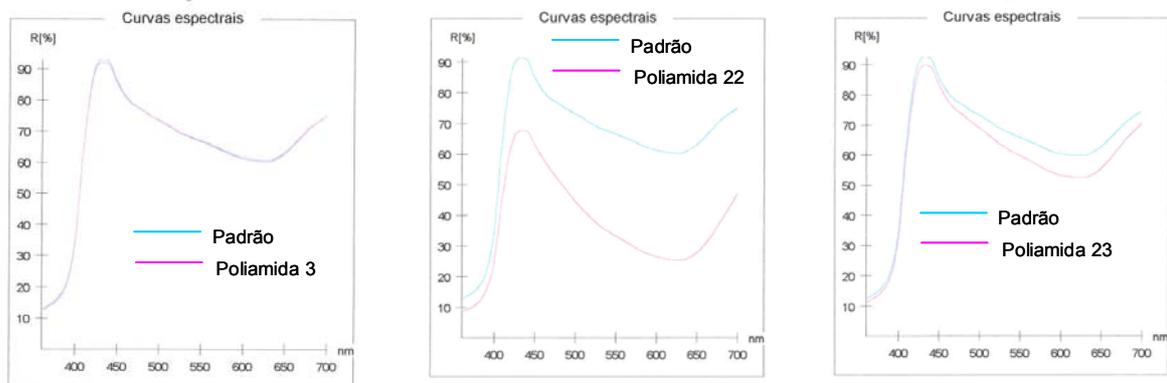


Gráfico 6: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul reactivo com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante azul reactivo

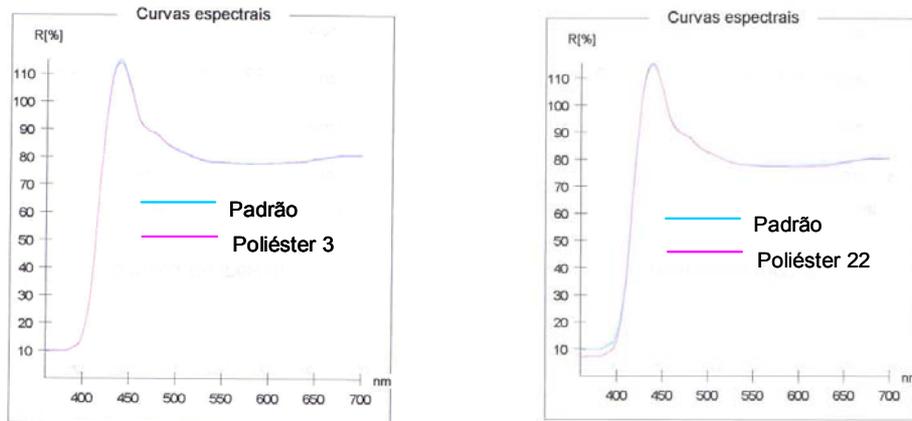


Gráfico 7: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul reactivo com a concentração de 1%.

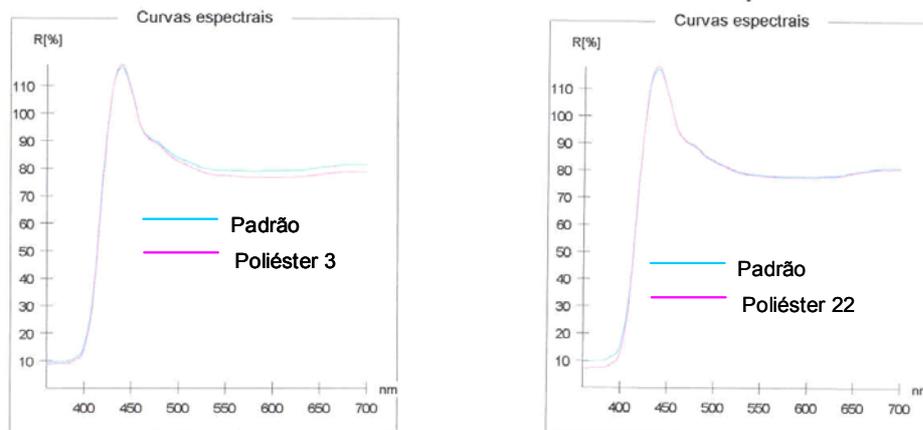


Gráfico 8: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul reactivo com a concentração de 2%.

4.6.2.2. Curvas de reflectância para as amostras tingidas com corantes ácidos

Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante amarelo ácido

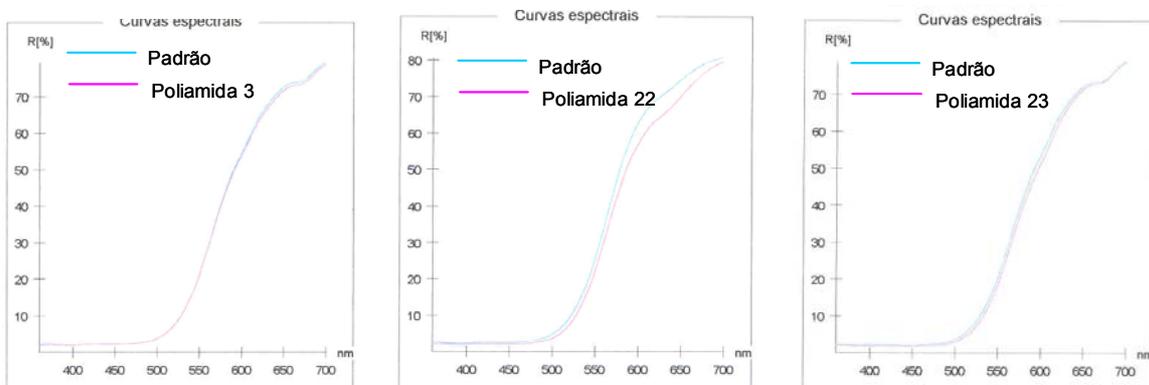


Gráfico 9: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo ácido com a concentração de 1%.

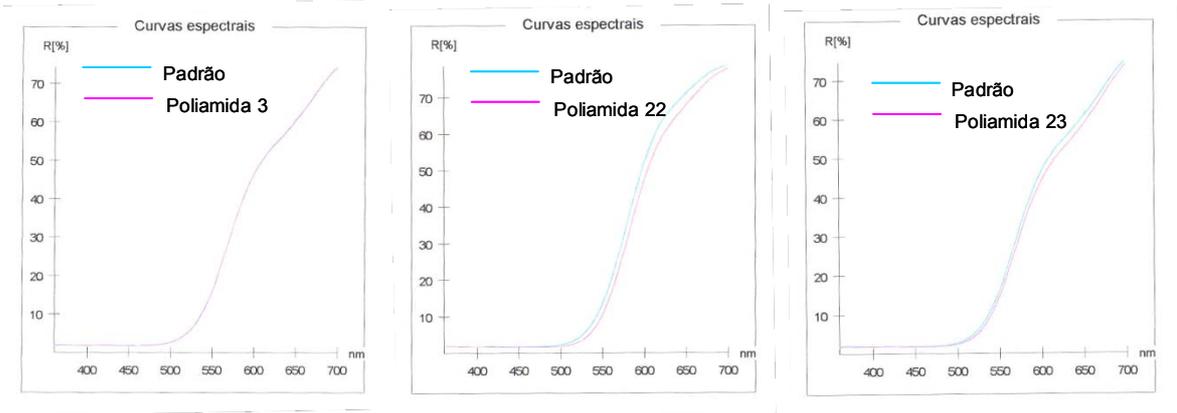


Gráfico 10: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo ácido com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante amarelo ácido

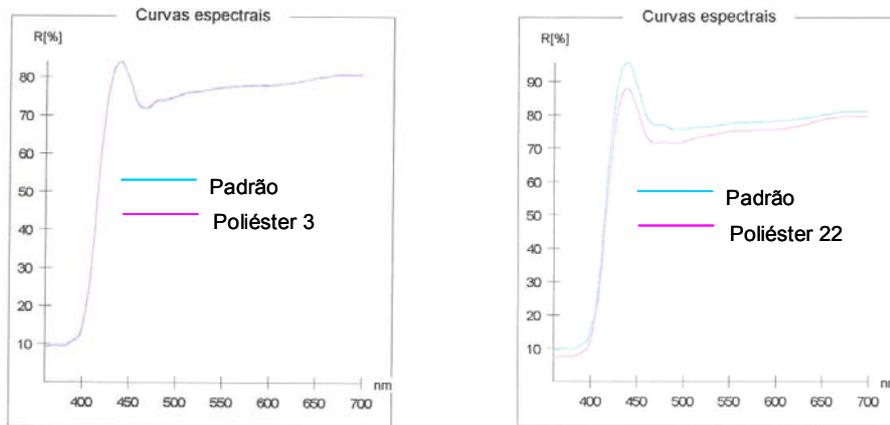


Gráfico 11: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo ácido com a concentração de 1%.

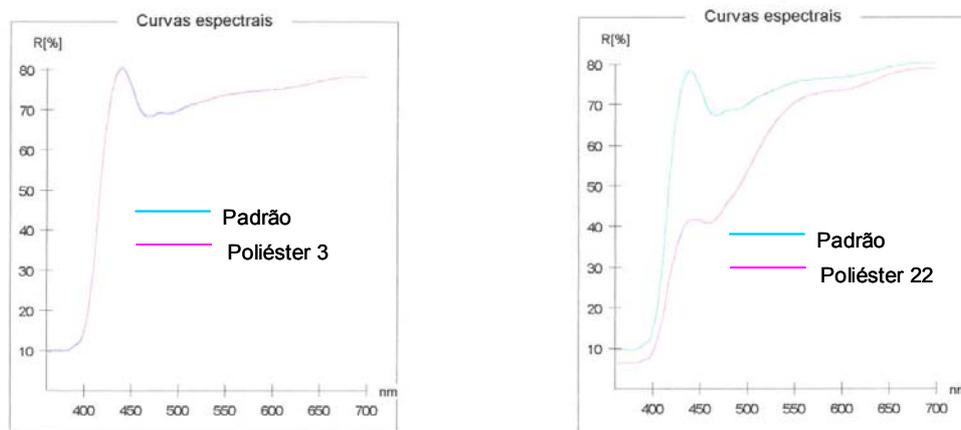


Gráfico 12: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo ácido com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante azul ácido

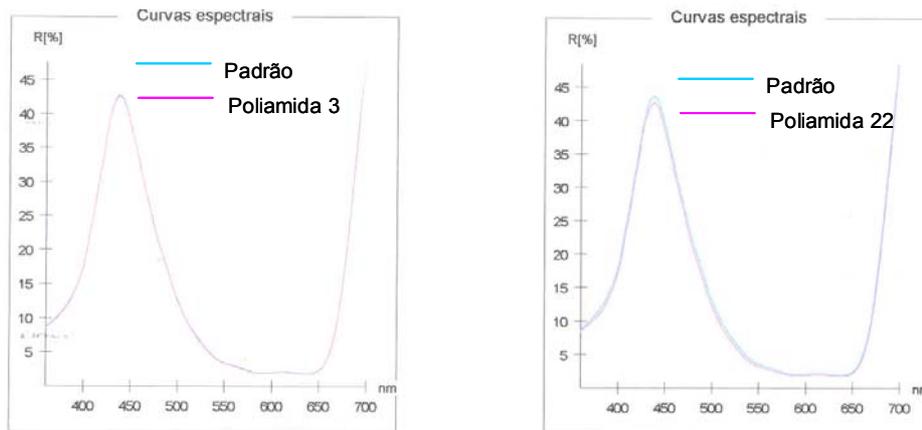


Gráfico 13: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul ácido com a concentração de 1%.

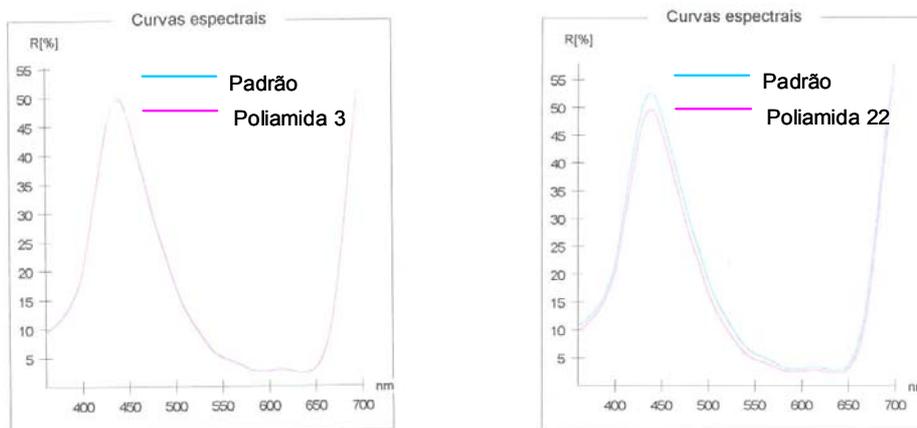


Gráfico 14: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul ácido com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante azul ácido

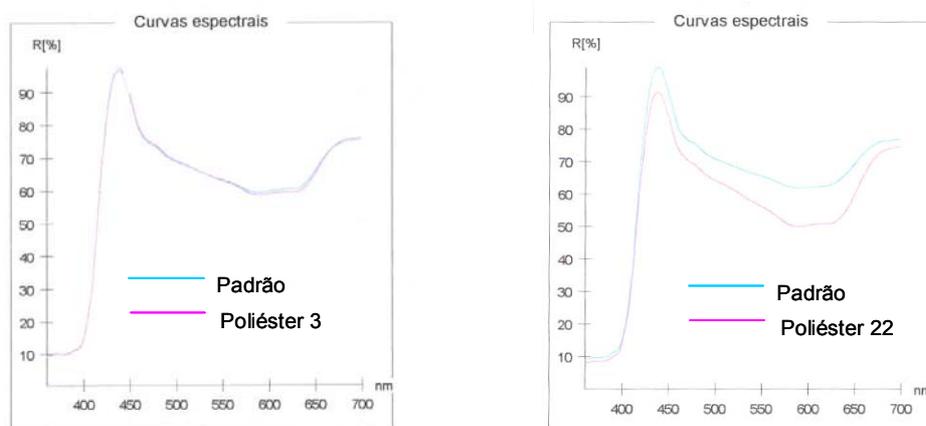


Gráfico 15: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul ácido com a concentração de 1%.

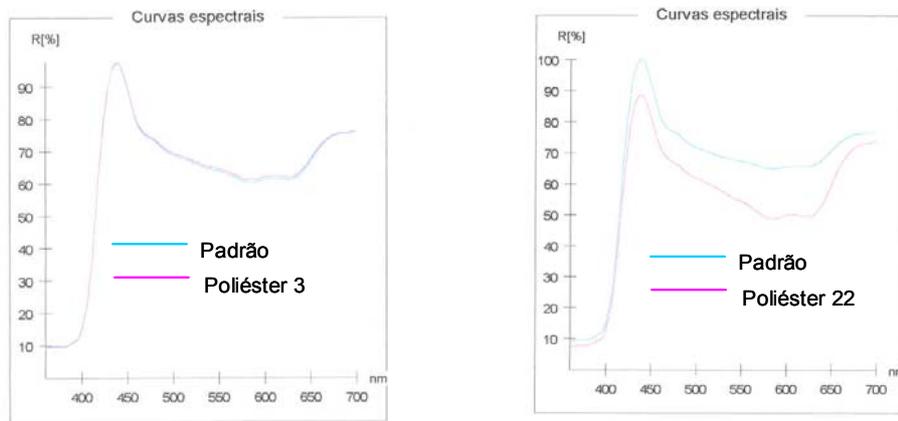


Gráfico 16: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul ácido com a concentração de 2%.

4.6.2.3. Curvas de reflectância para as amostras tingidas com corantes dispersos

Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante amarelo disperso

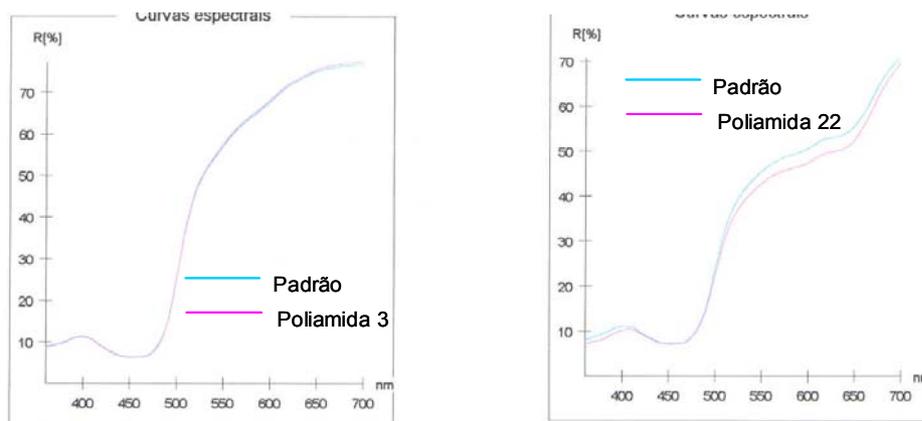


Gráfico 17: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo disperso com a concentração de 1%.

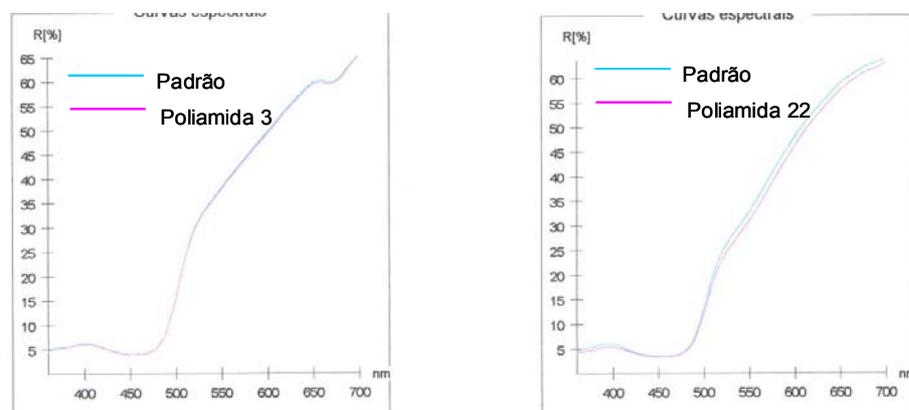


Gráfico 18: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante amarelo disperso com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante amarelo disperso

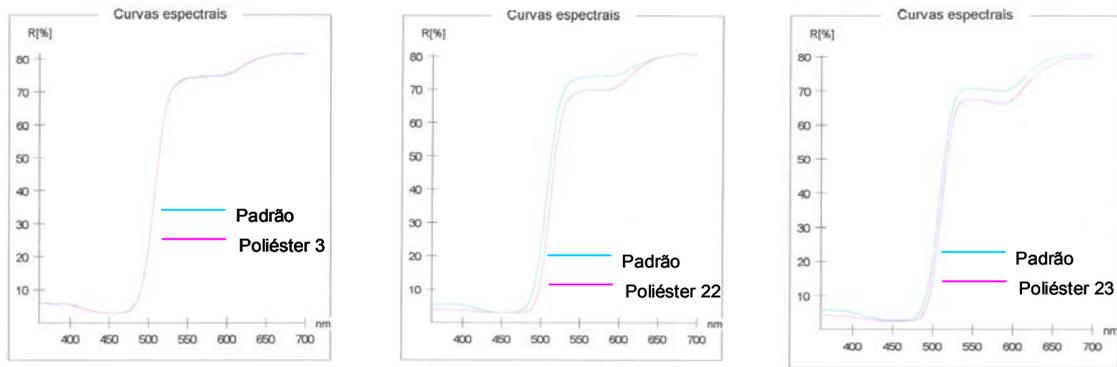


Gráfico 19: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo disperso com a concentração de 1%.

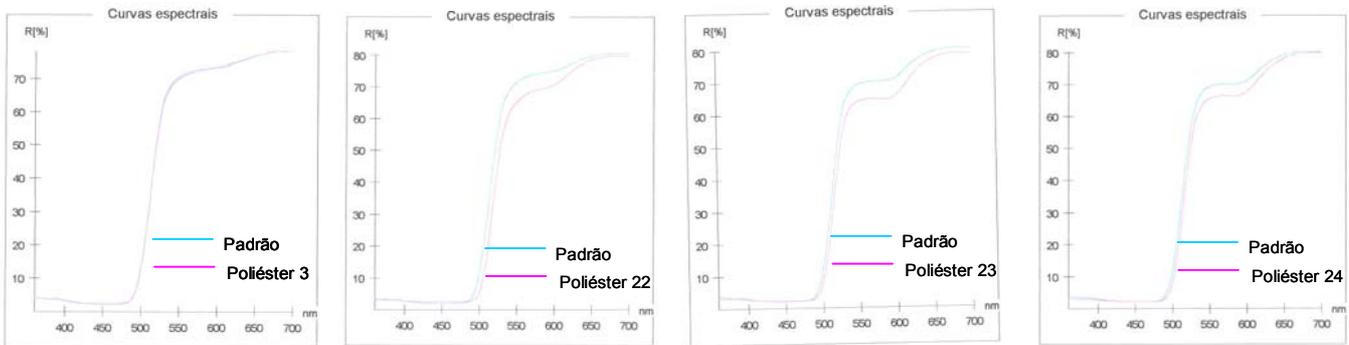


Gráfico 20: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante amarelo disperso com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliamida tingidas com o corante azul disperso

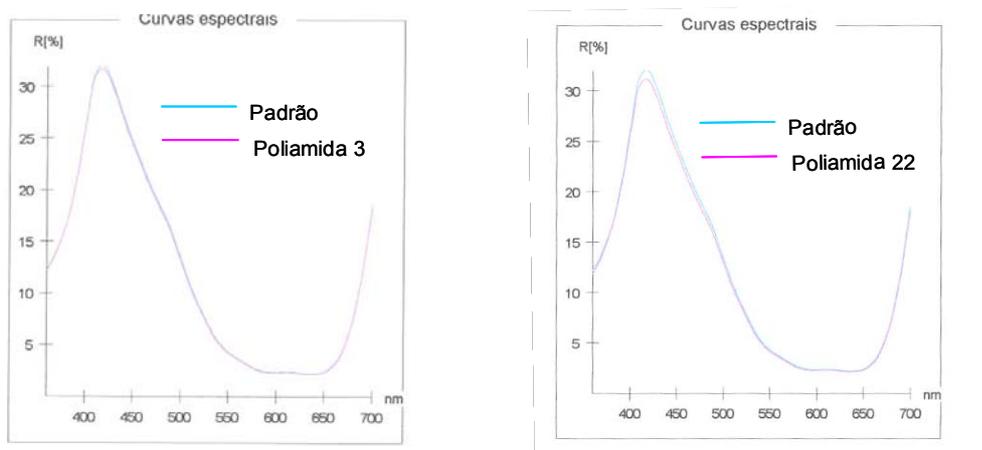


Gráfico 21: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul disperso com a concentração de 1%.

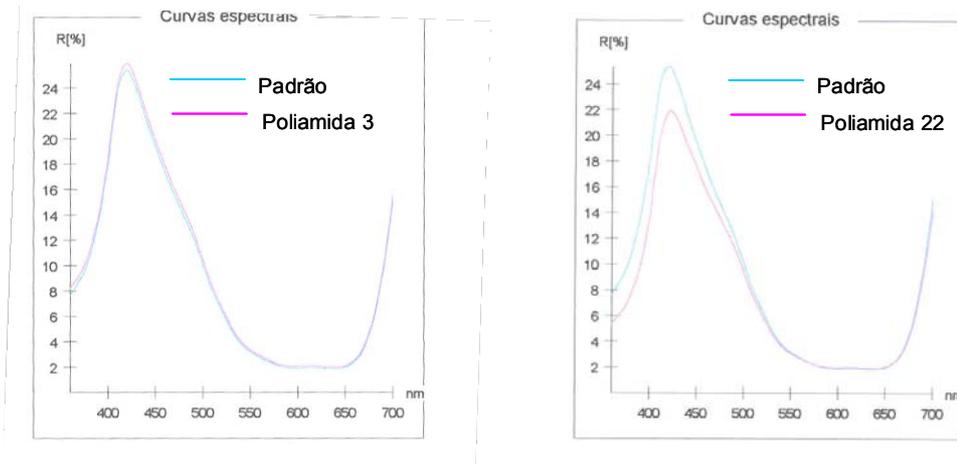


Gráfico 22: Curvas de reflectância para fibras de poliamida tingidas com corante azul disperso com a concentração de 2%.

Curvas de reflectância para as amostras de poliéster tingidas com o corante azul disperso

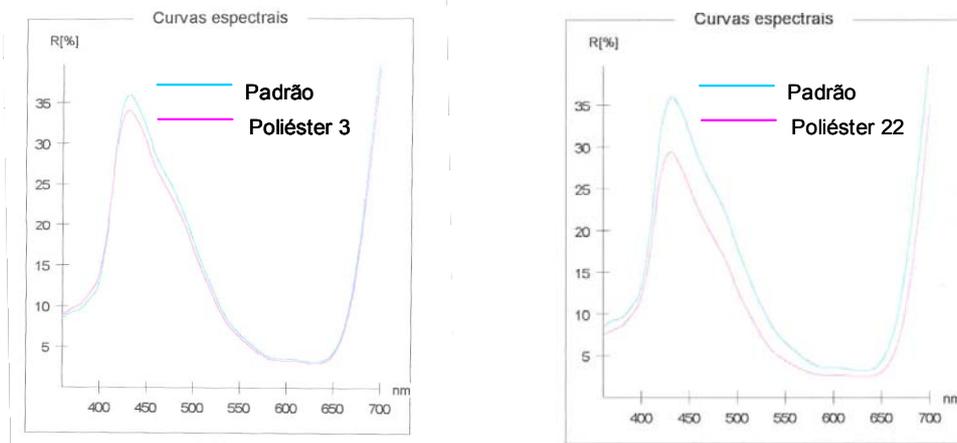


Gráfico 23: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul disperso com a concentração de 1%.

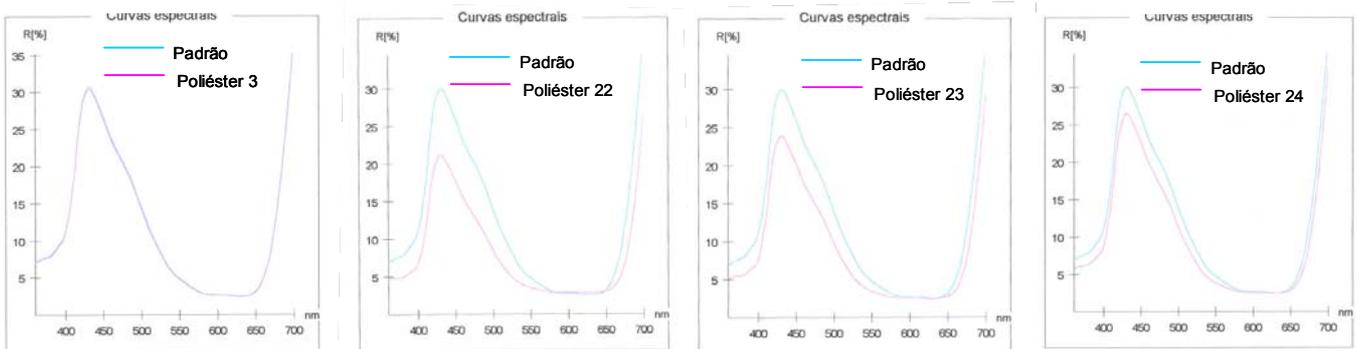


Gráfico 24: Curvas de reflectância para fibras de poliéster tingidas com corante azul disperso com a concentração de 2%.

4.6.3. Construção de curvas de esgotamento.

Para elaborar as curvas de esgotamento procedeu-se ao varrimento no espectro visível da solução de tingimento antes de tingir de modo a determinar o valor máximo de absorvância e comprimento de onda correspondente, ao qual serão efectuadas as leituras ao longo do tingimento a intervalos de tempo definidos (anexo 2).

Antes de se proceder à leitura das amostras retiradas ao longo do tingimento elaborou-se uma curva de calibração para cada corante, procedendo à leitura do valor de absorvância a diferentes concentrações para cada corante (anexo 3).

Após a leitura efectua-se o cálculo do valor de esgotamento através da fórmula:

$$E (\%) = \left[\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right] \times 100, \text{ onde}$$

E – Esgotamento do corante na fibra, expresso em percentagem

A₀ – Valor da absorvância medido no instante 0 do tingimento

A_t – Valor da absorvância medido no instante t do tingimento

As curvas de esgotamento são construídas segundo o valor do esgotamento em função do tempo de tingimento.

Curvas de esgotamento para os corantes reactivos

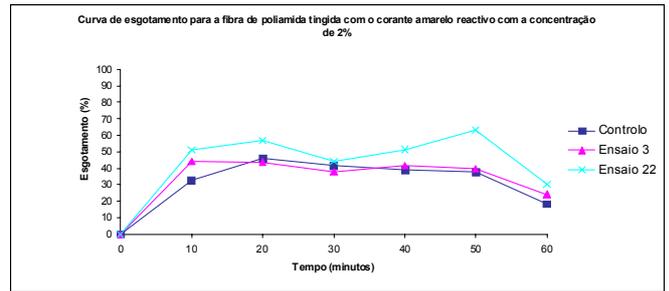
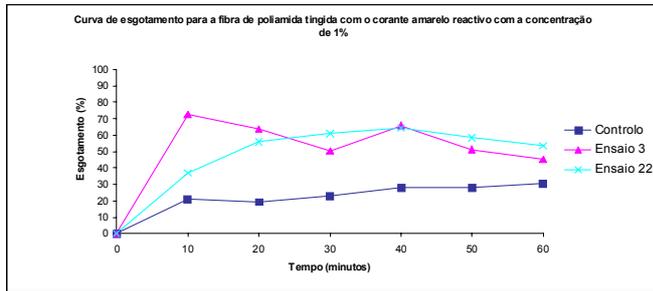


Gráfico 25: Curva de esgotamento para o corante amarelo reactivo, para a fibra de poliamida.

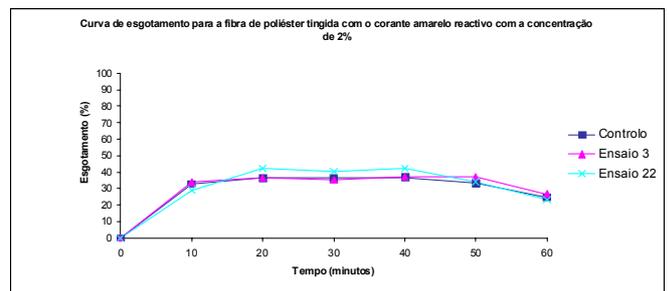
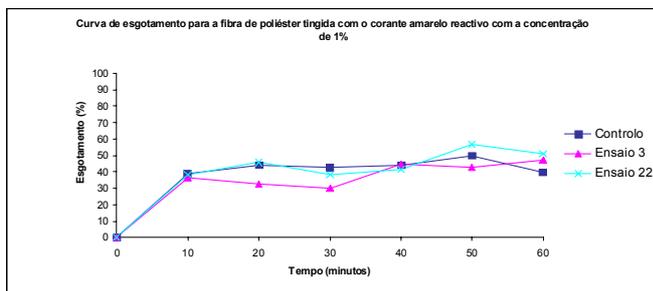


Gráfico 26: Curva de esgotamento para o corante amarelo reactivo, para a fibra de poliéster.

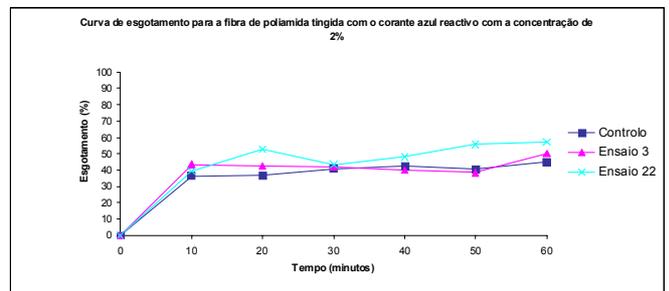
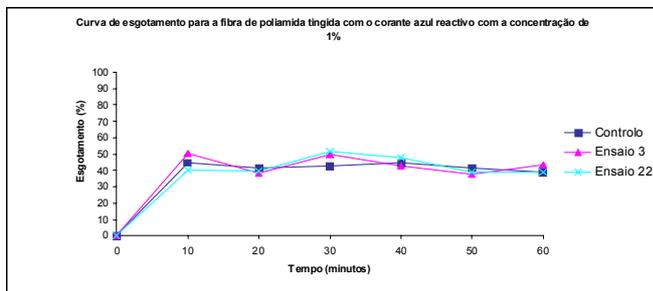


Gráfico 27: Curva de esgotamento para o corante azul reactivo, para a fibra de poliamida.

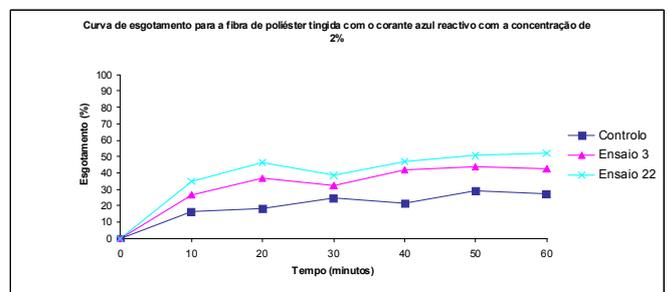
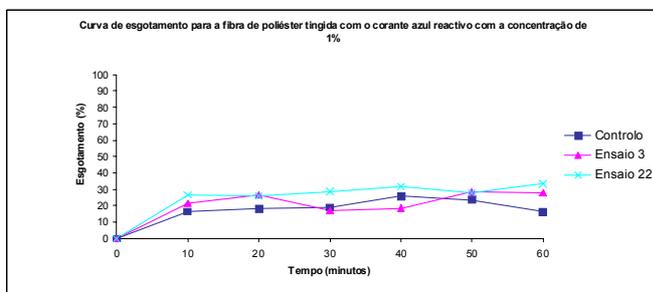


Gráfico 28: Curva de esgotamento para o corante azul reactivo, para a fibra de poliéster.

Curvas de esgotamento para os corantes ácidos

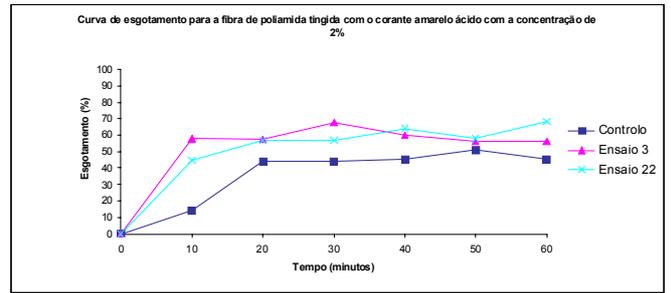
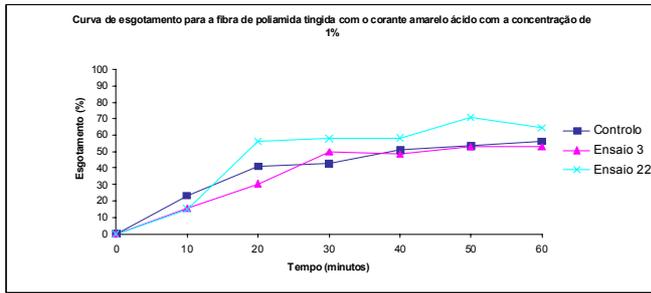


Gráfico 29: Curva de esgotamento para o corante amarelo ácido, para a fibra de poliamida.

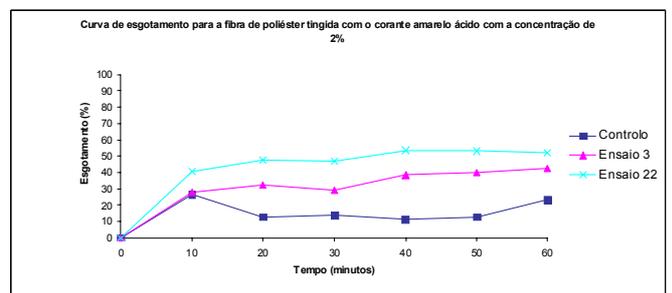
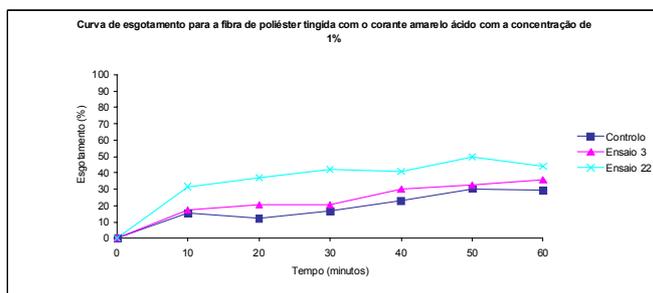


Gráfico 30: Curva de esgotamento para o corante amarelo ácido, para a fibra de poliéster.

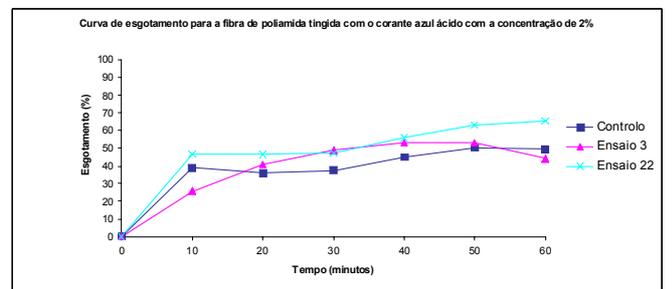
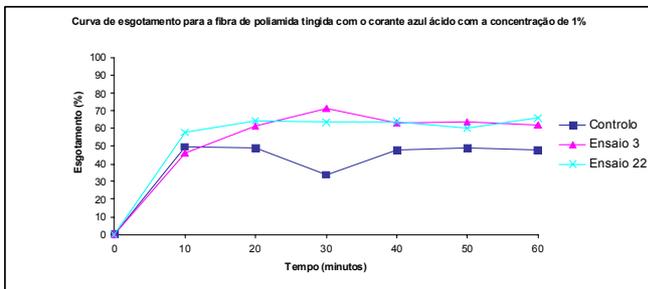


Gráfico 31: Curva de esgotamento para o corante azul ácido, para a fibra de poliamida.

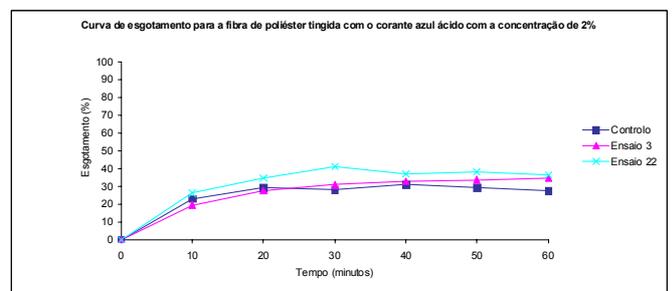
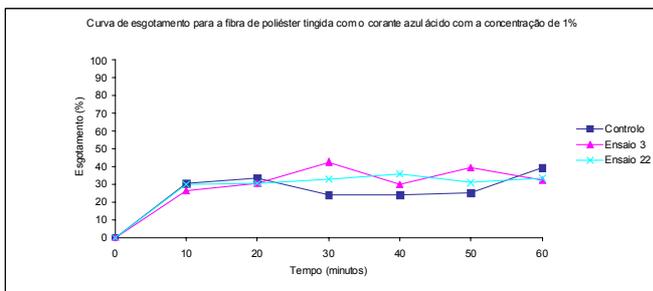


Gráfico 32: Curva de esgotamento para o corante azul ácido, para a fibra de poliéster.

Curvas de esgotamento para os corantes dispersos

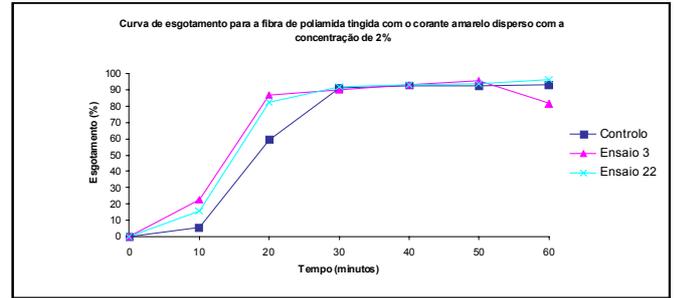
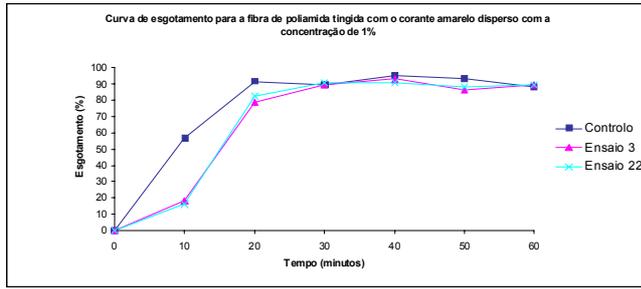


Gráfico 33: Curva de esgotamento para o corante amarelo disperso, para a fibra de poliamida.

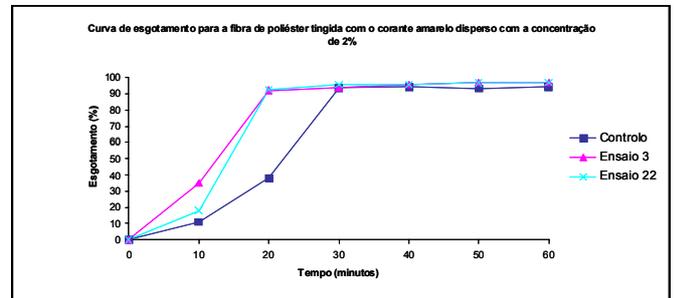
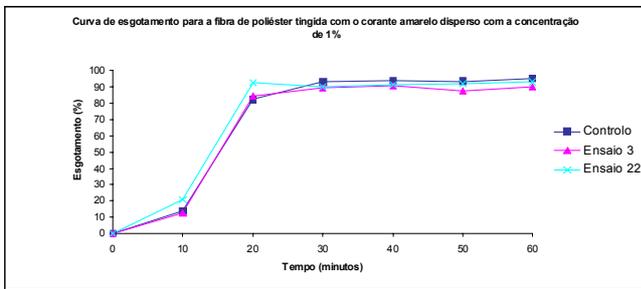


Gráfico 34: Curva de esgotamento para o corante amarelo disperso, para a fibra de poliéster.

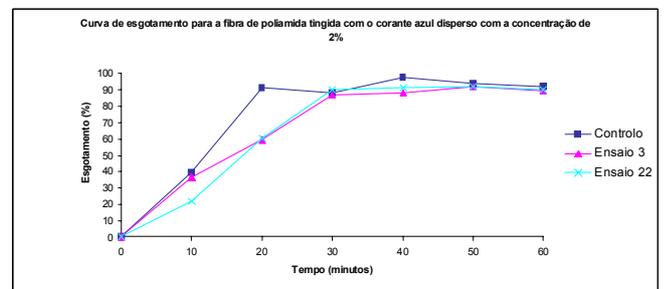
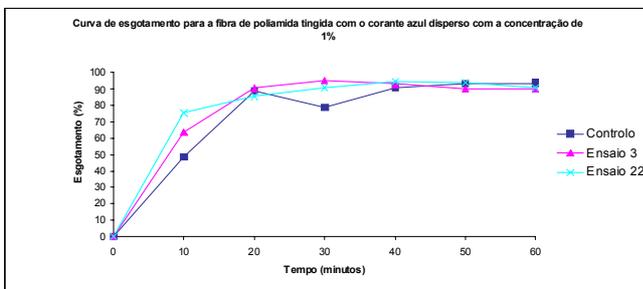


Gráfico 35: Curva de esgotamento para o corante azul disperso, para a fibra de poliamida.

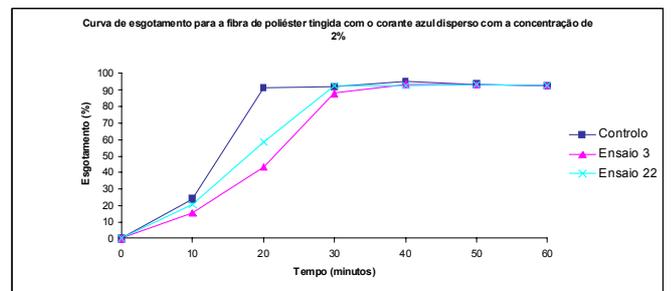
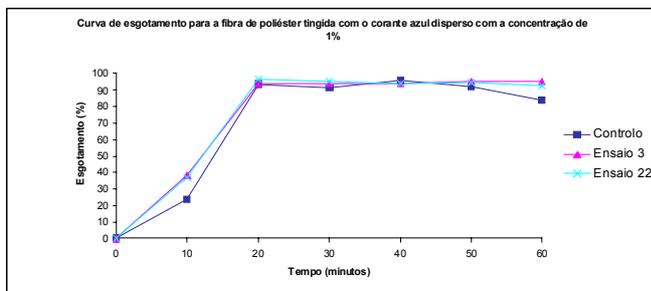


Gráfico 36: Curva de esgotamento para o corante azul disperso, para a fibra de poliéster.

i) Força Colorística

Um método utilizado para quantificar o tingimento das amostras irradiadas em relação ao padrão, é através da medição colorimétrica da força colorística, através da qual se consegue comparar a intensidade da cor das amostras irradiadas em relação ao controlo. Para o tingimento com corantes reactivos as leituras entram em concordância com os resultados observados a olho nú. Nota-se maior intensidade de cor na zona irradiada, com as condições de ensaio 22, das fibras de poliamida, tanto para o corante azul, bem como para o amarelo. No tingimento das fibras de poliéster não se verifica alteração a olho nu, resultados fundamentados com a leitura colorimétrica.

Relativamente ao tingimento com corantes ácidos, verifica-se um aumento significativo na intensidade de cor das amostras irradiadas com as condições de ensaio 22, para os dois tipos de fibras, observação consolidada pela leitura da força colorística.

Por fim, analisando os resultados do tingimento com corantes dispersos verifica-se, também, um aumento do valor da força colorística para as fibras irradiadas com as condições de ensaio 22, o que indicará maior intensidade de cor do tingimento.

ii) Curvas de Reflectância

Por observação dos gráficos de reflectância para as amostras, sem tratamento e condições de ensaio 3 e 22, tingidas com os vários tipos de corantes, verifica-se que as amostras tratadas apresentam menor reflectância, no geral, principalmente para o tingimento das amostras tratadas com radiação nas condições de ensaio 22, com a excepção do tingimento de fibras de poliéster com corantes reactivos. Estes resultados entram em concordância com os resultados do tingimento das amostras visíveis a olho nú, que para o caso das fibras de poliéster tingidas com corantes reactivos não se consegue visualizar a olho nu qualquer alteração.

Estes resultados indicam que, se a reflectância espectral das amostras tratadas é menor do que o controlo, estas são mais opacas, logo com mais intensidade de cor (Yip *et al.*, 2002).

iii) Curvas de Esgotamento

Por observação das curvas de esgotamento para o tingimento de fibras de poliamida com corantes reactivos, verificou-se um declive maior na curva, no início do tingimento, das amostras tratadas em relação ao controlo, tanto para o tingimento com o corante azul, bem como para o amarelo. Por outro lado, o esgotamento também é superior para as amostras irradiadas. A explicação destes resultados reside na hipótese de que ao irradiar a fibra de poliamida estão a ocorrer quebras na cadeia do polímero, o que faz com que haja um aumento de grupos terminais e uma vez que o tingimento com este tipo de corantes se dá por ligações covalentes entre o corante e os grupos terminais amina da fibra, é de esperar que os resultados do tingimento sejam mais satisfatórios (Yip *et al.*, 2002).

Em relação ao tingimento de fibras de poliéster com corantes reactivos, verifica-se também um maior declive no início do tingimento, bem como maior percentagem de esgotamento, justificado provavelmente por um aumento de locais acessíveis ao corante, por alteração morfológica da superfície da fibra.

Relativamente ao tingimento com corantes ácidos, para a fibra de poliamida, nota-se um aumento significativo da percentagem de esgotamento e o equilíbrio de tingimento é atingido mais rapidamente, explicação atribuída uma vez mais ao facto de que com o tratamento laser haja probabilidade de aumentar o número de grupos terminais da fibra, aumentando a adsorção de corante, diminuindo o tempo necessário para atingir o equilíbrio. (Yip *et al.*, 2002). Para o tingimento das fibras de poliéster com corantes ácidos verifica-se, um aumento no esgotamento das fibras irradiadas uma vez mais justificado pelo aumento da área da superfície da fibra, logo, aumento da acessibilidade do corante.

Por fim, por análise das curvas de esgotamento com corantes dispersos, os resultados mostram um aumento no esgotamento, para as fibras de poliamida, embora não muito significativo, havendo pontos nos quais a percentagem de esgotamento das fibras irradiadas é muito semelhante e até inferior ao controlo. Este resultado pode ser explicado pelo facto do tingimento com este tipo de corantes depender principalmente da adsorção física do corante pela fibra, pelo que as alterações químicas que o tratamento provoca na superfície da fibra não altera significativamente o esgotamento, embora seja aumentada a área da superfície da fibra, o

que justificará o ligeiro aumento no esgotamento (Yip *et al.*, 2002). Para o tingimento das fibras de poliéster com estes corantes, observa-se que para todos os tingimentos, à excepção do tingimento com corante azul com a concentração de 2%, um aumento significativo no declive da curva de esgotamento na início do tingimento das amostras irradiadas, o que indica que o tingimento das fibras irradiadas está a decorrer mais rapidamente em relação ao controlo. Verifica-se também, que no caso do tingimento das fibras irradiadas, o equilíbrio é atingido mais rapidamente do que o controlo, sendo mais evidente para o amarelo a 2%. Estes resultados poderão indicar que as moléculas de corante difundem mais rapidamente nas fibras tratadas e que haverá maior número de locais na superfície da fibra para o corante difundir, resultado da alteração morfológica que o tratamento provocou na superfície da fibra. Portanto, as partículas de corante serão capturadas pelas estruturas rugosas formadas na superfície da fibra (Wong *et al.*, 2000). No que diz respeito à percentagem de esgotamento, verifica-se que não existe grande diferença entre as várias amostras, tratadas e controlo, o que poderá estar relacionado com o facto de haver um aumento da área de contacto das moléculas de corante com a superfície da fibra o que facilitará a difusão do corante nos locais disponíveis da fibra. Esta alteração da superfície da fibra poderá, também, melhorar a difusão do corante a temperaturas mais baixas, razão pela qual verificamos um aumento no esgotamento no início do tingimento. Quando o corante difunde da superfície para o interior da fibra, a percentagem de esgotamento torna-se semelhante para todas as amostras, por se tratar de um tratamento de superfície, que não altera as propriedades internas da fibra (Wong *et al.*, 2000).

Capítulo V – Conclusões

5.1. Conclusões gerais

Neste trabalho, foi estudada a influência da radiação laser de CO₂ em fibras sintéticas e no tingimento das mesmas. Foram seleccionadas dois tipos de fibras, poliamida e poliéster, que foram irradiadas e posteriormente tingidas com corantes reactivos, ácidos e dispersos.

No que diz respeito à aplicação da radiação, verificou-se dever existir uma selecção dos vários parâmetros da radiação, culminando numa radiação com características tais que possam ser aplicadas às fibras em foco.

Relativamente ao tingimento das fibras irradiadas, constatou-se ser possível tingir as fibras com os corantes seleccionados, obtendo-se maior intensidade de cor na zona irradiada.

5.1.1. Irradiação das amostras

Após a irradiação das amostras pode concluir-se que, variando os parâmetros de marcação, se consegue irradiar fibras sintéticas sem danificar por completo a fibra. Nos vários ensaios efectuados, resultaram amostras completamente fundidas, bem como amostras em que não se visualiza qualquer alteração aquando da aplicação da radiação e ainda amostras com alteração visível, mas que não danificou as fibras por completo.

5.1.2. Superfície das fibras irradiadas

Do conjunto dos resultados obtidos na irradiação das fibras, seleccionaram-se dois ensaios representativos do todo, representando um limite inferior e superior da aplicação da radiação. Através da observação das imagens obtidas por microscopia electrónica de varrimento, concluiu-se que existe a formação de estruturas rugosas na superfície das fibras irradiadas, o que fará aumentar a área da superfície das fibras em questão.

5.1.3. Propriedades intrínsecas das fibras

Analisando os resultados obtidos por calorimetria diferencial de varrimento, pode concluir-se que a técnica de irradiação aplicada não provoca alterações significativas nas propriedades intrínsecas das fibras em estudo, visto não se verificar uma diminuição muito acentuada do valor do grau de cristalinidade das fibras irradiadas em relação ao controlo. Este resultado está de acordo com o facto de a alteração ser superficial e não no interior da fibra.

5.1.4. Tingimento das fibras irradiadas

Todas as amostras tingidas, referentes ao ensaio representativo do limite máximo da radiação à qual se pode submeter as fibras estudadas, apresentam uma intensidade de cor bastante superior na zona irradiada, pelo que se conclui que a aplicação da radiação laser provoca alterações nas fibras capazes de intensificar a cor resultante do tingimento. Estes resultados são comprovados pelos valores de força colorística, bem como as curvas de reflectância e de esgotamento obtidos após o tingimento das amostras irradiadas em relação ao controlo. Pode, então, concluir-se, que se verifica um aumento da capacidade da adsorção do corante após a irradiação.

5.2. Considerações sobre futuros trabalhos

Após a realização do presente trabalho considera-se importante desenvolver outros testes para melhor analisar as alterações superficiais provocadas nas fibras irradiadas e fundamentar o nível de alteração das propriedades intrínsecas das fibras. Várias técnicas poderão ser aplicadas para aprofundar o estudo das alterações provocadas pela radiação laser de CO₂, nas fibras sintéticas:

- Microscopia de Força Atómica
- Microscopia de Força Química
- Espectroscopia de Raio X
- Espectroscopia de Transformada de Fourier.

Por outro lado, um aspecto fundamental será, também, o estudo comparativo das características de solidez dos tintos obtidos, relativamente aos vários factores: lavagem, água, fricção, suor, entre outros.

Por último, seria também fundamental analisar as propriedades mecânicas das fibras (tenacidade) após a aplicação da radiação laser de CO₂.

Referências bibliográficas

Abrahart, E. N. – Dyes and their intermediates. Edward Arnold, 1977

Basf – Tintura y acabado de fibras de poliester solas o con mezcla con otras fibras. Universidade do Minho, 1994

Beckman – Manual do espectrofotómetro DU® Series 600

Bird, C. L.; Boston, W. S. – The theory of coloration of textiles. Dyers Company Publications Trust, 1975

Dadbin S: Surface modification of LDPE film by CO₂ pulsed laser irradiation. European Polymer Journal 38: 2489-2495, 2002

Dadsetan M, Mirzadeh H, Sharifi N: Effect of CO₂ laser radiation on the surface properties of polyethylene terephthalate. Radiation Physics and Chemistry 56: 597-604, 1999

Focor – Literatura cedida pelo fornecedor de produtos químicos

GFK. – Literatura cedida pelo fornecedor do equipamento laser

Gomes, Jaime R. – Estrutura e propriedades dos corantes, 2001

Guillen, Joaquín G. – Fibras de Poliester. Universitat Politecnica de Catalunya, 1991

Guimarães, René – Literatura cedida pelo fornecedor do equipamento Spectraflash® SF600® PLUS

Guimarães, René – Literatura cedida pelo fornecedor do equipamento Autolab LD72

<http://pt.wikipedia.org/wiki/laser>

<http://science.howstuffworks.com/laser>

<http://www.pslc.wslmactest/levels.htm>

Impocolor – Literatura cedida pelo fornecedor de produtos químicos

Needls, Howard L. – Textile fibre, dyes, finishes and processes a concise guide. Noyes Publications, 1986

Neves, Jorge – Manual de estamaria têxtil. Escola de Engenharia da Universidade do Minho, 2000

Nunn, D. M. – The dyeing of synthetic polymer and acetate fibres. Dyers Company Publication Trust, 1979

Ozdemir M, Sadikoglu H: A new and emerging technology: laser induced surface modification of polymers. Trends in Food Science & Technology 9: 159-167, 1998

Perkins, Warren S. – Textile coloration and finishing. Carolina Academic Press, 1996

Peters, R. H. – Textile chemistry. Elsevier Scientific Publishing Company, 1975

Pimenta, Raul S. – Literatura cedida pelo fornecedor de produtos químicos

Shaw, Burkin S. M. – Chemical principles of synthetic fibre dyeing. Blackie Academic & Professional, 1995

Trotman, E. R. – Dyeing and chemical technology of textile fibres. Edward Arnold, 1990

Wong W, Chan K, Yeung K W, Lau k S: Pulsed UV laser and low temperature plasma modification on polyester microfibre: effect on the dyeing properties. Journal of Textile Engineering 2: 32-41

Yip J, Chan K, Sin K M, Lau K S: Comprehensive study of polymer fiber surface modifications part 1: high – fluence UV – excimer – laser – induced structures. Polym Int 53: 627-633, 2004

Yip J, Chan K, Sin K M, Lau K S: Comprehensive study of pulsed UV – laser modified polyamide fibers. Mat Res Innovat 7: 302-307, 2003

Yip J, Chan K, Sin K M, Lau K S: UV Excimer laser modification on polyamide materials: effect on the dyeing properties. Mat Res Innovat 6: 73-78, 2002

Anexos

Anexo 1 – Características do equipamento Laser Flexi Marcatex 150

MODELOS: Marcatex 150 flexi, Marcatex 250 flexi.

POTENCIA MEDIA: 150/250 Watios.

POTENCIA DE PICO: 230/480 Watios.

CONSUMO: 150 Flexi: 2KW a 230v +- 10%. 50/60Hz monofase.
250 Flexi: 5KW a 230v +- 10%. 50/60Hz monofase.

ARMARIO DE CONTROL INTEGRADO Y COMPACTO.

ESTRUCTURA DE ALUMINIO.

CONTROL MEDIANTE P.C.:

- P.C. industrial con fuente protegida requerido para el control del equipo.
- Características del P.C.:
 - *Compatible con PC. Pentium 2700Hz o mayor.
 - *Conexión digital.
 - *Fuente de alimentación estable de 300 Watios.
 - *Bus PCI.
 - *Disco duro de 40 Gb.
 - *Lector y grabadora de CDs.
 - *Pantalla Plana, TFT 15".
 - *Teclado y ratón inalámbrico.
 - *Windows X.P. Interface.
 - *Posibilidad de conexión a red local.

SOFTWARE:

- Windows XP interface gráfica.
- Diseñado para trabajar con editores de texto y gráfico.
- Compatible para formatos DXF, BMP y JPG.
- Permite trabajar con 256 niveles de grises.
- Integración de listas secuenciales de mensajes.
- Selección digital externa.
- Posibilidad de integración en otros sistemas.

CABEZAL DE MARCADO:

- Tecnología digital.
- Giro de cabezal de 0° a 90° para permitir la marcación vertical y horizontal.

AREAS DE MARCACION STANDARD Y LENTES:

- Marcatex 150 Flexi: 80x80 cm.
- Marcatex 250 Flexi: 120x120 cm.

OTRAS LENTES Y AREAS DE MARCADO PARA AMBOS EQUIPOS:

- 20 x 20 cm, 30 x 30 cm, 50 x 50 cm.

ESPECIFICACIONES FOCALES con un haz de trabajo de 20 mm. de diámetro:

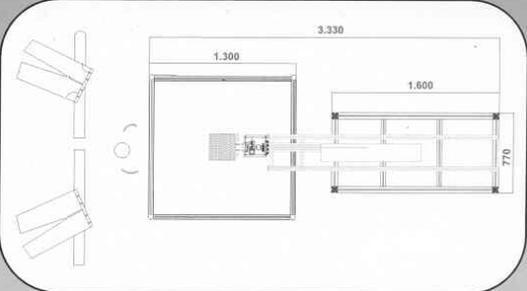
AREA DE MARCACION cm	DISTANCIA FOCAL cm	DIAMETRO DEL BEAM mm
20 x 20	30	0,2-0,3
30 x 30	40	0,75
50 x 50	70	0,8
120 x 120	150	1,2 x 1,3

SISTEMA DE REFRIGERACIÓN

- Sistema externo de refrigeración por agua para 150/250 Watios.
- Mains Supply: 220V, 50/60Hz.
- Capacidad de enfriamiento: 2000/ 5000 Watios.

OTROS ACCESORIOS

- Sistema multilift.
- Sistema de extracción de humos.




Posiciones para marcado plano y vertical del cabezal




GFK by **easy LASER**

MARCATEX
LASER SYSTEM

Anexo 2 – Curvas de Fusão das Amostras Analisadas

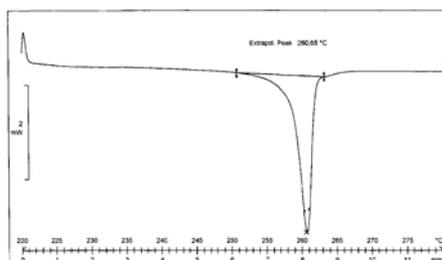


Gráfico 37: Varrimento e determinação do ponto de fusão para a fibra de poliamida sem tratamento.

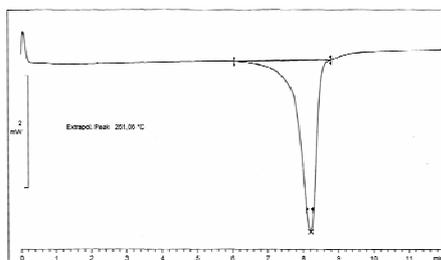


Gráfico 38: Varrimento e determinação do ponto de fusão para a fibra de poliamida tratada com radiação nas condições do ensaio 3.

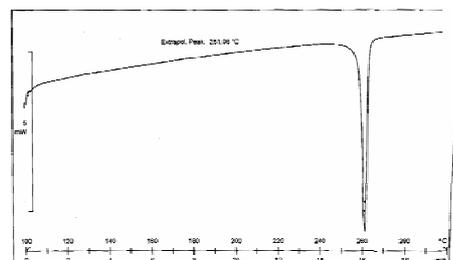


Gráfico 39: Varrimento e determinação do ponto de fusão para a fibra de poliamida tratada com radiação nas condições do ensaio 22.

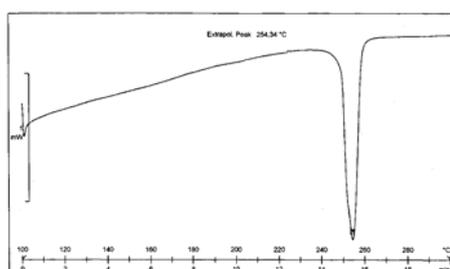


Gráfico 40: Varrimento e determinação do ponto de fusão para a fibra de poliéster sem tratamento.

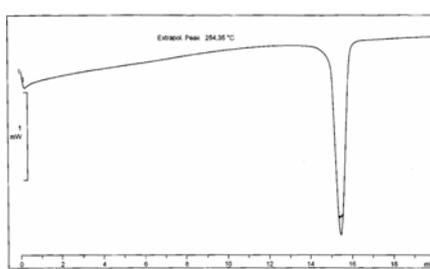


Gráfico 41: Varrimento e determinação do ponto de fusão para a fibra de poliéster tratada com radiação nas condições do ensaio 3.

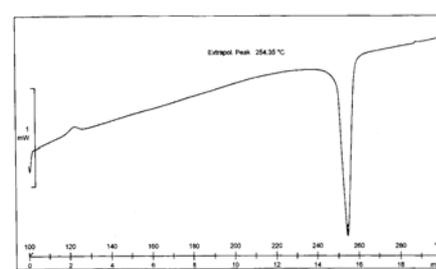


Gráfico 42: Varrimento e determinação do ponto de fusão para a fibra de poliéster tratada com radiação nas condições do ensaio 22.

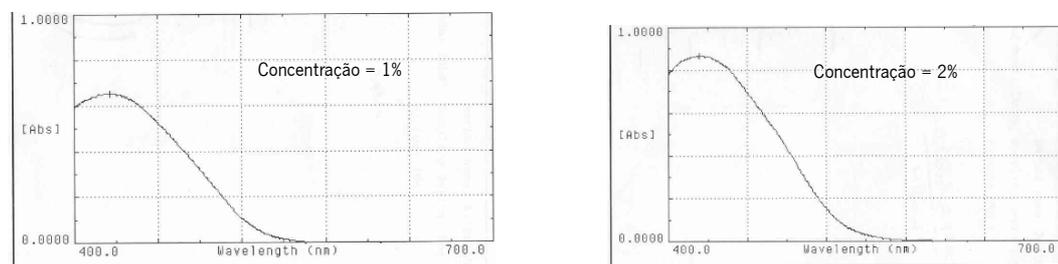
Anexo 3 – Varrimento no Espectro Visível das soluções dos corantes utilizados

Gráfico 43: Varrimento no espectro visível para o corante C.I. Reactive Yellow 145.

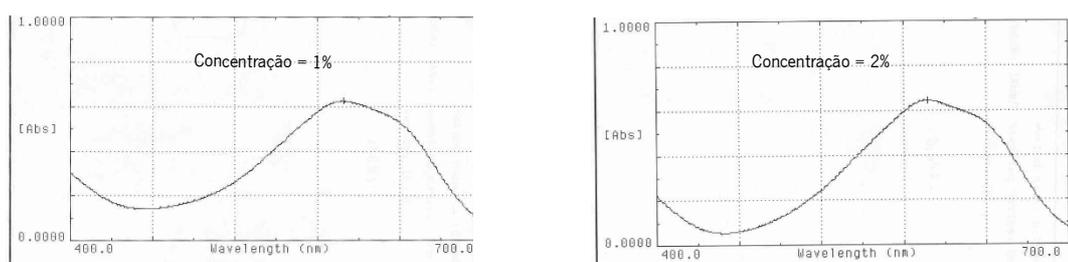


Gráfico 44: Varrimento no espectro visível para o corante C.I. Reactive Blue 4.

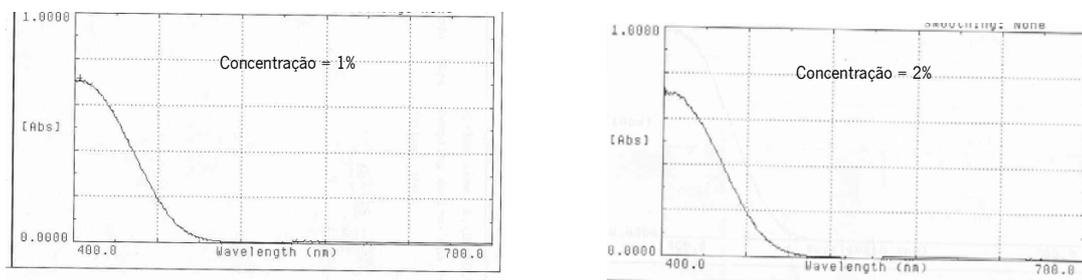


Gráfico 45: Varrimento no espectro visível para o corante C.I. Acid Yellow 17.

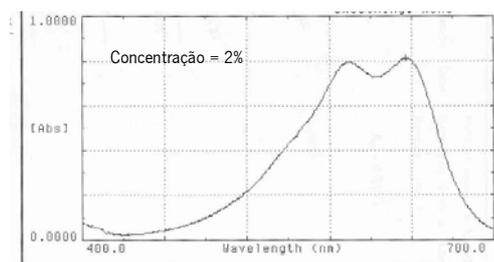
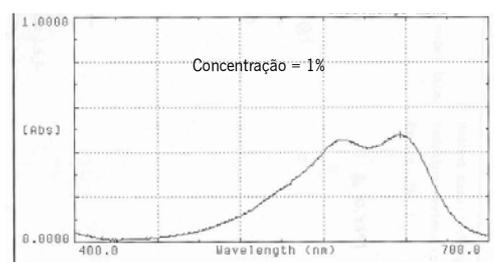


Gráfico 46: Varrimento no espectro visível para o corante C.I. Acid Blue 62.

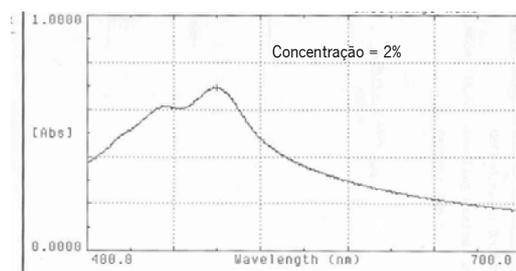
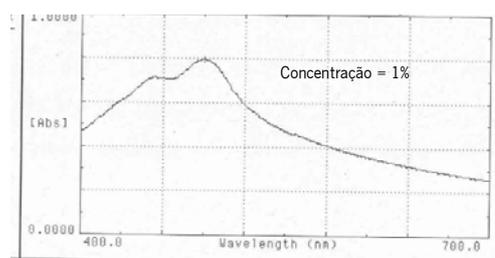


Gráfico 47: Varrimento no espectro visível para o corante C.I. Disperse Yellow 211.

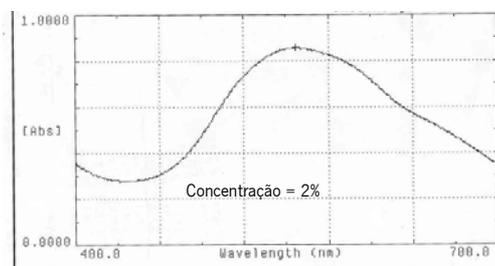
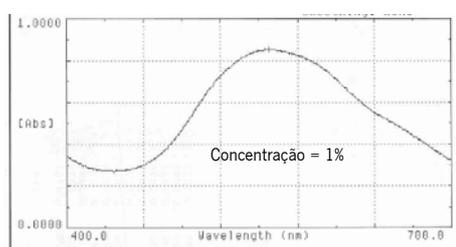


Gráfico 48: Varrimento no espectro visível para o corante C.I. Disperse Blue 56.

Anexo 4 – Curvas de Calibração para os corantes utilizados

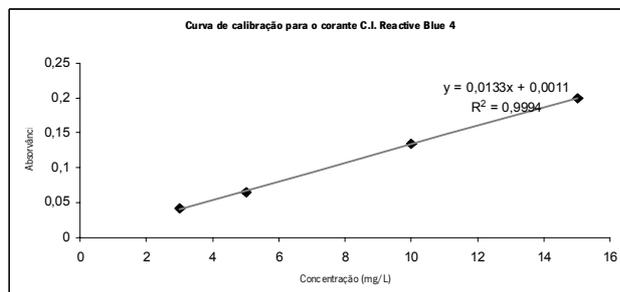
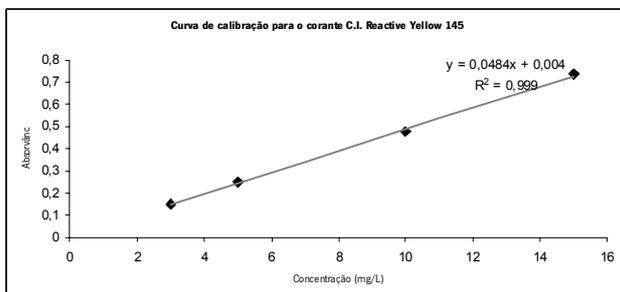


Gráfico 49: Curvas de calibração para os corantes Reactivos.

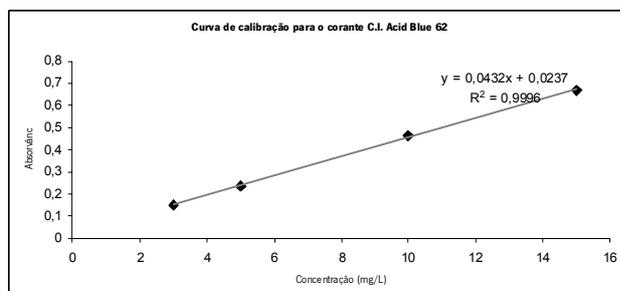
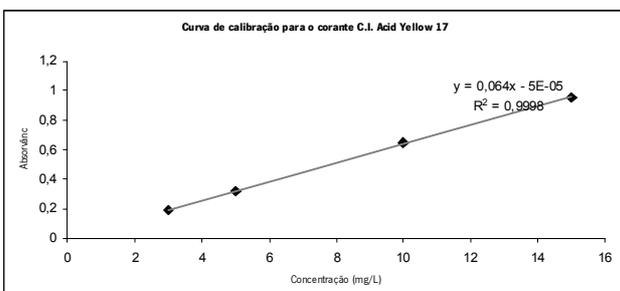


Gráfico 50: Curvas de calibração para os corantes Ácidos.

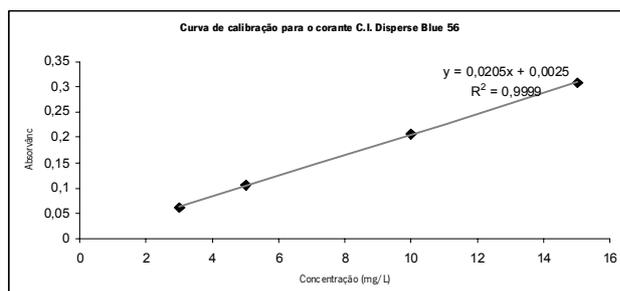
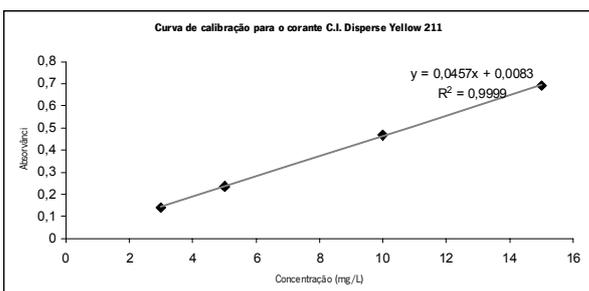


Gráfico 51: Curvas de calibração para os corantes Dispersos.