

Índice

CAP. I – Apresentação do Trabalho e Introdução	1
1. Apresentação do Trabalho	2
2. Introdução	3
2.1. Fibras Acrílicas	5
2.1.1. Preparação do polímero	5
2.1.2. Processo de Fiação e Extrusão	7
2.1.3. Efeito de Solventes Orgânicos	8
2.1.4. Estrutura Supra-Molecular	8
2.1.5. Transição Vítreá	9
2.1.6. Propriedades Higroscópicas	10
2.1.7. Tratamento Térmico (Termofixação)	10
2.1.8. Temperatura de Fusão	11
2.1.9. Produtos Auxiliares/Carriers	11
2.2. Fibras de Poliéster	12
2.2.1. Preparação do Polímero	12
2.2.2. Processo de Fiação e Extrusão	14
2.2.3. Efeito de Solventes Orgânicos	15
2.2.4. Estrutura Supra-Molecular	17
2.2.5. Transição Vítreá	18
2.2.6. Propriedades Higroscópicas	19
2.2.7. Tratamento Térmico (Termofixação)	19
2.2.8. Temperatura de Fusão	19
2.2.9. Produtos Auxiliares / Carriers	20
2.3. Fibras de Poliamida	23
2.3.1. Preparação do Polímero	23
2.3.2. Processo de Fiação e Extrusão	25
2.3.3. Efeito de Solventes Orgânicos	26
2.3.4. Estrutura Supra-Molecular	26
2.3.5. Transição Vítreá	28
2.3.6. Propriedades Higroscópicas	28
2.3.7. Tratamento Térmico (Termofixação)	29
2.3.8. Temperatura de fusão	30
2.3.9. Produtos Auxiliares	31
2.4. Solventes Orgânicos	31
2.5. Química de Corantes e Tingimento	32

2.5.1. Acrílica	32
2.5.2. Poliéster	33
2.5.3. Poliamida.....	35
2.6. Enzimas	36
2.6.1. Nitrilase.....	39
2.6.2. Lipase	40
2.6.3. Protease	40
2.6.4. Aplicações industriais.....	41
CAP. II – Materiais e Métodos Utilizados.....	42
3. Materiais e Métodos	43
3.1. Tecidos Utilizados	43
3.2. Produtos Utilizados	43
3.2.1. Corantes	43
3.2.2. Solventes Orgânicos e Estabilizadores.....	43
3.3. Equipamento Utilizado.....	44
3.3.1. Máquina AHIBA.....	44
3.3.2. FT-IR (Espectrofotómetro de infra-vermelho)	44
3.3.3. Espectrofotómetro de Reflexão	45
3.3.4. Outros Aparelhos Utilizados.....	45
3.4. Métodos utilizados	46
3.4.1. Tingimento de Fibras Sintéticas	46
3.4.2. Determinação do K/S	47
3.4.3. Determinação da Alteração de Hidrofilidade.....	48
3.4.4. Determinação da Alteração da força de rotura por tracção	48
3.4.5. Determinação dos grupos terminais -OH no poliéster por titulação	49
3.4.6. Análise de Grupos Terminais da Poliamida e do Poliéster por Determinação da Massa Molecular.....	50
3.4.7. Grau de sinergismo	51
3.4.8. Tratamento Enzimático	51
CAP. III – Resultados	54
4. Apresentação e Discussão dos Resultados.....	55

4.1. Acrílica	55
4.1.1. Tingimento (Variação do K/S).....	55
4.1.2. Determinação da Alteração de Hidrofilidade.....	64
4.1.3. Determinação da Alteração da Força de Ruptura por Tracção.....	65
4.1.4. FT-IR	68
4.2. Poliéster	70
4.2.1. Tingimento (Variação do K/S).....	70
4.2.2. Determinação da Alteração de Hidrofilidade.....	76
4.2.3. Determinação da Alteração da Força de Ruptura por Tracção.....	76
4.2.4. Determinação dos grupos terminais -OH no poliéster por titulação	79
4.2.5. Análise de Grupos Terminais do Poliéster por Determinação da	
Massa Molecular	80
4.2.6. FT-IR	81
4.3. Poliamida	83
4.3.1. Tingimento (Variação do K/S).....	83
4.3.2. Determinação da Alteração de Hidrofilidade.....	85
4.3.3. Determinação da Alteração da Força de Ruptura por Tracção.....	86
4.3.4. Análise de Grupos Terminais da Poliamida por Determinação da	
Massa Molecular	88
4.3.5. FT-IR	89
4.4. Tratamento Enzimático	91
4.4.1. Acrílica	91
4.4.2. Poliéster.....	92
4.4.3. Poliamida.....	92
CAP. IV – Conclusões e Perspectivas Futuras.....	93
5. Conclusões	94
5.1. Acrílica	94
5.2. Poliéster	94
5.3. Poliamida	96
6. Perspectivas Futuras	97
7. Bibliografia	98

CAP. I – Apresentação do Trabalho e Introdução

1. Apresentação do Trabalho

A modificação de fibras sintéticas pode ser feita por via enzimática, com enzimas como as lipases, proteases e nitrilases. Nestes tratamentos enzimáticos existe o problema da acessibilidade das enzimas às fibras, devido à natureza hidrofóbica das mesmas.

Por razões de acessibilidade à fibra, durante o tingimento de materiais sintéticos, usam-se “carriers”, que vão baixar a temperatura de transição vítrea, tendo uma ação inchante e facilitando a penetração do corante. De igual forma, para tentar aumentar a acessibilidade das enzimas às fibras sintéticas, poder-se-ão usar pequenas concentrações de solventes que possam inchar as fibras.

Pretende-se neste trabalho estudar a alteração das propriedades das fibras sintéticas, nomeadamente da acrílica, poliamida e poliéster, na presença de vários solventes orgânicos. Deste modo espera conseguir-se aumentar a acessibilidade das enzimas às fibras em meio orgânico, conseguindo uma modificação dentro da fibra e não apenas à superfície.

2. Introdução

A vertente ecológica tem sido uma das maiores preocupações na área dos processos têxteis a molhado, como é o caso do tingimento.

A aplicação de enzimas na indústria têxtil será cada vez mais importante. Existem desenvolvimentos e avanços no que se refere ao processamento de tecidos de algodão para minimizar os efeitos ambientais da produção de efluentes. Muitos estudos têm sido efectuados na preparação, tingimento e acabamentos de algodão utilizando enzimas.

Um exemplo é o tratamento biológico, com celulases, para substituir o método “stone-washing” nos artigos da Denim. As celulases são enzimas que são já usadas há algum tempo como agentes para modificação superficial na indústria têxtil. A utilização de enzimas no algodão permite obter um acabamento mais suave ao toque e com diferentes aparências superficiais.

Outro exemplo é o tratamento de tecidos de algodão e de poliéster com lipases, em que se verificou que estas enzimas melhoraram a hidrofiliidade dos tecidos, com melhores resultados que os conseguidos com a hidrolise alcalina. O uso de lacases e outras oxigenases em tecidos de algodão permitiram obter, após o tingimento, tonalidades com mais brilho. O tratamento com catalase nas lavagens após o tratamento prévio de tecidos de algodão, permitiu reduzir o processo de lavagem, reduzindo o consumo de água, poluição e aumentar a eficiência e reprodutibilidade dos tingimentos. Estas modificações enzimáticas seriam muito interessantes nas fibras sintéticas, como a acrílica, a poliamida e o poliéster. Mas a acessibilidade das enzimas a estas fibras não é suficiente, pelo que se estudou o efeito de vários solventes orgânicos, que podem aumentar essa acessibilidade pelo efeito inchante que têm sobre estas fibras.

[1]

No que se refere às enzimas, estas podem funcionar em solventes orgânicos; de facto, algumas enzimas podem actuar de forma a desempenharem funções que não têm normalmente em meio aquoso. A Lipase por exemplo, é uma enzima hidrolítica, que cataliza substractos insolúveis, em sistemas bifásicos. Se usarmos solventes orgânicos, podem-se conseguir obter

sistemas monofásicos. É no entanto sempre necessária a presença de uma quantidade mínima de água para que uma enzima actue . [2]

2.1. Fibras Acrílicas

O acrilonitrilo foi produzido pela primeira vez em 1893, com interesse apenas laboratorial. Em 1930 começa a ser aplicado comercialmente, mas com algumas limitações. Durante o período de 1955-1960, as fibras de poliacrilonitrilo começam finalmente a ser empregues em vários países.

O poliacrilonitrilo (PAN) apresenta muitas dificuldades na sua transformação em fibra, isto porque é bastante difícil preparar uma solução de fiação adequada, a escassa termoplasticidade da fibra torna difícil a sua estiragem, e existem muitas dificuldades no tingimento. [3]

Para melhorar a flexibilidade das moléculas, prepararam-se copolímeros de acrilonitrilo com outros monómeros (geralmente, acrilato de metilo e acetato de vinilo), que estão presentes na cadeia macromolecular, normalmente na proporção de 5-10 %. Esta incorporação de um monómero com grupos ácidos (sulfónicos ou carboxílicos) melhora as propriedades tintoriais, facilitando o tingimento desta fibra. [4]

2.1.1. Preparação do polímero

O acrilonitrilo pode ser preparado a partir de óxido de etileno e de ácido cianídrico obtendo-se depois acrilonitrilo de alta pureza por destilação. O acrilonitrilo também pode ser obtido por reacção do acetileno com ácido cianídrico a 85 °C ou ainda pode preparar-se usando acetaldeído e ácido cianídrico como matérias primas. Neste caso, o lactonitrilo que se forma inicialmente transforma-se depois em acrilonitrilo e água.

O copolímero de uma fibra acrílica pode representar-se como:

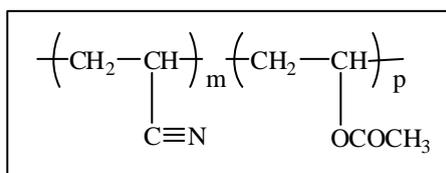


Fig. 1 – Copolímero de uma fibra acrílica.

Em que m e p correspondem à sequência média das unidades estruturais na cadeia polimérica.

As fibras acrílicas podem ser 94 a 96% de Poliacrilonitrilo e 5 a 10% de acetato de vinilo que será nesse caso o comonómero. Na polimerização utiliza-se geralmente um peróxido como catalizador a 40-50°C.

Certos compostos contendo ligações duplas sofrem alterações espontâneas, sendo esta alteração designada por polimerização, em que a partir da ligação dupla, as moléculas pequenas se unem de modo a formar longas cadeias poliméricas. [4]

Os principais passos que ocorrem na polimerização do acrilonitrilo são:

- ? *Iniciação*: consiste na activação de algumas moléculas do monómero pelos radicais primários, separados do iniciador;
- ? *Propagação*: a propagação da reacção em cadeia dá-se pela reacção das moléculas activadas com sucessivas moléculas de monómero, formando-se macro-radicaís;
- ? *Terminação*: o processo de crescimento dos macro-radicaís termina por reacção entre eles ou com alguma substância presente no sistema (terminação por acoplamento, desproporção ou transferência de cadeia). [5]

No final, o polímero apresenta a seguinte configuração:

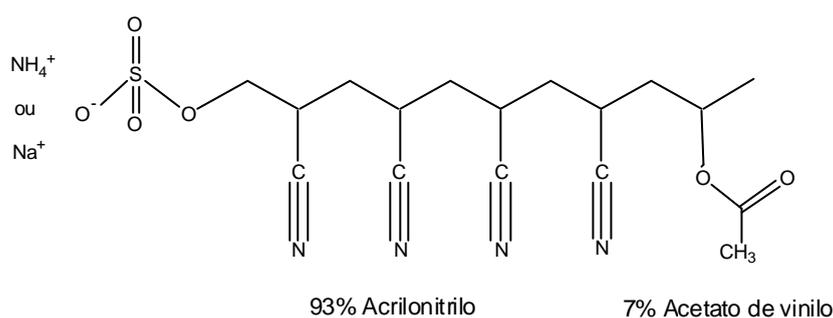


Fig. 2 – Configuração do polímero final.

2.1.2. Processo de Fiação e Extrusão

A polimerização do acrilonitrilo efectua-se em emulsão de água e os catalizadores utilizados são peróxidos minerais.

O nitrilo acrílico é acrescentado a uma solução aquosa de catalizador peroxidado a uma temperatura moderada (40-50°C). A transformação química processa-se em 2 horas. O polímero formado é insolúvel na água e precipita a partir da emulsão aquosa. Separa-se por filtração. Os excessos de adjuvantes, que foram utilizados para a polimerização em emulsão, assim como os depósitos de catalizador, são eliminados por meio de uma série de lavagens com água.

Depois de seco, o polímero apresenta-se sob a forma de um pó branco que se armazena até ser enviado para a fiação onde a extrusão pode ser feita por via seca ou via húmida.

Na fiação por via húmida a solução de polímero passa por um banho coagulante de polaridade inversa ao solvente. A temperatura do banho depende da natureza ou tipo de solvente e oscila entre -5°C e 45°C. O líquido de coagulação é lentamente recirculado, de modo a ser renovado o solvente.

Quando os solventes têm baixo ponto de ebulição faz-se a fiação por via seca. Abaixo da fieira, passa uma corrente de ar que incide sobre os filamentos em fase de formação. No interior das câmaras de fiação a maior proporção de solvente é evaporado e arrastado pela corrente de ar quente. Recolhe-se o ar saturado com vapor e envia-se ao equipamento de condensação. A evaporação é interrompida por contacto com água fria. Com este tratamento aquoso inicia-se a eliminação do solvente residual dos filamentos quase solidificados e as águas de lavagem enviam-se para recuperação do solvente.

Em ambos os casos (via seca e via húmida) o polímero passa na fieira na forma de solução.

As fibras acrílicas podem ser produzidas com secção de diferentes formas, dependendo das condições em que a extrusão é realizada. De um modo geral, as fibras obtidas através da extrusão por via húmida, têm secção circular, enquanto que o mesmo já não acontece quando se utiliza a extrusão a seco. Existem várias formas de preparar o monómero acrilonitrilo, como já foi

referido, mas a mais utilizada faz-se a partir do propileno (resultante do cracking do petróleo). A extrusão, seja feita por via seca ou via húmida (passagem num banho de água), permite recuperar a dimetilformamida ou dimetilacetamida (solventes) por destilação. [4]

2.1.3. Efeito de Solventes Orgânicos

As fibras acrílicas têm boa resistência a solventes orgânicos comuns, incluindo os usados na limpeza a seco. [4] São solúveis na dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA) e dimetilsulfóxido mas insolúveis na maioria dos restantes solventes orgânicos. [6]

2.1.4. Estrutura Supra-Molecular

A fibra de acrílica é um polímero altamente ordenado com apreciáveis forças electrostáticas entre os dipolos dos grupos nitrilo vizinhos da mesma molécula. Esta interacção intramolecular é de natureza repulsiva e dificulta a rotação das ligações, aumentando a rigidez da molécula polimérica. Por esta razão o ponto de fusão é alto e não se dissolvem nos solventes correntes.

Cada cadeia tende a manter-se dentro de um cilindro de 6 Å de diâmetro, mas os grupos nitrilo podem eventualmente sair do cilindro, como se pode ver na figura 3. [4]

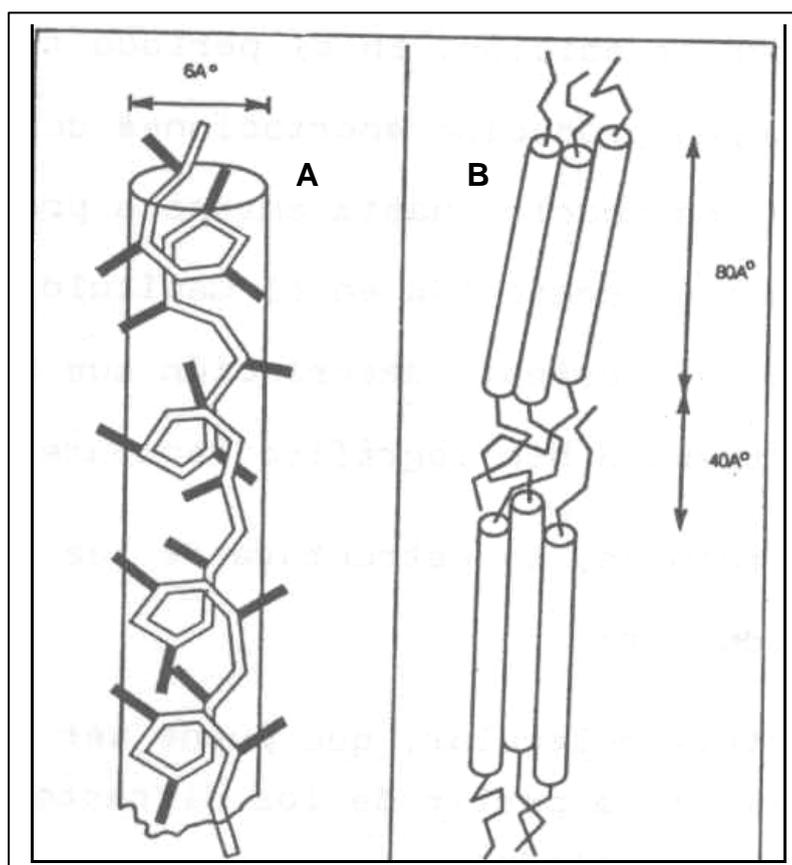


Fig. 3 - (A) Modelo da cadeia de PAN com forma em hélice; (B) Agrupamento das cadeias e regiões amorfas na estrutura das fibras acrílicas

Estes cilindros agrupam-se formando cristais que contêm seis cadeias poliméricas. Estas cadeias mantêm-se unidas longitudinalmente através de ligações heteropolares entre átomos localizados nos grupos nitrilo de cadeias adjacentes. Estas interações intermoleculares são mais intensas nas zonas cristalinas que nas amorfas. [6]

Este modelo está de acordo com os difractogramas de raio-X, nos quais se observa que a ordenação cristalina apenas se verifica nas duas direcções perpendiculares ao eixo da fibra, mas nunca ao longo do eixo. [4]

2.1.5. Transição Vítreia

As dificuldades para tingir os homopolímeros do acrilonitrilo estão relacionadas com a alta temperatura de transição vítrea, cerca de 105°C, abaixo da qual a estrutura da fibra não tem abertura suficiente e mobilidade

para permitir a difusão dos corantes. A co-polimerização do acrilonitrilo com monómeros adequados baixa a temperatura de transição vítrea para próximo de 90°C. A composição do co-polímero, qualitativa e quantitativa, é escolhida de modo que se possa tingir com corantes dispersos e básicos a temperaturas mais baixas, próximas da temperatura de ebulição da água.

As fibras acrílicas quando alcançam a temperatura de transição vítrea experimentam mudanças mais bruscas que o poliéster e a poliamida. Isto deve-se às mudanças de propriedades serem tanto mais bruscas quanto mais ordenada for a estrutura da fibra, e ao aumento da mobilidade que acima da temperatura de transição vítrea se produz nas regiões mais desordenadas poder repercutir-se na estabilidade das regiões vizinhas mais ordenadas.

Como as temperaturas de lavagem são quase sempre inferiores à temperatura de transição vítrea, a estrutura polimérica nestas condições não permite que os corantes se possam difundir facilmente para o exterior. A esta propriedade deve-se a excelente solidez à lavagem das fibras acrílicas. [4]

2.1.6. Propriedades Higroscópicas

Estas fibras são menos higroscópicas que as fibras de poliamida 6 e 6.6 e mais que as de poliéster. As fibras acrílicas são, portanto, o que confere uma grande estabilidade às propriedades dinamométricas relativamente ao molhado, assim como uma secagem rápida. A taxa normal de recuperação da humidade é 1,7%.

A absorção de água destas fibras é relativamente baixa, mas suficiente para não apresentarem graves problemas de electricidade estática como acontece com o poliéster. [4]

2.1.7. Tratamento Térmico (Termofixação)

A termofixação das fibras acrílicas não produz um grande aumento da ordenação ou cristalização das fibras. Por isso, estas fibras não são tão facilmente fixadas como a poliamida ou o poliéster. A termofixação tem apenas como objectivo conseguir efeitos de plissado e estabilizar dimensionalmente o

artigo acrílico. Estas fibras tendem a encolher por acção do calor, mais em meio aquoso que na presença de ar.

A fixação pode realizar-se com vapor a pressão, com ar ou ainda com raios infra-vermelhos. [4]

2.1.8. Temperatura de Fusão

As fibras acrílicas não apresentam um ponto de fusão definido. [4]

2.1.9. Produtos Auxiliares/Carriers

Quando se iniciou a produção de copolímeros de acrilonitrilo, foi necessário a adição de produtos auxiliares. Isto deve-se a estes produtos disponibilizarem pontos âncora para a molécula de corante, pelo que aumenta a receptividade do corante.

Os monómeros usados como segundo componente nos copolímeros acrilonitrilo dividem-se em três classes consoante o local que disponibilizam ao corante:

- ? monómeros que providenciam grupos não ionizáveis capazes de formar complexos com corantes.
- ? monómeros contendo grupos básicos (ex. amino) que formam ligações iónicas com corantes ácidos.
- ? monómeros contendo grupos ácidos (ex. sulfónico, fosfórico, carboxílico) capazes de formar ligações iónicas com corantes básicos.

Além de criarem pontos âncora para as moléculas de corante, os monómeros introduzidos nos polímeros acrílicos criam irregularidades na molécula polimérica. O “*empacotamento*” das moléculas é reduzido, e o grau de cristalinidade baixa. As fibras originadas por estes copolímeros são mais receptivas aos solventes, e por isso facilmente penetráveis pelo corante e outras moléculas. [4]

2.2. Fibras de Poliéster

Em 1928, tentou-se obter fibras de poliéster através da condensação de ácidos dicarboxílicos alifáticos e de diálcoois. Em 1939 empregou-se pela primeira vez ácido tereftálico em lugar de ácidos dicarboxílicos alifáticos. Dois anos após obtiveram-se as primeiras fibras utilizáveis a partir do etilenoglicol e do ácido tereftálico ou do éster dimetílico deste último. A partir desta altura entram no mercado pela primeira vez fibras de poliéster compostas de tereftalato polietilenoglicol. [3]

O politereftalato de etileno (PET), poliéster de maior ponto de fusão, é a fibra sintética mais produzida, devido às suas propriedades anti-ruga, boa resistência mecânica e rápida secagem. [7]

2.2.1. Preparação do Polímero

A reacção de condensação entre dois grupos funcionais diferentes dá origem a outro grupo funcional:

diácido + diálcool ? poliéster



A reacção de condensação do PET é então:

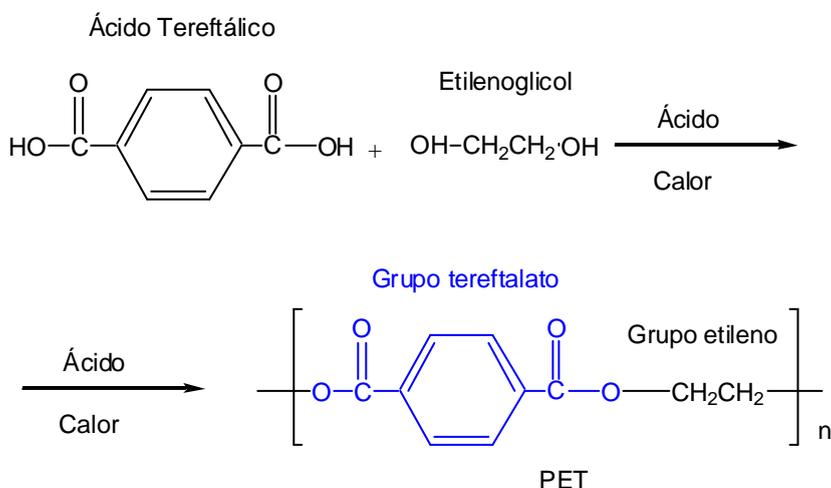


Fig. 4 – Reacção de condensação do PET

Existe no mercado um enorme número de fibras de poliéster de estrutura molecular modificada. Essa modificação pode ser feita por meios físicos durante o processo de produção ou por processos químicos, compondo-se de outros co-polímeros ou de outros produtos químicos. Por tratamentos físicos ou modificação química consegue-se então “descompactar” a estrutura interior da fibra de poliéster. Esta fibra modificada distingue-se pela sua baixa tendência à formação de “pilling” e pode comportar-se de maneira diferente em relação às fibras normais de politereftalato de etileno durante o tingimento ou nas operações de acabamento.

A maioria das fibras de poliéster obtém-se por transesterificação do éster dimetílico do ácido tereftálico e do etilenoglicol com uma policondensação posterior. A condensação é promovida por aquecimento e remoção de água ou álcool em vácuo.

A constituição química do poliéster (e o grupo éster presente na molécula) fabricado à base de etilenoglicol e ácido tereftálico é a seguinte:

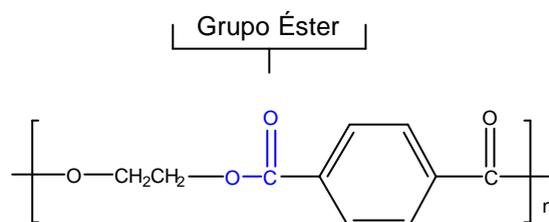


Fig. 5 – Estrutura química do Poliéster

Todas as fibras de poliéster contêm grupos carboxílicos e hidroxilo terminais em quantidades que podem variar com as condições de reacção de policondensação e com as condições de exposição do polímero, fundido ou em forma de fibra. A relação de grupos OH/COOH oferece uma medida de qualidade do PET, já que os grupos hidroxilo influenciam muito a estabilidade térmica dos poliésteres. Por outro lado, os grupos carboxílicos facilitam a hidrólise dos poliésteres, pois catalisam a reacção hidrolítica. O conteúdo de grupos carboxílicos pode aumentar por ataque hidrolítico ou fotolítico e por oxidação térmica. O número de grupos carboxílicos e hidroxilo diminui nos tratamentos térmicos realizados entre 180 e 220°C como consequência do

aumento do peso molecular ocasionado por uma policondensação em estado sólido. [7]

2.2.2. Processo de Fiação e Extrusão

O ácido tereftálico e o etilenoglicol são tratados por calor em presença de catalizadores. O álcool metílico formado é destilado e o éster diglicólico é precondensado no decurso desta operação.

A policondensação é efectuada sob pressão reduzida num reactor a uma temperatura próxima dos 300°C para que o polímero fique suficientemente fluido, e o etilenoglicol que se forma possa ser arrastado pela destilação. Actualmente, a pureza do ácido tereftálico e o uso de catalizadores específicos permitem fazer actuar directamente este ácido sobre o etilenoglicol.

O polímero recolhido após a policondensação é solidificado por jactos de água fria e cortado em grânulos que depois de secos são conduzidos para os pontos de fiação. A extrusão é depois efectuada por via de fusão.

Após os tratamentos finais, é feita estiragem a 90°C. Os filamentos sofrem um alongamento no sentido longitudinal, o qual é quatro a cinco vezes o comprimento inicial, e ocorre paralelização da estrutura das macromoléculas.

A extrusão, como já foi referido, é feita por via de fusão. O polímero fundido passa na fieira depois de atravessar um sistema de distribuição, projectado de maneira a que se consiga uma mistura máxima. À saída da fieira, os filamentos são solidificados quando entram em contacto com uma corrente de ar frio. O corte transversal da fibra adquire a forma do orifício da fieira. Este método é mais simples do que o das outras fibras sintéticas, pois não é adicionado solvente.

As fieiras consistem em discos de 5-8 mm com orifícios cujo tamanho e distribuição deve garantir um fluxo regular e um arrefecimento uniforme dos filamentos. [7]

2.2.3. Efeito de Solventes Orgânicos

As fibras têm elevada resistência à maioria dos solventes orgânicos como acetona, dioxano, éter, álcoois metílicos e etílicos, benzeno, tolueno, xileno, cloreto de metilo, clorofórmio, tetracloreto de carbono, percloroetileno e tricloroetileno. Estes agentes usados na limpeza a seco, têm pouco efeito na resistência da fibra, à temperatura ambiente. [3]

O poliéster é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos sendo no entanto dissolvido a frio no ácido sulfúrico. É solúvel apenas em alguns fenóis e ácido fórmico concentrado. A quente, pode ser dissolvido na dimetilformamida, no monoclorobenzeno, no ortodichlorobenzeno, no fenol a 90%, no metacresol e no nitrobenzeno.

É muito importante conhecer a influência dos solventes orgânicos no poliéster, já que:

- ? existe a limpeza a seco (processos químico-têxteis na presença de solventes orgânicos como substituintes da água);
- ? alguns tratamentos de preparação para o tingimento se realizam num meio composto de solvente;
- ? existem pré-tratamentos com solventes que facilitam o tingimento do poliéster;
- ? muitos tingimentos de poliéster realizam-se na presença de produtos orgânicos conhecidos como “carriers” ou transportadores.
- ? existem no mercado produtos à base de solventes orgânicos que podem ser utilizados para corrigir tingimentos defeituosos.

A acção dos solventes sobre o poliéster depende muito da temperatura de tratamento e do grau de fixação do substrato.

Quando as fibras são submetidas a uma fixação completa, os solventes orgânicos normais só originam pequenas alterações. No entanto, quando existe uma proporção considerável de matéria não cristalina (fibras não fixadas moderadamente orientadas) o cloreto de metileno e o clorofórmio produzem um elevado encolhimento, mesmo à temperatura ambiente. Os solventes tais como água, álcoois primários e os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos influenciam escassamente ou nada as propriedades mecânicas dos fios de poliéster. O metanol produz algum efeito já que baixa o módulo inicial, certamente devido

ao seu menor tamanho molecular que permite penetrar e interagir com o poliéster a 21°C. Os solventes que mais modificam os parâmetros de tracção são a DMF, nitrometano, acetonitrilo, nitrobenzeno, acetona, dioxano, tricloroetileno, tetracloroetano e cloreto de metileno, sendo os últimos os mais enérgicos.

Ao estudar o efeito dos solventes clorados, pode-se observar que o tetracloreto de carbono e o percloroetileno exercem uma acção nula e que os maiores efeitos são produzidos pelo cloreto de metileno e pelo tetracloroetano. Pode-se deduzir então que o grau de interacção entre o PET e os solventes clorados está relacionado com a presença de átomos de hidrogénio activos na molécula de solvente. Esta presença é imprescindível para que se produza a interacção e esta é de uma natureza bastante específica. [7]

2.2.4. Estrutura Supra-Molecular

A fibra de poliéster quando arrefecida rapidamente é de natureza não cristalina. A cristalinidade obtém-se durante a estiragem. Os dois estados mais opostos da fibra apresentam as seguintes combinações relativamente à cristalinidade e orientação:

Tabela 1 – Diferença no modelo estrutural da fibra em função do seu estado

Estado da fibra	Modelo estrutural
Fibra após extrusão	amorfo – desorientado
Fibra estirada a quente ou a frio	cristalino – orientado

Quando se arrefece rapidamente o fundido resulta um PET amorfo e vítreo com densidade de $1,33 \text{ g/cm}^3$. Ao aquecer o polímero observa-se uma transição vítrea a 67°C e acima de 100°C produz-se uma cristalização que atinge velocidade máxima a 180°C . Como acontece com todos os polímeros, a cristalinidade nunca é completa e a densidade do polímero cristalino varia com o grau de perfeição dos cristais.

As cadeias moleculares encontram-se num estado quase totalmente estendido ao longo do eixo c (fig. 7). As cadeias estão ligeiramente inclinadas relativamente ao eixo da fibra. Os segmentos alifáticos $-(\text{CH}_2)_n-$ adoptam a configuração trans e o agrupamento das cadeias é bastante apertado, de tal modo que deixam pouco espaço livre. O agrupamento relativo das cadeias no cristal realiza-se de modo a que os anéis aromáticos e outros elementos estruturais se dispõem sobre planos perpendiculares ao eixo da fibra. As distâncias entre átomos de moléculas vizinhas são as que correspondem a interações Van der Waals, pelo que não existe evidência estrutural de que existem forças de atracção fortes entre moléculas. Assim, o ponto de fusão do PET, 260°C , não deve ser atribuído às fortes forças de atracção entre moléculas, mas sim à rigidez do anel aromático e às ligações éster. [7]

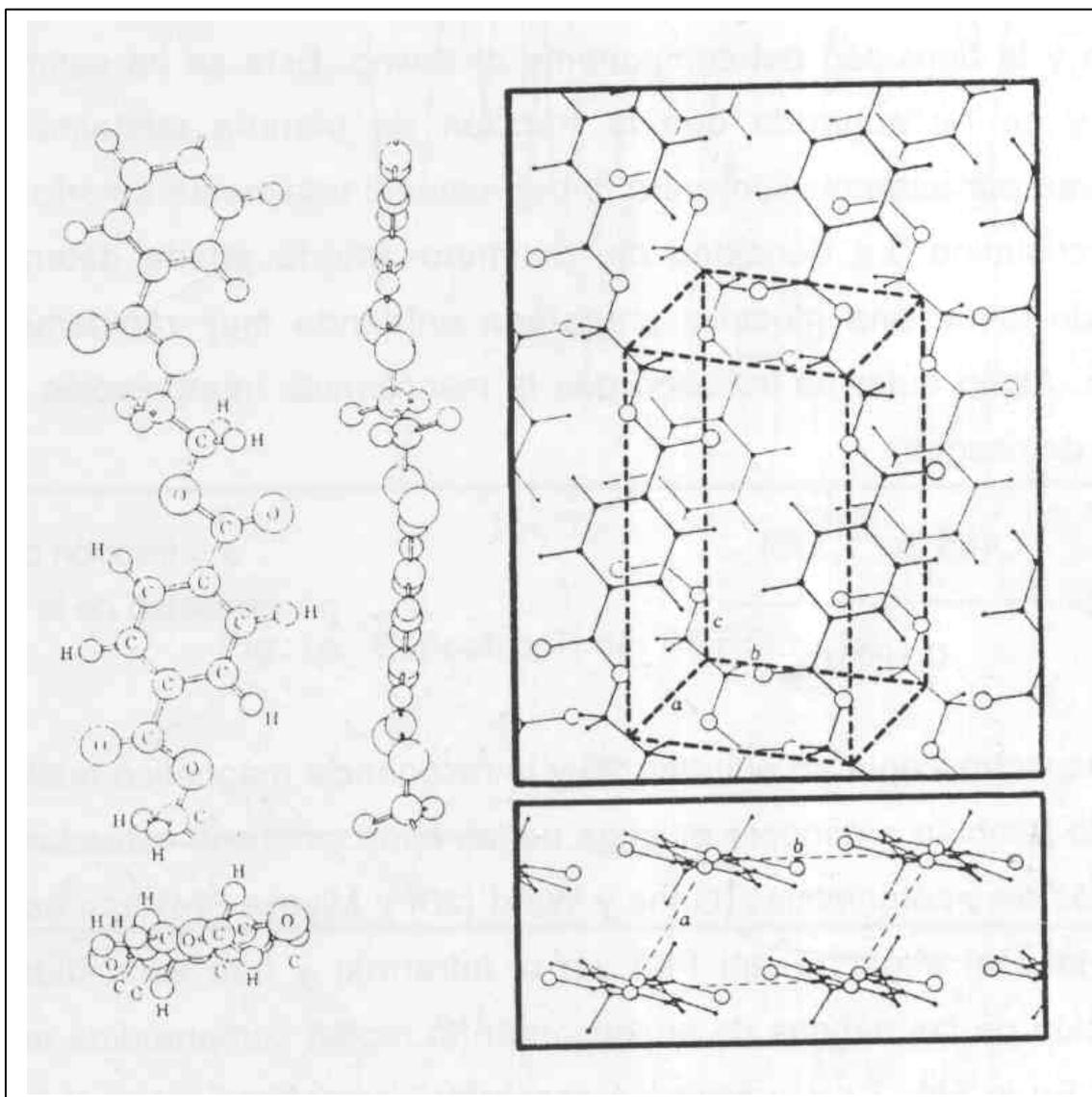


Fig. 6 – Estrutura do politeraftalato de etilenoglicol cristalino

2.2.5. Transição Vítreia

A transição vítrea ocorre a uma temperatura a partir da qual se alteram as propriedades físicas e químicas. A porosidade é maior, difundindo-se melhor o corante. A fibra tem o mesmo aspecto macroscopicamente mas a arrumação interior é completamente diferente.

A transição vítrea deste polímero ocorre entre 69 e 77°C. [7]

2.2.6. Propriedades Higroscópicas

Na fibra de poliéster a recuperação de humidade é 0,5% a 25°C, com 65% de humidade relativa. Esta fraca absorção de água explica a grande estabilidade do poliéster, e quando molhado, a rápida secagem dos artigos com ele confeccionados. [7]

2.2.7. Tratamento Térmico (Termofixação)

As fibras de poliéster são formadas por macromoléculas lineares que permanecem quase imóveis e que se dispõem paralelamente entre si.

Em temperaturas elevadas, as moléculas adquirem uma certa mobilidade e tendem a trocar de configuração. A liberdade de movimento inicia-se próximo de 150 °C e é cada vez mais pronunciada à medida que aumenta a temperatura, de modo que pode resultar uma configuração molecular nova e mais estável.

Uma das propriedades mais importantes e de maior significado das fibras de poliéster consiste na sua capacidade de adquirir uma fixação permanente quando se tingem a altas temperaturas. Desta forma adquirem uma boa estabilidade à lavagem. A termofixação impede o encolhimento da fibra.

A termofixação melhora a estabilidade aos tratamentos térmicos cuja temperatura não ultrapasse a da termofixação, e as fibras recuperam a forma adquirida na operação de fixação. Assim, a termofixação contribui muito para a estabilidade dimensional e resistência ao enrugamento dos tecidos. [7]

2.2.8. Temperatura de Fusão

A generalidade das fibras de poliéster tem um baixo ponto de fusão. No entanto, o politereftalato de etilenoglicol, é uma fibra termoplástica que funde a cerca de 260°C. O elevado ponto de fusão deste poliéster não deve ser atribuído às fortes forças de atracção entre moléculas, mas sim à rigidez do anel aromático e às ligações éster. Não existe evidência estrutural de que existam fortes forças de atracção entre moléculas. [7]

2.2.9. Produtos Auxiliares / Carriers

As fibras PET têm uma grande afinidade para os corantes dispersos, mas a velocidade de difusão deste corantes na fibra é relativamente baixa. Deste modo, para conseguir tingimentos de cor média ou intensa, foi necessário desenvolver processos de tingimento especiais.

A velocidade pode ser aumentada com a adição de agentes aceleradores ou carriers, ou tingindo a pressões baixas e temperatura de 130°C. O método de tingimento a alta temperatura é o mais aconselhável, evitando o efeito adverso dos carriers.

Muitas substâncias aromáticas aceleram a velocidade de difusão dos corantes nas fibras de poliéster permitindo tingimentos com cores mais intensas a 100°C, num tempo economicamente razoável e mais uniforme. Tratam-se de solventes orgânicos de baixo peso molecular, denominados de transportadores ou carriers. As substâncias mais importantes são:

- fenóis e hidrocarbonetos aromáticos (difenil, o-fenilfenol, p-fenilfenol);
- hidrocarbonetos aromáticos clorados (mono e diclorobenzeno);
- ácidos e ésteres carboxílicos aromáticos (ácido benzóico, metil- e etil-salicilato);
- ésteres aromáticos.

Os transportadores comerciais contêm na sua composição, além de umas das substâncias mencionadas, agentes dispersantes ou emulsionantes que permitem a sua utilização de imediato e asseguram uma distribuição perfeita no banho de tingimento. A quantidade de carrier a adicionar no banho de tingimento depende da intensidade da cor desejada, podendo variar entre 2 e 15 g/L.

Aparentemente os transportadores actuam sobre o banho de tingimento aumentando a solubilidade do corante na solução, ou conduzindo à formação de uma dupla camada na superfície da fibra que se traduz num aumento da velocidade de tingimento.

Segundo a teoria de plastificação, os transportadores plastificam o polímero diminuindo a temperatura de transição vítrea, o que facilita a difusão do corante no interior da fibra ao romper ligações entre cadeias e formam-se interações transportador-fibra. Deste modo, aumenta a mobilidade dos

segmentos moleculares localizados nas regiões amorfas, formando-se aberturas maiores e acessíveis através dos quais as moléculas dos corantes podem difundir-se com mais facilidade. A acção dos transportadores consiste no afrouxamento ou abertura da morfologia da fibra. As fibras pré-tratadas com um transportador podem tingir-se tão intensamente num banho posterior de tingimento como quando o tingimento se realiza na presença de um transportador.

Tingindo o poliéster a temperaturas superiores a 100°C a velocidade de difusão do corante na fibra aumenta, e conseqüentemente, podem conseguir-se cores intensas. Isto deve-se ao afrouxamento da estrutura das regiões não cristalinas em que se aloja o corante. As variações na estrutura da fibra, acima da temperatura de transição vítrea, produzem energia térmica. Estas variações consistem fundamentalmente num aumento da mobilidade dos segmentos da cadeia macromolecular localizados nas regiões amorfas do polímero. A diminuição da temperatura de transição vítrea conseguida com a incorporação de um transportador no banho de tingimento permite atingir os mesmos efeitos sem ter de aumentar a temperatura acima dos 100°C.

As vantagens dos tingimentos a alta temperatura relativamente àqueles em que se usam transportadores são:

- não influenciam negativamente na exposição à luz;
- ausência de efeitos tóxicos;
- efluentes menos contaminados;
- ausências de desigualdades;
- evita-se o uso de transportadores, que podem produzir manchas.

Os corantes usados neste processo devem ser especialmente estáveis a elevadas temperaturas. A matéria tingida não deve estar muito tempo em contacto com o banho frio, pois abaixo de 95°C o corante cristaliza parcialmente depositando-se na fibra, o que piora a solidez.

Para melhorar a uniformidade dos tingimentos, pode adicionar-se ao banho produtos auxiliares com capacidade dispersante e igualadora. São eficientes os produtos de condensação do óxido de etileno. Deve ser evitada uma adição excessiva de agentes dispersantes, pois diminui o esgotamento do banho e a solidez do tingimento.

No tingimento convencional do PET, o corante é absorvido na superfície da fibra e continua a difundir-se monomolecularmente no seu interior. A alta afinidade das fibras do PET para os corantes dispersos conduz a uma rápida adsorção. Pelo contrário, a difusão no interior da fibra é lenta. Esta velocidade de migração interna é fundamental no mecanismo de tingimento das fibras de poliéster. [7]

2.3. Fibras de Poliamida

Desde a II Guerra Mundial, as poliamidas 6 e 6.6 têm-se distinguido no mercado mundial como sendo das fibras têxteis sintéticas mais importantes. De entre todas as poliamidas, a 6 e a 6.6 são as produzidas em maior escala representando quase a totalidade da produção de fibras de poliamida. No entanto, nos últimos tempos tem aumentado a importância comercial da poliamida 11, da 6.10 e de novos tipos de fibras de poliamida. [3]

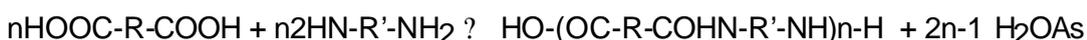
A poliamida tem grande resistência, elasticidade e leveza, aliadas a um toque agradável, à estabilidade dimensional, ao bom desenrugamento e à rápida secagem. [8]

2.3.1. Preparação do Polímero

As poliamidas são polímeros que contêm grupos amida como parte integral da cadeia polimérica. As poliamidas sintéticas são produzidas por condensação de moléculas pequenas, cuja ligação ocorre com formação de grupos amida.

✍ A poliamida 6.6 é produzida pela seguinte condensação:

diácido + diamina ? poliamida



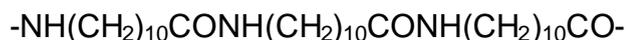
Ou seja, a interação de uma diamina (hexametileno diamina) com um ácido dibásico (ácido adípico), forma polihexametileno adipamida:



✍ A poliamida 6 é formada pela auto-condensação de caprolactama policaprolactama:



✍ A auto-condensação do ácido 11-amino-undecanóico produz a poliamida 11:



As estruturas químicas das poliamidas 6 e 6.6 são muito idênticas, apenas diferindo no arranjo dos átomos nos grupos amida:



(poliamida 6)



(poliamida 6.6)

A poliamida tem essencialmente ligações de hidrogénio, mas tem também ligações de Van der Waals. Estas forças de baixa intensidade são de atracção electrostática entre dipolos de sinais contrários.

Estas fibras possuem grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$ nos extremos das macromoléculas, conferindo-lhes um carácter hidrofóbico. O seu tingimento é consequentemente mais difícil.

A estrutura molecular influencia indirectamente em todas as propriedades da fibra, mas principalmente e directamente nas propriedades químicas, tintoriais e absorção de humidade. Neste trabalho utilizou-se a poliamida 6.6 cuja estrutura química é a seguinte:

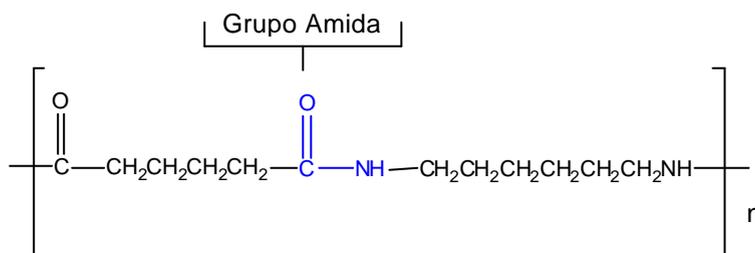


Fig. 7 – Estrutura química da Poliamida 6.6

A poliamida é um polímero que contém grupos terminais amino livres que podem ser titulados com ácido em solventes adequados com o objectivo de os quantificar. [8]

2.3.2. Processo de Fiação e Extrusão

Para a Poliamida 6.6, os dois compostos intermediários resultantes da petroquímica, o ácido adípico e o hexametilenodiamida, são dissolvidos em metanol. A solução é aquecida e forma-se um composto, muito estável que é carregado num autoclave, sob atmosfera de azoto. Procede-se a uma pré-condensação a 200°C que fixa a totalidade da diamina. A policondensação termina a 280°C e dura cerca de quatro horas.

O polímero obtido escorre sob a forma de uma larga fita viscosa, a qual é imediatamente arrefecida ao passar sobre um tambor com pulverização de água fria. Esta mesma fita é, em seguida, triturada e os grãos de poliamida são conservados antes de dirigidos para a fiação.

Os granulados de polímero são deitados em “vasos de fusão” onde existem grelhas eléctricas que levam à fusão a 280°C, sob uma atmosfera de azoto. A massa fundida é, em seguida, filtrada antes de ir para as fieiras. Os filamentos solidificam-se muito rapidamente sob a acção de uma corrente de ar frio (20°C).

À saída da fieira, as macromoléculas apresentam uma disposição caótica, sendo medíocre a resistência dos filamentos: a paralelização dos elementos constituídos realiza-se por meio de um alongamento, a frio, representando 400-500% do comprimento inicial dos filamentos e dando a estes as suas propriedades definitivas. Seguem-se as operações de acabamento.

No que se refere à extrusão destas fibras, a fiação das poliamidas faz-se em estado de fusão através de fieiras, sem que se dê nenhuma reacção química. À saída da fieira, os filamentos fundidos passam por uma câmara de solidificação com uma corrente de ar frio. Os filamentos conservam a forma circular dos orifícios da fieira. Pode assim ser dada aos filamentos a forma que se pretende.

Esta técnica de extrusão é a mais simples, não obrigando ao uso de solventes. Pode ser empregue para a poliamida, pois esta funde e não se altera a uma temperatura próxima do ponto de fusão. [8]

2.3.3. Efeito de Solventes Orgânicos

A poliamida 6.6 é solúvel a frio apenas em fenol, metacresol e ácido fórmico a 80%.

A poliamida 6 é dissolvida a frio, pelo fenol, ácido clorídrico diluído e misturas fenol/hidrocarbonetos clorados. A quente, a poliamida 6.6 é solúvel em dimetilformamida, álcool benzílico, nitrobenzeno, ácido fórmico, ácido acético, formamida e cloridrinos. A tabela seguinte mostra as temperaturas a que a poliamida 6.6 se dissolve em mais alguns solventes orgânicos [8]:

Tabela 2 – Solventes para a poliamida 6.6 e respectivas temperaturas de dissolução

Solvente	Temperatura a que se dissolve totalmente (°C)
Etilenoglicol	162
Propilenoglicol	158
1,3-Butilenoglicol	162
1,5-Pentametilenoglicol	176
Trietenoglicol	202
Glicerina	188

2.3.4. Estrutura Supra-Molecular

A estrutura química, a cristalinidade, a orientação molecular e os tratamentos prévios ao tingimento são muito importantes na afinidade e grau de tingimento da poliamida.

A poliamida 6.6 e a 6 diferem no acoplamento dos grupos carbonilo e amido entre as cadeias hidrocarbonadas do polímero. A poliamida 6.6 tem uma ordenação alternadamente invertida, de forma que a sequência é a mesma desde qualquer extremo da cadeia. Na poliamida 6 estes grupos funcionais sucedem-se com uma ordenação uniforme, que permite uma maior abertura entre as moléculas. Esta estrutura mais aberta implica uma velocidade de difusão dos corantes maior, sendo também maior a oportunidade do corante se fixar sobre a fibra por haver menos pontes de hidrogénio. Assim, a poliamida 6 é mais facilmente tingida e mais sensível à penetração de produtos capazes de interagir com as poliamidas.

A poliamida 6.6 apresenta duas formas cristalográficas que são conhecidas como formas α e β . Nas amostras tratadas termicamente somente se encontra a forma α , a qual, é mais estável e a que predomina normalmente. Na forma α a célula elementar é triclínica com $a=4.9 \text{ \AA}$, $b=5.4 \text{ \AA}$, c (eixo da fibra) = 17.2 \AA , $\alpha = 48.5^\circ$, $\beta = 77^\circ$ e $\gamma = 63,5^\circ$.

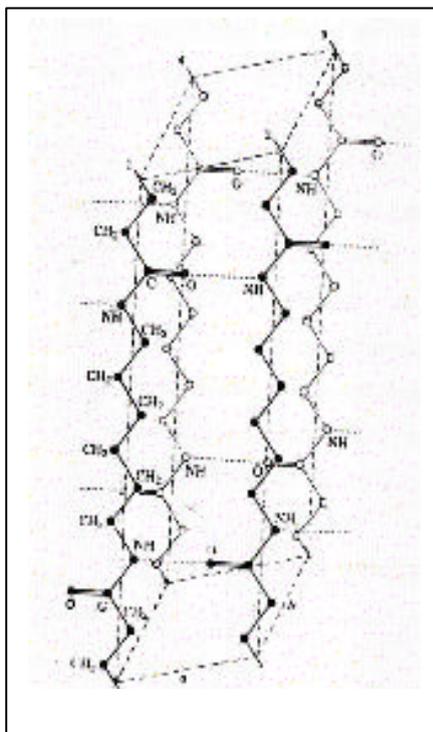


Fig. 8 – Cristal α , poliamida 6.6

As cadeias moleculares interacionam através de pontes de hidrogênio formando estruturas secundárias (lâminas) e um simples agrupamento destes conduz à estrutura α . A existência de pontes de hidrogênio é comprovada porque os átomos de oxigênio dos grupos CO de uma molécula situam-se sempre à frente dos grupos NH de uma molécula vizinha. A distância entre os átomos de oxigênio e nitrogênio é de 2.8 \AA , isto é, menos do que a distância que as têm normalmente as interações de Van der Waals e de acordo com as que se medem em outros cristais que também têm pontes de hidrogênio entre grupos -CO e -NH. Quanto à forma β sabe-se que as estruturas secundárias de pontes de hidrogênio são iguais às dos cristais α , embora difiram na posição relativa. Nos cristais β , cada estrutura secundária de moléculas movimenta-se sempre no mesmo sentido em relação à anterior, enquanto que nos cristais α as estruturas movimentam-se alternadamente para cima e para baixo. As

estruturas dos cristais de poliamida 6.6 coincidem em vários aspectos com as da α -queratina.

A percentagem de cristalinidade da poliamida 6.6 pode calcular-se segundo a seguinte relação, tendo em conta os valores atribuídos à densidade da fracção cristalina (1,220 g/cm³) e amorfa (1,069 g/cm³):

$$a_c = \frac{\rho_c \rho_a}{\rho_c \rho_a} \cdot 100 \quad (\text{eq. 1})$$

sendo a_c a percentagem de cristalinidade, ρ a densidade do substrato a caracterizar e ρ_a e ρ_c as densidades das fracções amorfas e cristalina, respectivamente. [8]

2.3.5. Transição Vítreia

Ao aquecer o polímero observa-se uma transição vítrea a 57 e a 50°C para a poliamida 6.6 e 6, respectivamente.

A água tem uma acção plastificante na poliamida o que pode fazer com que se obtenham valores bastante diferentes para a transição vítrea (T_g) em meio aquoso. [8]

2.3.6. Propriedades Higroscópicas

A higroscopicidade é uma propriedade de todas as fibras têxteis. Consoante a fibra, esta absorve maior ou menor quantidade de água do ar. Assim, o peso (massa linear) de um lote de fibras têxteis varia de acordo com as condições atmosféricas de humidade relativa.

Os grupos hidroxilo conferem uma grande acessibilidade às fibras. No entanto, a poliamida possui um número reduzido destes grupos, pelo que absorve pouca água. Em atmosfera normal, verifica-se fraca recuperação de humidade para as fibras de poliamida, como consequência do seu carácter hidrófobo. Mas, nem só a constituição química das fibras determina a sua absorção de humidade. Esta pode também ser influenciada pelas diferenças de estrutura supra-molecular, nomeadamente pelo arranjo das macromoléculas,

A absorção de humidade da poliamida depende da cristalinidade da fibra, sendo que esta diminui com a cristalinidade.

A absorção de humidade das fibras de poliamida normais preparadas a partir de aminoácidos e de diácidos e diaminas é proporcional ao conteúdo de grupos amida por 100 átomos de cadeia. [8]

Tabela 3 – Propriedades das fibras de poliamida em função do conteúdo de grupos amida por 100 átomos de cadeia.

Poliamida	Temperatura de fusão (°C)	T_g (°C)	Densidade (g/cm³)	Taxa legal de humidade (%)	Grupos amida /100 átomos de cadeia
6.6	265	57	1,157	4,2	14,3
6	228	50	1,137	4,4	14,3
11	194	46	1,037	1,3	8,3
6.10	228	50	1,103	2,0	11,1

2.3.7. Tratamento Térmico (Termofixação)

A termofixação melhora a estabilidade dimensional das fibras devido ao relaxamento das tensões impostas à fibra nos tratamentos anteriores. No caso das fibras sintéticas termoplásticas cristalinas (poliamida, poliéster), contribui para um aumento da cristalinidade estabilizando a estrutura para tratamentos posteriores. A libertação das tensões pré-existentes é precedida por um enfraquecimento das pontes de hidrogénio das zonas amorfas, mediante aplicação de agentes inchantes e/ou calor. Depois de arrefecer e/ou eliminar o agente inchante formam-se novas pontes de hidrogénio na nova forma adquirida pela fibra.

A fixação pode realizar-se com agentes inchantes a alta temperatura, com vapor saturado e com calor seco. Os agentes inchantes mais estudados têm sido os fenólicos, cuja concentração influencia o alongamento.

A humidade da fibra actua também como um agente inchante que a temperatura ambiente pode produzir uma fixação temporária. A configuração da fibra fixada temporariamente pode modificar-se com facilidade.

Na maioria dos casos, o fixado das fibras de poliamida realiza-se mediante uma acção conjunta de calor e água como agente inchante. Também se pode realizar com calor seco e com água quente. As temperaturas óptimas

para a fixação da poliamida 6 são de 105°C com água, 130°C com vapor saturado e 180-190°C com calor seco. [8]

2.3.8. Temperatura de fusão

As fibras de poliamida amolecem e fundem sem alterar a sua estrutura (fibras termoplásticas) devido às fortes forças moleculares. A composição química das fibras, especificamente as forças de interação inter-moleculares, influencia muito o seu ponto de fusão.

Tabela 4 – Temperaturas de fusão das Poliamidas 6, 6.6 e 11

Temperatura de Fusão (°C)	
Poliamida 6.6	265
Poliamida 6	215
Poliamida 11	185

A poliamidade 6.6 tem um grande número de pontes de hidrogénio que lhe confere rigidez, pelo que o seu ponto de fusão é 265°C. À medida que aumentam as forças de Van der Waals, originadas pelos grupos metilénos – (CH₂)_n- entre os grupos amida, a temperatura de fusão diminui (2). Assim, a poliamida 6 e a 11 têm temperaturas de fusão mais baixas.

De um modo geral, o ponto de fusão da poliamida 6 é suficientemente alta para as necessidades da maioria dos processos têxteis. No entanto, o elevado ponto de fusão da poliamida 6.6 pode ser vantajoso. Em processos que envolvam elevadas temperaturas, deve haver um maior cuidado com a poliamida 6, pois o seu ponto de fusão é menor que o da poliamida 6.6.

O baixo ponto de fusão da poliamida 6 resulta em menores custos de combustível, pois não é necessário uma quantidade de calor tão grande para manter o polímero fundido durante a extrusão.

Na tabela seguinte podem-se verificar, em resumo, os principais parâmetros térmicos das fibras de poliamida 6 e 6.6 [8]:

Tabela 5 – Parâmetros térmicos das poliamidas 6 e 6.6

Parâmetro	Poliamida 6.6	Poliamida 6
Temperatura de Transição vítrea	57°C	50°C
Temperatura de lavagem recomendada	80-85°C	80-85°C
Resistência ao calor seco	-	75-85°C
Temperatura de encolhimento	95°C	95°C
Temperatura máxima de fixação	225°C	190°C
Temperatura de amarelecimento	150°C	150°C
Temperatura a que passa a ser termoplástica	195°C	160°C
Temperatura de amolecimento	235 (215)°C	170°C
Temperatura de fusão cristalina	265 (253)°C	228 (215)°C
Temperatura de auto-ignifugação	530°C	530°C

2.3.9. Produtos Auxiliares

Os resultados de tingimentos na presença de solventes orgânicos tais como álcool benzílico ou butanol são melhores, já que se regista uma diminuição da Tg (temperatura de transição vítrea). A velocidade de tingimento de amostras tratadas com solventes orgânicos é também substancialmente maior, tanto com corantes ácidos como com corantes dispersos. O n-propanol é particularmente eficaz, embora quase todos os solventes orgânicos referidos actuem mais ou menos da mesma forma, diminuindo a Tg, rompendo pontes de hidrogénio e modificando a cristalinidade.

A utilização de igualizadores é muito importante no caso destas fibras, para se obter um bom tingimento, assim como de retardadores nalguns casos. [8]

2.4. Solventes Orgânicos

Um solvente pode ser descrito como um líquido que dissolve outra substância para formar uma solução. Os solventes podem dissolver sólidos, líquidos ou gases. Os solventes orgânicos têm uma gama de utilizações muito variada, como por exemplo na limpeza de gorduras, sujidades, que se conseguem remover quando o solvente é eliminado. Por exemplo, sujidade num tecido de um fato de lã, consegue-se remover quando é dissolvida em percloroetileno, muito utilizado na limpeza a seco. [9]

Existem diferentes classes de solventes:

- ? Álcoois;
- ? Hidrocarbonetos alifáticos;
- ? Hidrocarbonetos aromáticos;
- ? Hidrocarbonetos;
- ? Glicóis;
- ? Glicol Éteres;
- ? Ésteres;
- ? Éteres;
- ? Acetonas. [10]

2.5. Química de Corantes e Tingimento

2.5.1. Acrílica

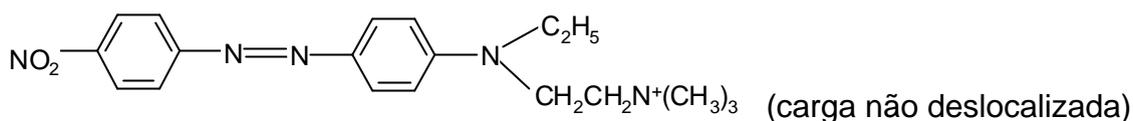
O tingimento das primeiras fibras acrílicas era quase impossível. O tingimento a alta temperatura e o emprego de agentes transportadores (carriers) e inchantes não dão resultados satisfatórios. Para tingir satisfatoriamente foi necessário modificar o polímero. Por isso, preparou-se copolímeros de acrilonitrilo com cerca de 5 a 10% de diversos monómeros, conseguindo aumentar a velocidade de difusão dos corantes. Alguns monómeros contêm grupos sulfônicos ou carboxílicos, e outros grupos com nitrogénio básico. As fibras resultantes podem ser tingidas a temperaturas superiores a 90°C sem ter de adicionar-se um transportador ao banho de tingimento.

As diferenças na composição química e na estrutura fina destas fibras traduziu-se numa variedade ampla de comportamentos tintoriais. Estas propriedades variam também com a temperatura de tratamento da fibra, tanto em meio seco como em meio húmido, durante o processo de fabricação.

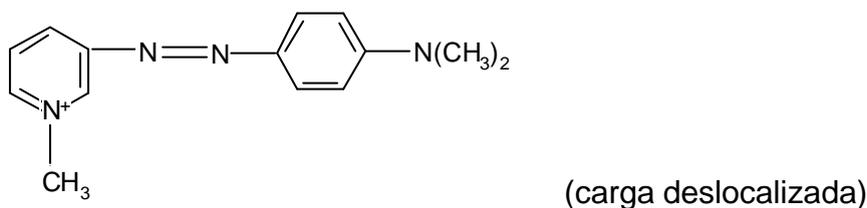
Uma fibra comercial pode ser tingida adequadamente com corantes catiónicos. O catião do corante é absorvido na superfície da fibra neutralizando o seu potencial negativo. Ao aumentar a temperatura, as moléculas de corante difundem-se no interior da fibra e reagem com os grupos ácidos do copolímero. O banho de tingimento tem um rápido esgotamento num reduzido intervalo de

temperaturas, tornando necessário o emprego de retardadores catiónicos para se conseguir tingimentos mais uniformes. [4]

Inicialmente os corantes catiónicos utilizados para as fibras acrílicas eram à base de cromogénios próprios como o triarilmetano, tendo no entanto sido progressivamente substituídos por corantes catiónicos azo. Estes corantes podem por sua vez ser divididos em dois tipos conforme a carga está ou não localizada.



C.I. Basic Red 24



C.I. Basic Violet 18

Depois dos catiónicos, são também importantes os corantes dispersos. A pressão normal, só se conseguem cores claras e médias. As cores escuras são conseguidas tingindo a baixas pressões a temperaturas até 105°C. [11]

2.5.2. Poliéster

Inicialmente o tingimento do poliéster apresentou grandes dificuldades atribuídas à baixa hidrofiliidade, ao carácter ácido muito fraco dos grupos carboxílicos terminais, não facilitando o tingimento com corantes catiónicos, e à alta compacticidade que apresentam as regiões amorfas ou desordenadas em que devem penetrar os corantes. Deste modo devem ser usados corantes insolúveis em água, como os dispersos, os azo e alguns vat. O poliéster é mais difícil de tingir do que a poliamida.

Os corantes dispersos tingem o poliéster por dissolução das partículas de corante no substrato fibroso. Quando o corante é aplicado através dum meio

aquoso é a pequena quantidade de corante em solução que é absorvida pela fibra. Esta absorção é seguida pela dissolução de mais corante e assim sucessivamente.

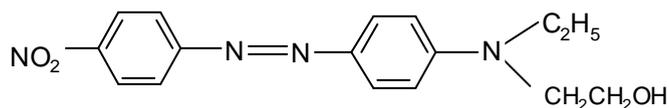
Os corantes dispersos podem também ser transferidos para a fibra no estado gasoso. Sublimam quando aquecidos e o vapor do corante é absorvido pelas fibras hidrófobas.

As fibras de poliéster têm uma grande afinidade para os corantes dispersos, mas a velocidade de difusão deste corantes na fibra é relativamente baixa. Deste modo, para conseguir tingimentos de cor média ou intensa, foi necessário desenvolver processos de tingimento especiais. A velocidade pode ser aumentada com a adição de agentes aceleradores ou carriers, ou tingindo a pressões baixas e temperatura de 130°C. O método de tingimento a alta temperatura é o mais aconselhável, evitando o efeito adverso dos carriers.

Os corantes dispersos utilizados no tingimento do poliéster devem satisfazer elevadas exigências quanto a solidez, sobretudo à luz e à lavagem. Quando se trata de tecidos fabricados num processo contínuo deve-se ter especial solidez à sublimação e plissado.

Os corantes dispersos são moléculas relativamente pequenas, muito pouco solúveis em água, aplicadas às fibras sintéticas e a algumas celulósicas regeneradas. Embora seja possível aplicar em outras fibras, esta classe de corantes é quase só aplicada ao poliéster, por ser nesta fibra que atinge maior solidez. [7]

Podem ser corantes dispersos azo ou à base de antraquinona (para gamas de cores difíceis de conseguir com os azo como os azuis e violetas). No caso dos corantes azo, um grupo hidroxilo no fim da cadeia confere o mínimo de solubilidade necessária ao tingimento, enquanto que o comprimento das cadeias de metileno tem influência na solidez à lavagem [11]:



C.I. Disperse Red 1

2.5.3. Poliamida

A fibra de poliamida possui um reduzido número de grupos fortemente hidrofílicos (fibras hidrofóbicas), pelo que absorve pouca água. Deste modo, o tingimento nestas fibras é mais difícil.

A poliamida 6 tem maior afinidade que a 6.6 para certos corantes, garantindo uma versatilidade no tingimento. São produzidos tingimentos mais brilhantes e profundos. No entanto, a rapidez “colourfastness” é geralmente melhor na poliamida 6.6, pois o corante liga-se melhor à fibra. A poliamida 11 absorve menos o corante, e causa algumas dificuldades no tingimento.

No tingimento da poliamida com corantes ácidos (ou aniónicos) o pH do banho de tingimento desempenha um papel fundamental. À medida que o pH desce abaixo de 9,0 aumenta muito a facilidade com que os átomos de nitrogénio da poliamida podem fixar iões de hidrogénio (H^+) e corantes.

A pH inferior a 6,5 a fibra torna-se fortemente catiónica e absorve o anião corante com muito maior rapidez.

Muitos corantes não permitem obter tingimentos em cores intensas, a não ser que se tinja abaixo pH (<2,0), já que os grupos amino disponíveis não permitem fixar mais corante. No caso dos corantes ácidos de boa igualização, a absorção sobre a poliamida a pH 3,0-7,0 limita-se aos grupos amino terminais com carga. Depois de uma absorção superficial, o corante difunde-se lentamente no interior da fibra, formando ligações iónicas com os grupos amino terminais. A estas ligações juntam-se as não polares (forças de Van der Waals). Os corantes batanáveis são absorvidos segundo dois mecanismos; por grupos amino terminais e mediante pontes de hidrogénio com os grupos amida.

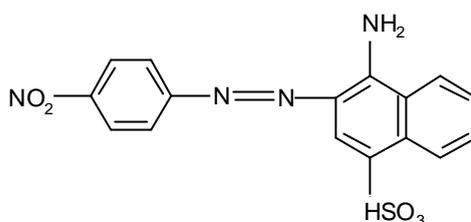
[8]

Os corantes ácidos contêm grupos sulfónicos $-SO_3H$ que lhes conferem solubilidade e afinidade para a poliamida. Os grupos sulfónicos carregados negativamente vão formar ligações iónicas com grupos amino que em meio ácido adquirem carga positiva : Poliamida- NH_3^+ $^-O_3S-D$

Os corantes de dimensões moleculares mais pequenas, como os monoazo e os de antraquinona migram mais facilmente de umas zonas para outras, permitindo um tingimento mais uniforme. Com os corantes diazo e

triazó é mais difícil tingir a poliamida embora se obtenha uma maior solidez à lavagem.

Os corantes de monoazo são classificados como de boa igualização. Como exemplo típico deste tipo de corantes pode-se apresentar o Acid Red 74 com o grupo solubilizante $-\text{SO}_3\text{H}$ o que é característica comum dos corantes aniônicos [11]:



C.I. Acid Red 74

Corantes ácidos do Grupo A: Corantes com boa afinidade em meio levemente ácido ($\text{pH}=4,5-5,5$). Apresentam boas propriedades de migração e igualização.

Corantes ácidos do Grupo B: Corantes ácidos de boa afinidade em meio neutro ($\text{pH}=6-7$). A velocidade de tingimento é maior do que no grupo A e a sua capacidade de migração é mais baixa pelo que é aconselhável a utilização agentes auxiliares (retardadores) para retardar a velocidade de tingimento.

Corantes dispersos: Os corantes dispersos também podem ser usados para o tingimento das poliamidas, embora seja essencialmente para a fibra de poliéster.

Por outro lado, os grupos hidroxilo podem facilitar o tingimento, utilizando corantes que têm afinidade para com estes grupos, formando-se ligações de hidrogénio, ou covalentes como no caso de corantes reactivos.

2.6. Enzimas

As enzimas são proteínas constituídas por aminoácidos ligados entre si por ligações peptídicas. Estão presentes em todos os sistemas vivos e, quando são degradadas, podem ser rapidamente absorvidas na natureza. São, por isso, parte integrante do meio ambiente.

As enzimas são catalisadores específicos: cada enzima catalisa um só tipo de reacção e quase sempre actuam sobre um único substrato.

O substrato une-se a uma região concreta da enzima chamada centro activo. O centro activo é composto por uma região de união, formada pelos aminoácidos que estão em contacto directo com o substrato e uma região catalítica, formada pelos aminoácidos directamente envolvidos no mecanismo de reacção.

A actividade e estabilidade da enzima podem variar com:

- O pH: as enzimas possuem grupos químicos ionizáveis – carboxilos: COOH, amina: NH₂, tiol: SH, etc, nas cadeias laterais dos aminoácidos. A um determinado pH, estes grupos podem ter carga eléctrica positiva, negativa ou neutra. Como a conformação das proteínas depende em parte das suas cargas eléctricas, há um pH no qual a conformação será mais adequada para a actividade catalítica, que é o chamado pH óptimo.

- A temperatura: em geral, os aumentos de temperatura aceleram as reacções químicas. As reacções catalisadas por enzimas seguem esta regra. A temperatura à qual a actividade catalítica é máxima é chamada temperatura óptima e acima desta temperatura verifica-se perda de actividade catalítica e diminuição da estabilidade enzimática.

- Presença de cofactores: por vezes as enzimas requerem, para a sua função, a presença de substâncias não proteicas que colaboram na catálise: os cofactores. Estes podem ser iões inorgânicos, como Fe²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, ou moléculas orgânicas designadas por coenzimas.

A maior parte das enzimas usadas na indústria são originárias de microorganismos existentes no solo, como os fungos ou as bactérias. Após a identificação do microorganismo, que produz a enzima desejada, este é isolado e dentro do possível modificado para altas produções. A modificação para altas produções de enzimas envolve diferentes áreas, entre elas a engenharia genética. O microorganismo cresce em tanques de fermentação, onde se vai produzir a enzima desejada. Estas técnicas de fermentação de microorganismos tornam a produção de enzimas bastante económica e em quantidades virtualmente ilimitadas.

À medida que as enzimas foram sendo isoladas e caracterizadas, foram-lhes atribuídos nomes que reflectem alguma propriedade marcante ou o tipo de reacção catalisada, tendo algumas sido denominadas em honra dos seus descobridores. A divisão por classes foi feita com base no tipo de reacção

catalisada, uma vez que é esta propriedade específica que permite fazer a distinção entre enzimas.

Existem seis classes de enzimas que são:

- ? Oxi-redutases;
- ? Transferases;
- ? Hidrolases;
- ? Liases;
- ? Isomerases;
- ? Ligases.

As hidrolases possuem o papel mais importante nos processos enzimáticos industriais, dado que aproximadamente 80% das enzimas usadas industrialmente pertencem a esta classe.

As hidrolases catalisam a clivagem hidrolítica de vários tipos de ligações entre elas das ligações C-O, das C-N e das C-C.

Nesta classe inclui-se um vasto número de enzimas, que têm como função principal o desdobramento de compostos por reacção com a água (hidrólise). Estas reacções são praticamente irreversíveis.

Como exemplo de enzimas desta classe podem citar-se as lipases, as peptidases, as esterases e as fosfatases que hidrolisam, respectivamente: lípidos, péptidos, ésteres e vários tipos de ligações de grupos fosfato a compostos orgânicos. [12]

Como as fibras sintéticas têm geralmente características hidrofóbicas, o que provoca electricidade estática, e o conseqüente problema da formação de “pilling”, assim como dificuldade de tingimento, têm-se tentado vários métodos para resolver estes problemas. A modificação enzimática tem sido um dos métodos estudados, havendo bons resultados de aumento da hidrofilidade do poliéster utilizando lipase. Também se conseguiu reduzir a tendência de formação de “pilling” nesta fibra com esterase. Existem ainda referências de melhoramento da hidrofilidade, acessibilidade de corantes e redução de “pilling” com tratamentos enzimáticos. [13]

O aumento da hidrofilidade do poliéster após modificação enzimática foi confirmado num estudo efectuado onde se utilizaram seis hidrolases (lipases), registou-se o aumento das propriedades de absorção de água e hidrofilidade

com cinco das seis lipases utilizadas, sendo os resultados obtidos melhores do que quando se efectua uma hidrólise alcalina nas condições óptimas (3N de NaOH a 55°C durante 2 horas). [14]

No que se refere ao poliacrilonitrilo, também se conseguiu um aumento de hidrofiliidade, após a modificação enzimática da superfície com nitril hidratase [15]. Neste estudo, foi referido que após o tratamento enzimático se formaram grupos amida que aumentaram a capacidade de reacção com corantes ácidos.

O efeito de poliois e solventes orgânicos na estabilidade de enzimas tem sido alvo de estudo. Num estudo efectuado com lipase, todos os polióis utilizados aumentaram a sua estabilidade térmica [16]. Verificou-se nesse estudo que a estabilidade aumenta com a concentração e o número de carbonos do poliol. No que se refere aos solventes orgânicos, a estabilidade aumentou apenas com alguns dos solventes testados.

2.6.1. Nitrilase

Os Nitrilos produzidos e utilizados pelas indústrias químicas são geralmente muito tóxicos e não biodegradáveis. No entanto existem microorganismos capazes de utilizar os nitrilos como fontes de carbono ou nitrogénio.

A enzima Nitrilase (EC 3.5.5.1), pertencente à classe das Hidrolases, converte os grupos nitrilo (CN) nos seus grupos carboxílicos (COOH) correspondentes.

Esta enzima foi obtida comercialmente da ZYLEPSIS. A Nitrilase tem actividade declarada de 1 U/mg de enzima, em que uma unidade é definida como a quantidade necessária para converter 1^o mole de benzonitrilo em ácido benzóico em um minuto.

O esquema hidrolítico de actuação desta enzima é o seguinte:

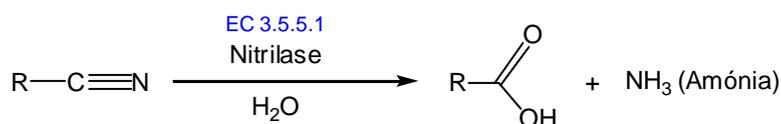


Fig. 11 – Esquema hidrolítico da acção da Nitrilase no Poliacrilonitrilo

2.6.2. Lipase

As lipases pertencem à classe das hidrolases. Nesta classe inclui-se um vasto número de enzimas que têm como função principal o desdobramento de compostos com ligações éster por reacção com água.

A enzima usada no tratamento do poliéster foi uma enzima de origem microbiana (*Candida rugosa* triacilglicerol lipase) (EC 3.1.1.3), adquirida comercialmente à SIGMA, com actividade média declarada de 724 U/mg enzima (em que uma unidade hidroliza 1^o mole de ácido de um triglicérido numa hora a pH = 7,2 e a uma temperatura de 37°C).

Esta lipase foi utilizada com a finalidade de quebrar as ligações éster, na estrutura do poliéster.

O esquema hidrolítico da acção desta enzima é o seguinte:

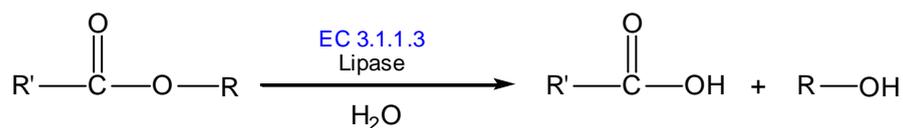


Fig. 9 – Esquema hidrolítico da acção da lipase no poliéster

2.6.3. Protease

A enzima utilizada, Alcalase 3.0 T, é uma Protease que também pertence à classe das hidrolases (EC 3.4.21.62) (14). A Alcalase utilizada no tratamento da poliamida foi fornecida pela NOVOZYMES.

A actividade declarada desta enzima é de 1,11 U/mg de enzima, em que uma unidade é definida como a quantidade de enzima que hidrolisa caseína, para produzir cor equivalente a 1^o mole de tirosina por minuto, a pH 7,5 e 37°C.

Esta enzima foi usada no tratamento da poliamida, com a finalidade de quebrar as ligações peptídicas, transformando os grupos amida em grupos carboxílicos.

O esquema hidrolítico da actuação desta enzima é o seguinte:

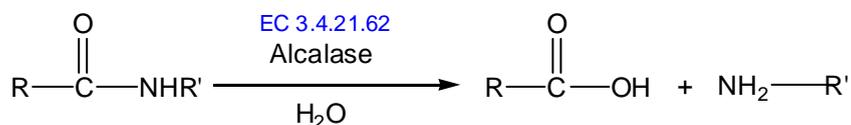


Fig. 10 – Esquema hidrolítico da acção da Protease na Poliamida

2.6.4. Aplicações industriais

As enzimas que têm maior aplicação industrial são as proteases, essencialmente utilizadas no fabrico de detergentes; as amilases, que são usadas na hidrólise do amido em açúcares simples; as reninas, destinadas ao fabrico de queijos; as isomerases, muito utilizadas na produção de açúcar invertido e as lipases, usadas para hidrolisar ácidos e ésteres gordos.

Uma das razões para a baixa utilização de enzimas, em processos industriais, prende-se com o elevado custo de um grande número de enzimas, sendo também apontada a delicadeza do seu manuseamento.

Há, contudo, uma necessidade crescente de produzir moléculas orgânicas ou biológicas cada vez mais complexas, o que deixa antever a vantagem de se vir a usar cada vez mais enzimas a nível industrial. Estas vantagens residem nas seguintes propriedades e características das enzimas:

- ? capacidade de catalisar a síntese, degradação e modificação de compostos químicos em condições moderadas;
- ? estereoespecificidade;
- ? facilitar reacções complexas sequenciais;
- ? utilizar substratos relativamente baratos;
- ? formação de produtos residuais não tóxicos;
- ? existência de um elevado número de enzimas na natureza.

Os tratamentos enzimáticos são assim uma maneira ecológica de substituir os tratamentos tradicionais poluentes. Estes processos são baseados em reacções específicas, sem reacções secundárias degradativas, dando origem a artigos têxteis de alta qualidade. Por outro lado, como as reacções enzimáticas se processam a temperaturas moderadas, têm menos gastos energéticos que os processos tradicionais. Por esta razão, as enzimas desempenham um papel importante na indústria, como substituintes de produtos químicos que têm um impacto negativo sobre o meio ambiente. [12]

CAP. II – Materiais e Métodos Utilizados

3. Materiais e Métodos

3.1. Tecidos Utilizados

As principais características dos tecidos utilizados são:

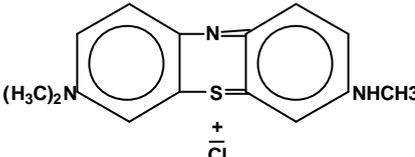
Tabela 6 – Características dos tecidos

Poliéster					
Composição	Debuxo	Fios/cm	Passagens/cm	Peso (g/m ²)	Massa Linear Fios
100% poliéster	Tafetá	18	18	107	29 Tex
Poliamida					
Composição	Debuxo	Fios/cm	Passagens/cm	Peso (g/m ²)	Massa Linear Fios
100% poliamida	Tafetá	26	26	128	25 Tex
Acrílica					
Composição	Debuxo	Fios/cm	Passagens/cm	Peso (g/m ²)	Massa Linear Fios
100% acrílica	Tafetá	36	36	82	12 Tex

3.2. Produtos Utilizados

3.2.1. Corantes

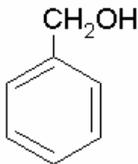
Tabela 7 – Características dos corantes utilizados

Disperso	Ácido (aniônico)	Básico (catiônico)
C.I. Disperse Blue 56	C.I. Acid Blue 264	 <p>Azul de Metileno (CARLOERBA) C.I. Methylene Blue 52015</p>

3.2.2. Solventes Orgânicos e Estabilizadores

Os solventes orgânicos e os estabilizadores para as enzimas utilizados (poliois) foram os seguintes:

Tabela 8 – Características dos solventes orgânicos e estabilizadores utilizados

DMA	DMF	Álcool Benzílico
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} - \text{C} - \text{N} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	
Mr=87,12 g/mol	Mr=73,10 g/mol	Mr=108,14 g/mol
Xilitol	Sorbitol	PEG (Polietilenoglicol)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\text{H} \left(\text{OCH}_2 \text{CH}_2 \right)_n \text{OH}$
Mr=182,17 g/mol	Mr=152,15 g/mol	Mm=10.000,00

3.3. Equipamento Utilizado

3.3.1. Máquina AHIBA

A máquina de tratamento a molhado, AHIBA, permite fazer uma projecção à escala laboratorial dos tratamentos têxteis a molhado, como acabamentos, tratamentos prévios, tingimentos, etc.

3.3.2. FT-IR (Espectrofotómetro de infra-vermelho)

O FT-IR (Espectrofotómetro de infra-vermelho com transformadas de Fourier), foi utilizado para detectar alguma eventual alteração dos grupos químicos terminais superficiais das fibras ocorrida por acção dos solventes orgânicos. É possível detectar essa alteração por comparação dos espectros sabendo as bandas de comprimento de onda características dos grupos.

As características do aparelho são:

Tabela 9 – Características do Espectrofotômetro de infra-vermelho (FT-IR)

Marca	Modelo	Características Técnicas
Michelson	Bomem M Series	Resolução – 4 cm ⁻¹

A tabela seguinte refere-se a regiões de absorção de algumas ligações [17]:

Tabela 10 – Tipos de ligações e a região de absorção

Tipo de Ligação	Região de absorção (cm ⁻¹)
C-C, C-O, C-N	800-1300
C=C, C=O, C=N, N=O	1500-1900
C?C, C?N	2000-2300
C-H, O-H, N-H	2700-3800

3.3.3. Espectrofotômetro de Reflexão

Este aparelho foi utilizado para a medição do valor de K/S das amostras de tecido após o tingimento. As características do espectrofotômetro são:

Tabela 11 – Características do Espectrofotômetro de Reflexão

Marca	Modelo	Características Técnicas
Datacolor	Spectraflash 600 plus	<ul style="list-style-type: none"> ✎ gama de comprimentos de onda: de 360 a 700 nm; ✎ intervalo de medição de 10 nm; ✎ fonte de luz - flash de xénon filtrada para o iluminante D65; ✎ reprodutibilidade: ?E < 0,25 (média), ?E <0,4 (máximo); ✎ repetibilidade: 0,01 ?E.

3.3.4. Outros Aparelhos Utilizados

Foram também utilizados aparelhos como o medidor de pH, para controlo dos banhos de tratamento e preparação das soluções tampão, a estufa para condicionamento de amostras, uma balança de precisão para pesagens, etc.

3.4. Métodos utilizados

3.4.1. Tingimento de Fibras Sintéticas

As condições de tingimento, para as três fibras, foram:

Tabela 12 – Condições de tingimento para detecção de variações nos valores de K/S

Condições do Tingimento				
Temperaturas	Início - Gradiente	Tempo Tingimento	Agitação	R:B
60, 70, 80 e 90°C	4°C/min (15 min)	60 min	30 rpm	1:50

Utilizaram-se soluções tampão, de modo a seguir as condições a utilizar no tratamento enzimático de cada fibra.

Tabela 13 – Soluções Tampão utilizadas

Solução Tampão		
Fibra	Tampão	pH
Poliéster	Fosfato	8.0
Poliamida	Acetato	7.5
Acrílica	Fosfato	7.5

Para cada fibra utilizou-se o corante com mais afinidade, tendo-se utilizado as seguintes concentrações:

Tabela 14 – Concentrações de corante utilizadas

Corantes		
Fibra	Corante	Concentração (g/l)
Poliéster	Azul Disperso 200%	0,5
Poliamida	Azul Ácido	1,0
Acrílica	Azul Catiónico	1,0

Os solventes foram utilizados para cada fibra em diferentes concentrações:

Tabela 15 – Concentrações de solventes orgânicos utilizadas

Solventes Orgânicos		
Fibras	Solvente	Concentrações (% v/v)
Poliéster	Dimetilformamida (DMF)	4%; 10%; 15%
	Dimetilacetamida (DMA)	
Acrílica	Dimetilformamida (DMF)	5%;15%; 30%
	Dimetilacetamida (DMA)	
Poliamida	Álcool Benzílico (AB)	4%; 10%; 15%
	Dimetilformamida (DMF)	

Para as fibras de poliéster e acrílica estudou-se o efeito da presença de alguns estabilizadores necessários no caso do tratamento enzimático, de modo a verificar se também têm influência na fibra quando utilizados na presença de solvente orgânico.

Tabela 16 – Concentrações de estabilizadores (poliois) utilizadas

Estabilizadores (poliois)			
Fibra	Conc. Xilitol (M)	Conc. Sorbitol (M)	Conc. Polietilenoglicol (M)
Poliéster e Acrílica	1.0	1.0	0.5

3.4.2. Determinação do K/S

Após a determinação do comprimento de onda máximo, determinaram-se os valores de K/S para cada amostra. Com estes valores pode-se verificar se houve aumento ou diminuição da intensidade da cor, sabendo se a presença de solvente orgânico alterou a acessibilidade do corante as fibras.

As leituras foram realizadas a vários comprimentos de onda (600 a 660nm) e depois seleccionou-se o comprimento de onda máximo, que variou, conforme a fibra em questão e o corante, entre 620 e 650 nm. O espectrofotómetro que se utilizou permite obter os valores de K/S directamente, no entanto o aparelho mede a reflectância (R) da amostra a todos os comprimentos de onda da zona do visível. A reflectância pode ser relacionada com a concentração utilizando a fórmula de Kubelka-Munck:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{eq. 2})$$

Em que R é a reflectância, K é o coeficiente de absorção do meio, S é o coeficiente de difusão do meio.

$$K/S = \lambda^2 C \quad (\text{eq. 3})$$

Em que C é a concentração de corante na fibra e λ é uma constante.

3.4.3. Determinação da Alteração de Hidrofilidade

Para detectar alterações na hidrofilidade das amostras após o tingimento na presença de solventes orgânicos e estabilizadores de enzimas, mediu-se o tempo de absorção da gota de água, sendo que o método foi efectuado de acordo com a norma AATCC-70-2000. O método descrito nesta norma é muito simples, e permite comparar a hidrofilidade entre amostras com e sem presença de solventes orgânicos no tingimento. Uma gota de água destilada é deixada cair sobre a superfície da amostra de tecido, utilizando uma bureta, de uma altura fixa (1cm), e mede-se o tempo necessário para a gota ser absorvida pelo tecido. O provete deve estar sob tensão constante no suporte (goblé) e o cronómetro deve começar a contar o tempo após a queda da gota de água.

3.4.4. Determinação da Alteração da força de rotura por tracção

Os solventes orgânicos podem nalguns casos e para algumas temperaturas e concentrações, provocar alterações na estrutura das fibras sintéticas que pode por sua vez originar uma forte perda de resistência.

Os ensaios de Determinação da Força de Rotura por Tracção e do Alongamento na Rotura foram efectuados no dinamómetro “Hounsfield S-Series Testing”, segundo a norma NP 181 (1989).

3.4.5. Determinação dos grupos terminais -OH no poliéster por titulação

Num balão com uma coluna de condensação foram dissolvidos 0,6 g de tecido de poliéster em 10 ml de nitrobenzeno com 0,09 g de ácido sulfobenzóico anidrido mantendo a temperatura de 170°C até completa dissolução.

Depois da temperatura da solução baixar até aos 100°C, adicionaram-se 800 µl de uma solução de piridina/água (1/1), mantendo a solução em agitação constante.

Adicionaram-se 50 ml de uma solução acetona/água (9/1) com a finalidade de fazer precipitar o poliéster esterificado, sendo depois a solução mantida em gelo durante 15 minutos.

O poliéster esterificado foi depois separado da solução por filtração em vácuo, sendo o resíduo lavado com outros 50 ml de solução acetona/água (e que é adicionada à solução filtrada).

A solução resultante foi depois titulada, usando azul de bromotimol como indicador, com uma solução de NaOH 0,1M.

Uma mistura de 10 ml de nitrobenzeno com 0,09 g de ácido sulfobenzóico anidrido serviu como controlo. A diferença entre o volume necessário para titular o controlo e a amostra dá-nos a quantidade de ácido sulfobenzóico anidrido necessária para os grupos OH terminais do poliéster. Considera-se que titulando com NaOH, são necessárias 2 moléculas de NaOH para uma molécula de Ácido Sulfobenzóico Anidrido.

A concentração de grupos OH (mM) na solução titulada é depois calculada da seguinte forma:

$$C(M) = \frac{2 \cdot 0,1M \cdot (V_{\text{controlo}} - V_{\text{Titulante}})}{V_{\text{Titulado}}} \cdot D \quad (\text{eq. 4})$$

em que,

$V_{\text{titulado}} = 10\text{ml}$

D (diluição) = 100 X

3.4.6. Análise de Grupos Terminais da Poliamida e do Poliéster por Determinação da Massa Molecular

Dissolveram-se 0,5 g de poliamida 6.6 ou Poliéster em 25 ml de álcool benzílico, aquecendo-se à temperatura de 175°C até o tecido se dissolver completamente.

Depois da dissolução completa do material, completou-se o volume até 50 ml com álcool benzílico.

A solução titulante foi preparada com 90% de álcool benzílico, 10% de metanol (álcool metílico) e KOH para uma concentração final de 0,01M.

A titulação efectuou-se com 10 ml da solução polimérica num copo de 50 ml, adicionando 2 gotas de fenolftaleína como indicador. A solução polimérica foi titulada em duplicado com a solução de KOH, calculando-se depois o volume médio.

Com o volume médio da solução titulante, a massa molecular do polímero foi calculada da seguinte forma:

$$M \text{ (mol/g)} = \frac{M \cdot V_{\text{Titulante}}}{V_{\text{Titulado}}} \quad (\text{eq. 5})$$

M Solução Titulante (KOH) = 0,01M

V Solução Titulada = 10 ml [18]

3.4.7. Grau de sinergismo

Pode-se verificar o grau de sinergismo entre a acção do solvente e a acção do estabilizador, para os valores de K/S obtidos, e assim relacionar a acção de cada um separadamente com a acção conjunta dos mesmos.

Calcula-se o grau de sinergismo para os valores de K/S da seguinte forma:

Tabela 17 – Demonstração do cálculo do grau de sinergismo

Conc. Solvente (% v/v)	Sem estabilizador	Estabilizador (Conc. M)
0	$A_{K/S}$	$C_{K/S}$
15	$B_{K/S}$	$D_{K/S}$

$$G_s = \frac{D_{K/S} - A_{K/S}}{(B_{K/S} - A_{K/S}) + (C_{K/S} - A_{K/S})} \text{ em que, (eq. 6)}$$

G_s é o grau de sinergismo

$D_{K/S} - A_{K/S}$ é a diferença de K/S quando se utiliza o solvente em conjunto com o estabilizador;

$B_{K/S} - A_{K/S}$ é a diferença de K/S quando se utiliza apenas o solvente;

$C_{K/S} - A_{K/S}$ é a diferença de K/S quando se utiliza apenas o estabilizador.

3.4.8. Tratamento Enzimático

Em paralelo com o estudo do efeito dos solventes orgânicos nas propriedades das fibras sintéticas, foi efectuado um estudo de estabilidade e actividade enzimática na presença dos mesmos solventes, de modo a cruzar ambos os resultados e efectuar um tratamento enzimático nas melhores condições em cada uma das fibras. Para cada fibra foi escolhido o solvente que apresentou melhores resultados na actividade da enzima a utilizar para a respectiva fibra. Após o tratamento enzimático efectuaram-se tingimentos com corantes reactivos para determinar se ocorreu hidrólise de grupos terminais.

As condições escolhidas para os tratamentos enzimáticos foram:

Tabela 18 – Condições utilizadas nos tratamentos enzimáticos.

Processo	Condições
Lavagem prévia	Lavagem dos tecidos em água com 1 g/l de Calgon T a 50°C, durante 1h, enxaguamento em água destilada e secagem na estufa a 50°C durante 24h
Tratamento Enzimático	Efectuada a 30°C no Rotawash a 20 rpm. Utilizaram-se três soluções diferentes: 1 - Tecido incubado na solução tampão; 2 - Tecido incubado na solução tampão com enzima; 3 - Tecido incubado na solução tampão com enzima e outros aditivos (solventes e estabilizadores).
Lavagens posteriores	Efectuaram-se as seguintes lavagens: 1 - Lavagem com 2% (p/v) de Na ₂ CO ₃ durante 1h; 2 - Lavagem em água destilada a 50°C durante 1h; 3 - Lavagem com água destilada durante 3h a 50°C; Efectuou-se uma secagem na estufa a 50°C durante 24h.

Para cada fibra foram utilizados os solventes escolhidos e a respectiva enzima e estabilizador. As condições do tratamento efectuado em pormenor para cada fibra foram as seguintes:

Tabela 19 – Tratamento enzimático em presença de solventes orgânicos para as três fibras

Poliamida	
Enzima	Protease <i>Bacillus globogii</i> (10 mg/ml)
Temperatura	30°C
pH	7,8 (Tampão Fosfato)
Tempo de Incubação	144 h (6 dias)
Solvente	DMF (4% v/v)
Estabilizador	Glicerol (1M)
Poliéster	
Enzima	Lipase <i>Candida Rugosa</i> (5 mg/ml)
Temperatura	30°C
pH	8,0 (Tampão Fosfato)
Tempo de Incubação	139 h (~6 dias)
Solvente	DMA (4% v/v)
Estabilizador	Sorbitol 1M
Poliacrilonitrilo	
Enzima	Nitrilase (1,0 mg/ml)
Temperatura	30°C
pH	7.8 (Tampão Fosfato)
Tempo de Incubação	116 h (~5 dias)
Solvente	DMA (4% v/v)
Estabilizador	Sorbitol (1M)

Após o tratamento enzimático as fibras foram tingidas e foi determinada a variação do K/S utilizando o espectrofotômetro.

Tabela 20 – Condições de tingimento e corantes utilizados

Poliamida	
Corante	Reactive Latansol
Gradiente	4°C/min
Agitação	30 r.p.m.
Tempo	75 min
Wof	1%
R:B	1:100
Temperaturas	40, 50, 60 e 70°C
Poliéster	
Corante	Reactive Black 5
Gradiente	4°C/min
Agitação	30 r.p.m.
Tempo	75 min
Wof	1%
R:B	1:100
Temperaturas	80, 90 e 100°C
Poliacrilonitrilo	
Corante	Básico – Azul de Metileno
Gradiente	4°C/min
Agitação	30 rpm
Tempo	75 min
Wof	1%
R:B	1:100
Temperaturas	70, 80, 90 e 110°C

CAP. III – Resultados

4. Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1. Acrílica

4.1.1. Tingimento (Variação do K/S)

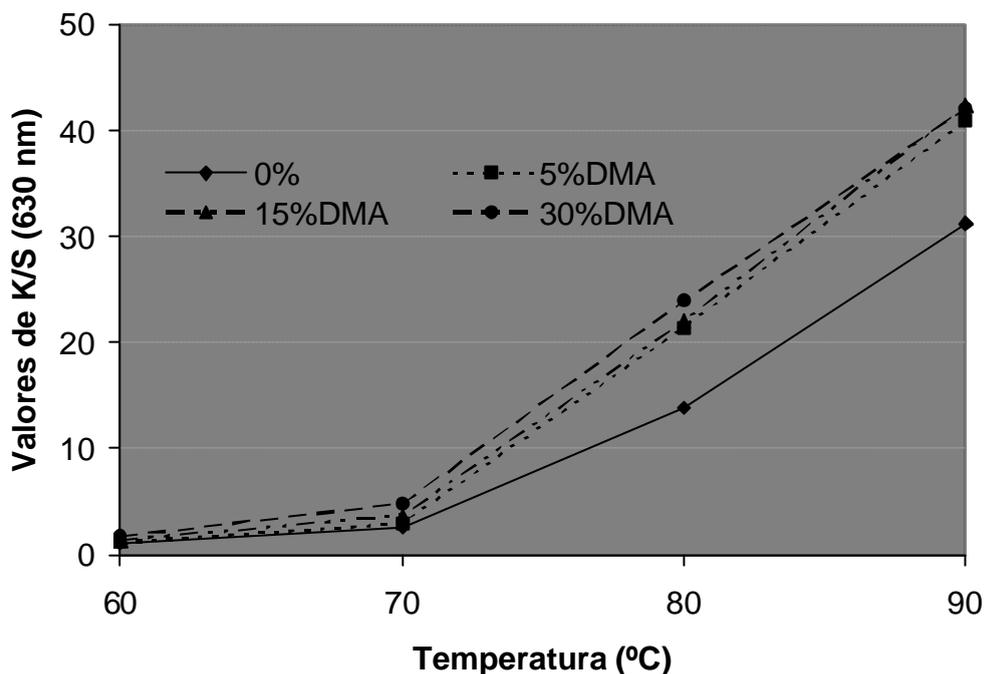


Gráfico 21 – Valores de K/S para o poliácrlonitrilo tingido com corante catiónico e DMA (5%, 15% e 30% v/v).

Com a presença de DMA no tingimento, o valor de K/S aumenta a partir da temperatura de 70°C. O resultado é tanto melhor quanto maior a concentração de DMA (30%) embora os resultados sejam bastante aproximados para as três concentrações utilizadas.

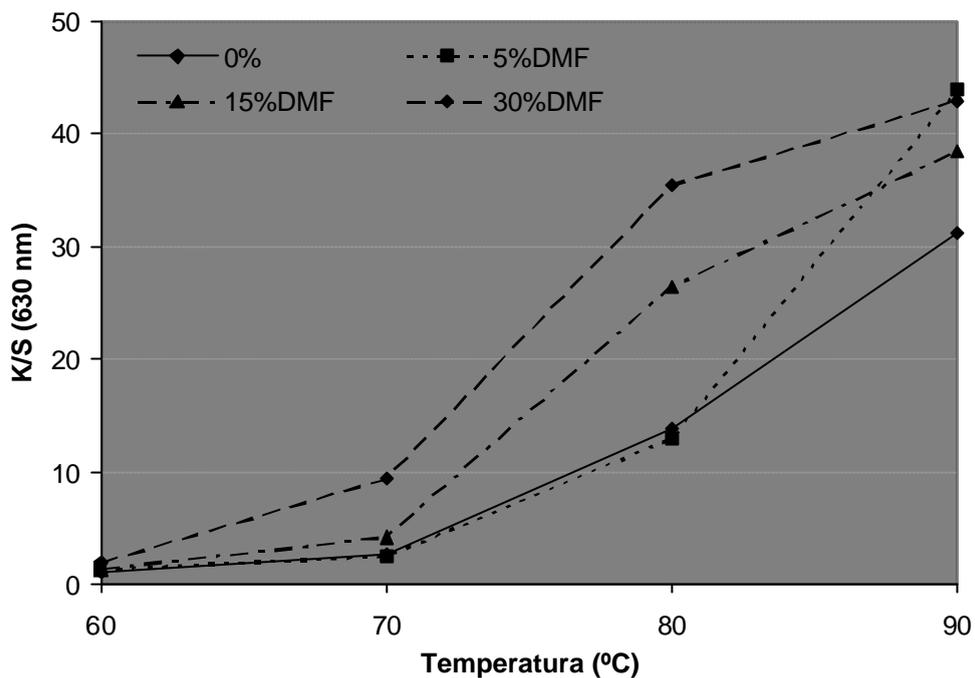


Gráfico 22 – Valores de K/S do poliacrilonitrilo tingido com corante catiónico e DMF (5%, 15% e 30% v/v).

Com a presença de DMF no tingimento, o valor de K/S aumenta apenas no caso das concentrações mais elevadas, até se atingir a temperatura de transição vítrea (90°C). Nesta temperatura a diferença em relação ao controlo é muito reduzida.

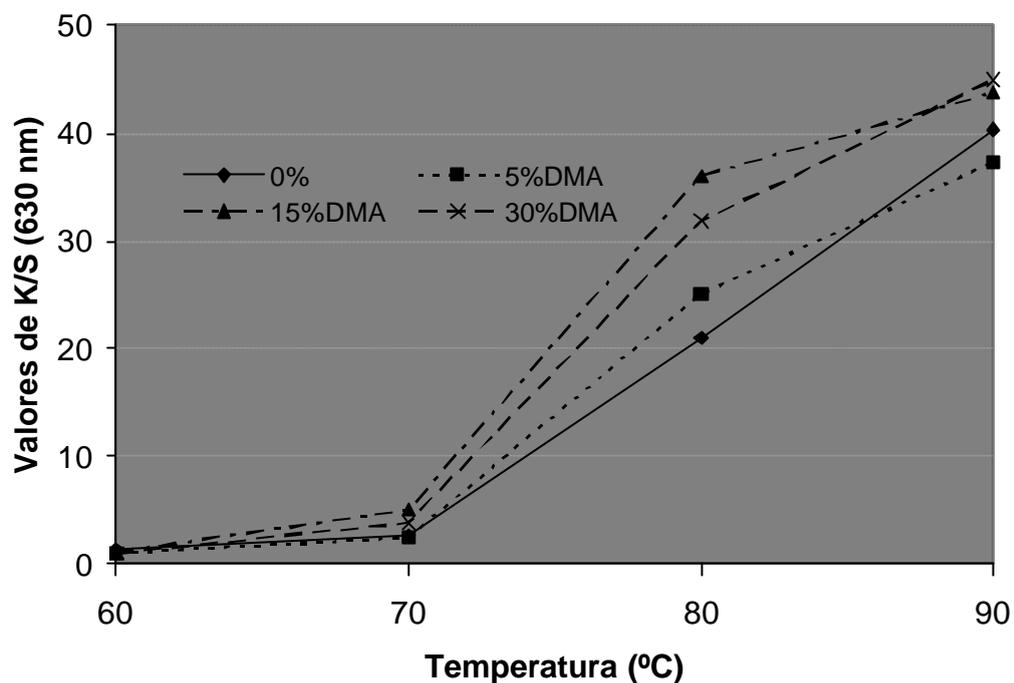


Gráfico 23 – Valores de K/S do poliacrilonitrilo tingido com corante catiónico, dimetilacetamida (5%, 15% e 30% v/v) e xilitol (1M).

Quando o tingimento é feito na presença de DMA e xilitol 1M o aumento do K/S é mais acentuado do que no gráfico 21, o que indica uma acção do estabilizador (xilitol). Quando se atinge a temperatura de transição vítrea (90°C) a diferença de K/S em relação ao controlo diminui como seria de esperar.

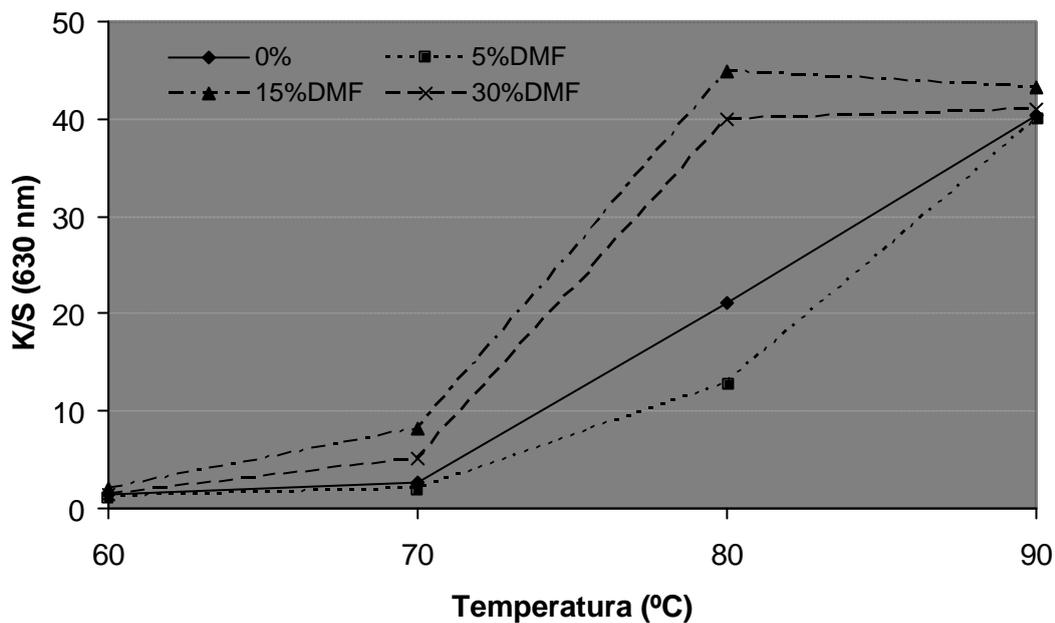


Gráfico 24 – Valores de K/S do poliacrilonitrilo tingido com corante catiónico, DMF (5%, 15% e 30% v/v) e Xilitol (1M).

Com DMF e xilitol 1M no tingimento, o valor de K/S aumenta apenas para as concentrações mais elevadas (15 e 30%), até um ponto de inflexão, quando se atinge a temperatura de 80°C. No caso da concentração mais baixa (5%), os valores de K/S são menores, excepto para a temperatura mais elevada (90°C).

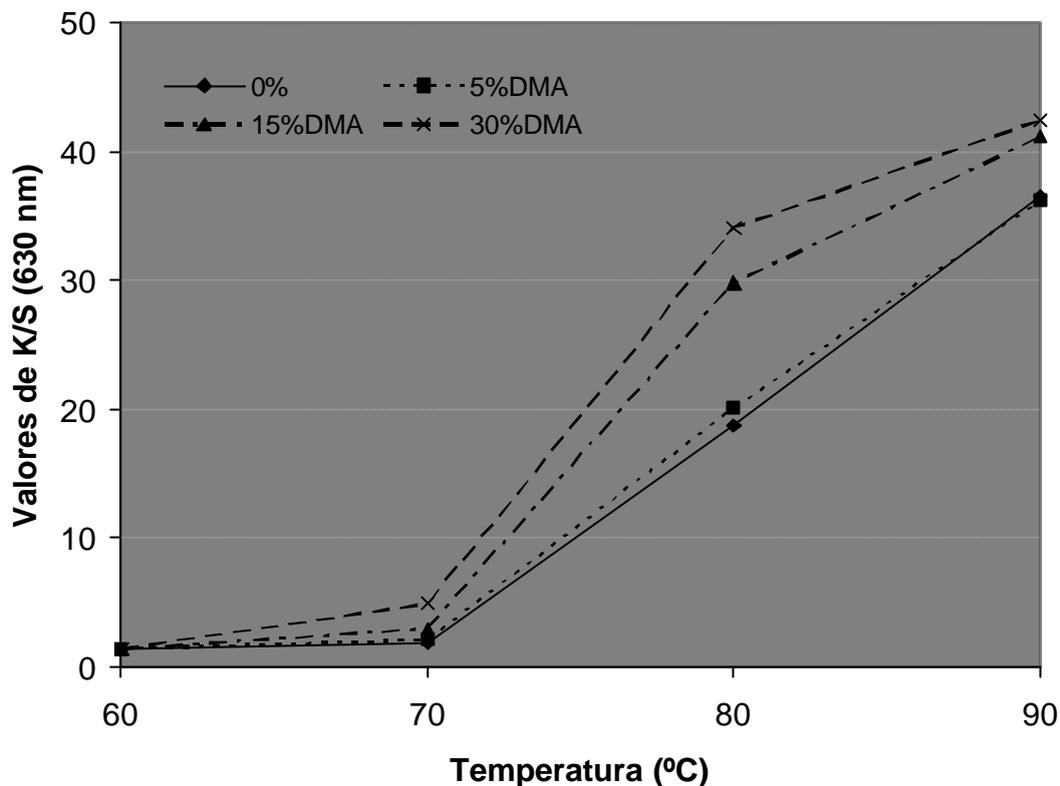


Gráfico 25 – Variação do K/S no poliacrilonitrilo tingido com corante catiónico, dimetilacetamida (5%, 15% e 30% v/v) e Sorbitol (1M).

Com DMA e sorbitol 1M no tingimento, o valor de K/S aumenta até um ligeiro ponto de inflexão sendo o aumento mais evidente nas concentrações mais elevadas (15 e 30%).

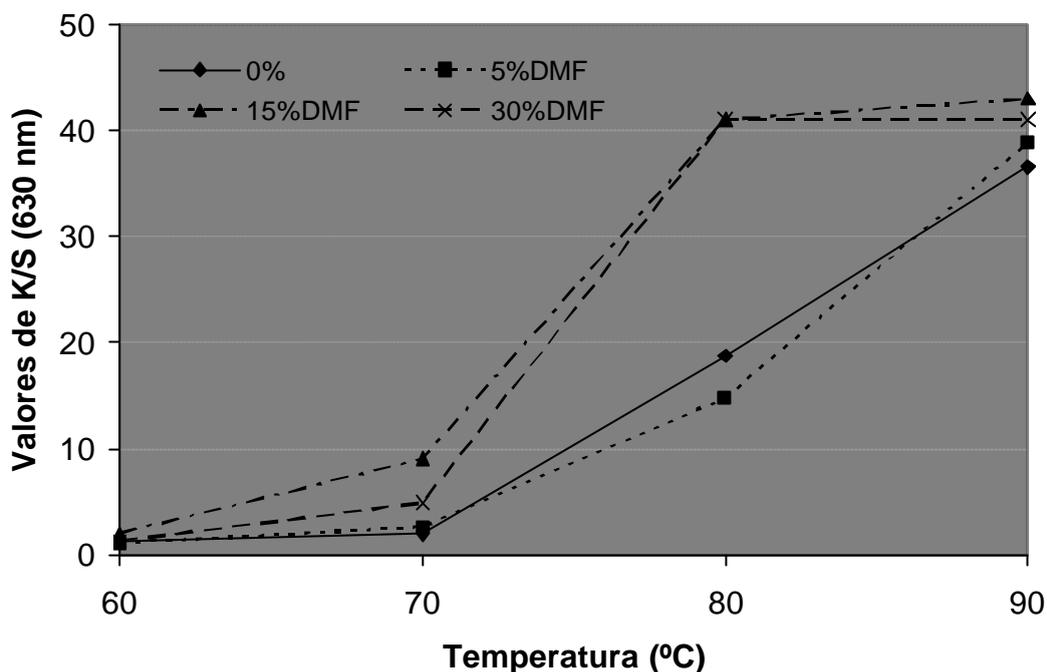


Gráfico 26 – Variação do K/S no poliacrilonitrilo tingido com corante catiónico, DMF (5%, 15% e 30% v/v) e Sorbitol (1M).

Com DMF e sorbitol 1M no tingimento, o valor de K/S aumenta até um ponto de inflexão apenas para as concentrações mais elevadas (15 e 30%).

No caso da concentração mais baixa, os valores de K/S são bastante inferiores, perto dos valores do controlo. A 90°C o valor de K/S aproxima-se ao das concentrações mais elevadas, o que pode ser explicado por se esta ser a temperatura de transição vítrea.

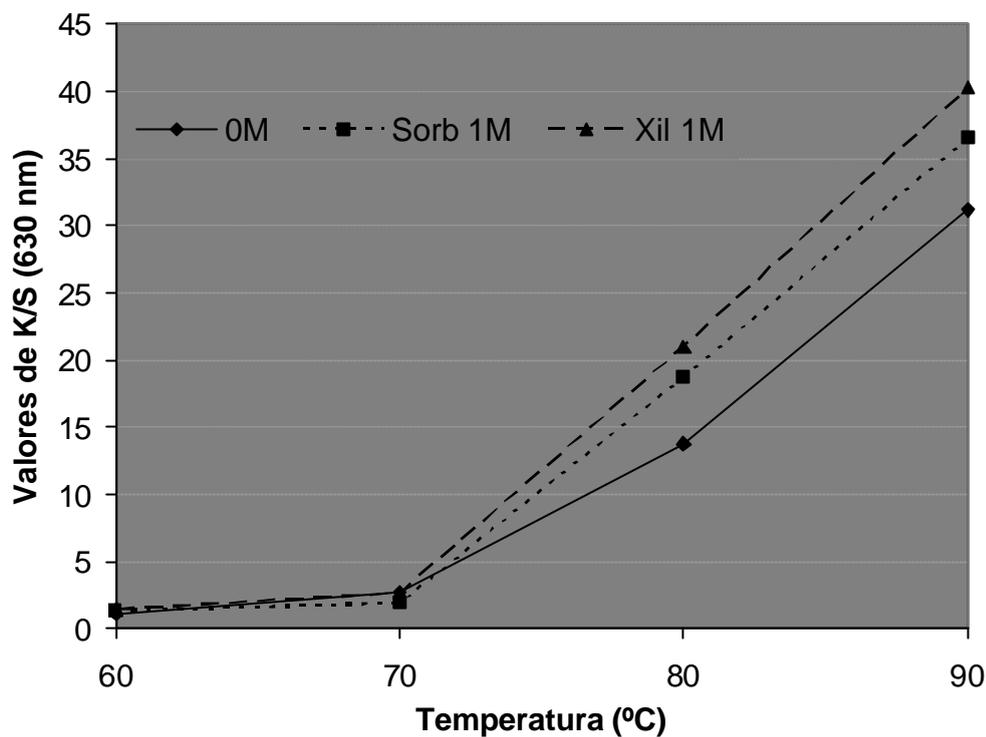


Gráfico 27 – Valores de K/S para o poliacrilonitrilo tingido com corante catiónico e estabilizadores (Sorbitol e Xilitol 1M).

Os estabilizadores não apresentam influência no valor de K/S até à temperatura de 70°C, a partir da qual se verifica um aumento considerável do K/S em relação ao controlo (sem estabilizador). O comportamento é muito semelhante para os dois estabilizadores, embora o xilitol apresente os melhores resultados de aumento de K/S.

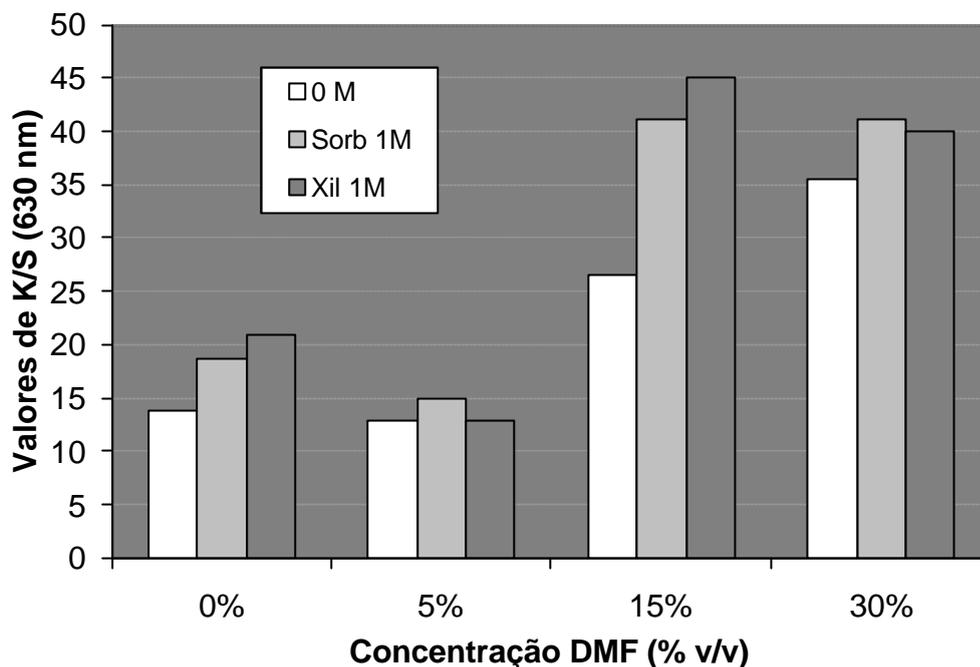


Gráfico 28 – Valores de K/S para o poliácrlonitrilo tingido com corante catiónico, DMF (0, 5, 15 e 30%) e estabilizadores (Sorbitol e Xilitol 1M) a 80°C

Tabela 36 – Grau de sinergismo entre a acção do solvente e a acção do estabilizador

Conc. DMF (% v/v)	Sorbitol (1M)	Xilitol (1M)
5	1.36	1.12
15	1.14	0.90
30	1.56	1.09

Existe um grau de sinergismo entre a acção do solvente (DMF) e a acção do estabilizador, já que tanto o sorbitol como o xilitol provocam um aumento do K/S quando utilizado sem solvente, que é proporcionalmente mais elevado quando se utilizam em conjunto com o mesmo.

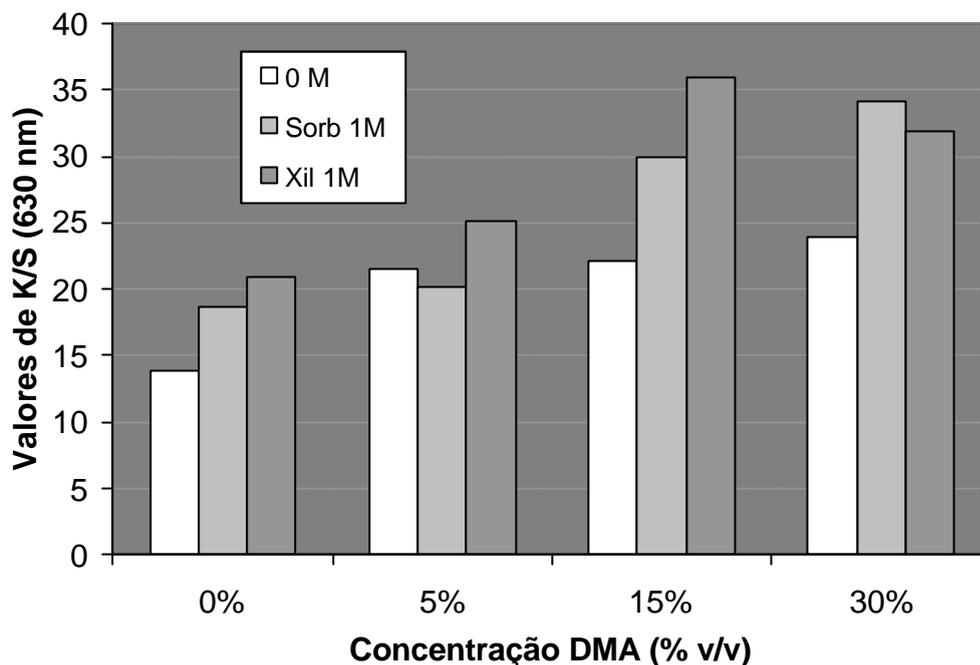


Gráfico 29 – Valores de K/S para o poliacrilonitrilo tingido com corante catiónico, DMA (0, 5, 15 e 30%) e estabilizadores (Sorbitol e Xilitol 1M) a 80°C

Tabela 37 – Grau de sinergismo entre a acção do solvente e a acção do estabilizador

Conc. DMA (% v/v)	Sorbitol (1M)	Xilitol (1M)
5	1.26	1.39
15	0.87	1.09
30	1.29	1.55

Verifica-se um grau de sinergismo entre a acção do solvente (DMA) e a acção dos estabilizadores, tal como acontecia com o caso do solvente anterior. Cada um deles provoca um aumento do K/S quando utilizado sem DMA, que é proporcionalmente mais elevado quando se utilizam em conjunto com o solvente.

4.1.2. Determinação da Alteração de Hidrofilidade

Tabela 38 – Tempo de absorção da gota de água para o poliácridonitrilo com DMA e DMF

Temperatura (°C)	Conc. Solvente	Tempo (seg.)	
		DMA	DMF
60°C	0%	30	30
	5%	19	19
	15%	17	18
	30%	15	18
70°C	0%	33	33
	5%	29	30
	15%	28	29
	30%	26	25

Na poliácridonitrilo, à temperatura de 80 e 90°C, na presença de solvente orgânico, regista-se uma alteração grande da estrutura do tecido, que se degrada, o que impossibilita obter os valores do tempo de absorção da gota de água para estas temperaturas.

Esta fibra apresenta já por si um carácter mais hidrófilo do que as de poliamida e poliéster, hidrofilidade que aumenta quando o tratamento é efectuado na presença de solventes orgânicos, sendo mais evidente no caso da dimetilacetamida.

4.1.3. Determinação da Alteração da Força de Rotura por Tracção

Tabela 39 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da teia, do poliácrlonitrilo após tratamento com DMA (5, 15 e 30%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMA (%)	Força Máxima
60	0	630,00
	5	645,00
	15	678,00
	30	691,00
70	0	719,00
	5	672,00
	15	734,00
	30	700,00
80	0	650,00
	5	680,00
	15	708,00
	30	754,00
90	0	749,00
	5	695,00
	15	676,00
	30	710,00

Tabela 40 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da teia, do poliácrlonitrilo após tratamento com DMF (5, 15 e 30%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMF (%)	Força Máxima
60	0	630,00
	5	602,00
	15	649,00
	30	692,00
70	0	719,00
	5	642,00
	15	647,00
	30	638,00
80	0	650,00
	5	600,00
	15	660,00
	30	681,00
90	0	749,00
	5	679,00
	15	684,00
	30	672,00

Tabela 41 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da trama, do poliácilonitrilo após tratamento com DMA (5, 15 e 30%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMA (%)	Força Máxima
60	0	363,00
	5	370,00
	15	356,00
	30	382,40
70	0	380,00
	5	376,40
	15	393,60
	30	392,00
80	0	387,20
	5	390,20
	15	367,60
	30	363,60
90	0	366,40
	5	392,80
	15	374,00
	30	336,80

Tabela 42 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da trama, do poliácilonitrilo após tratamento com DMF (5, 15 e 30%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMF (%)	Força Máxima
60	0	363,00
	5	383,60
	15	384,40
	30	392,40
70	0	380,00
	5	376,00
	15	370,00
	30	348,00
80	0	387,20
	5	370,00
	15	372,00
	30	367,00
90	0	366,40
	5	394,80
	15	371,00
	30	394,80

Tanto a dimetilformamida como a dimetilacetamida não provocaram alterações significativas no poliacrilonitrilo. No sentido da teia registou-se um ligeiro aumento de resistência que se deve ao encolhimento registado e à consequente alteração da estrutura que fica mais compacta. No sentido da trama, registou-se uma perda de resistência que não é significativa, já que é inferior a 10%.

4.1.4. FT-IR

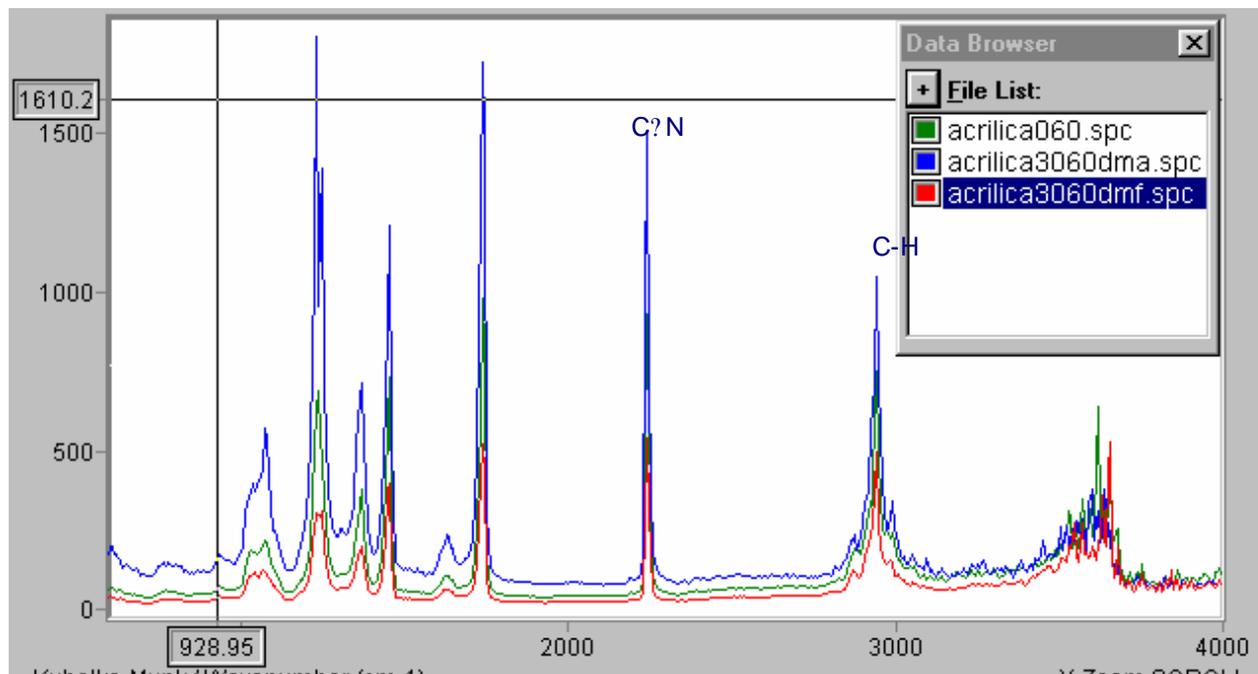


Gráfico 34 – Espectro Infra-vermelho de poliacrilonitrilo tratado com 0% de solvente, 30 % DMA e 30% DMF a 60°C.

Tabela 43 – Valores da frequência para as ligações C≡N e C-H e respectivo comprimento de onda, das amostras tratadas com 30% de DMA e DMF a 60°C.

Amostra	C≡N ($\lambda = 2245 \text{ cm}^{-1}$)	C-H ($\lambda = 2930 \text{ cm}^{-1}$)
0% Solvente	934,16	757,0
30% DMA	1506,4	1049,2
30% DMF	544,6	454,7

A vibração da ligação C≡N dos grupos nitrilo aparece entre 2240 e 2260 cm^{-1} enquanto que a da C-H é entre os 2850 e 2965 cm^{-1} . [19] No espectro infra-vermelho da acrílica tratada a 60°C com DMA, detectou-se um aumento dos picos para a ligação C≡N e C-H. Este aumento deve-se possivelmente à referida dissolução de solvente na fibra, como aconteceu na poliamida e poliéster. Nas amostras tratadas com DMF, registou-se uma diminuição, que pode dever-se à dissolução da fibra no solvente durante o tratamento.

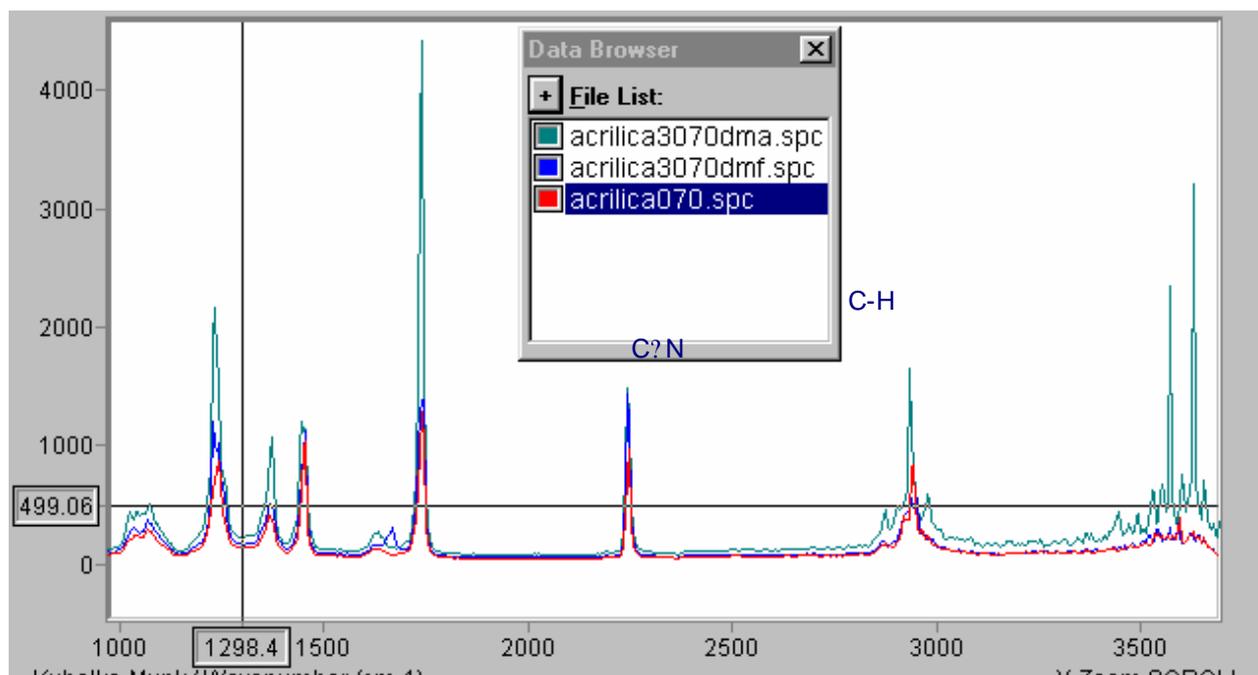


Gráfico 35 – Espectro Infra-vermelho de poliacrilonitrilo tratado com 0% de solvente, 30 % DMA e 30% DMF a 70°C.

Tabela 44 – Valores da frequência para as ligações C-N e C-H e respectivo comprimento de onda, das amostras tratadas com 30% de DMA e DMF a 70°C.

Amostra	C-N ($\lambda = 2245 \text{ cm}^{-1}$)	C-H ($\lambda = 2938 \text{ cm}^{-1}$)
0% solvente	1047,4	843,3
30% DMA	1495,0	1628,3
30% DMF	1450,4	560,6

Tal como no espectro infra-vermelho anterior, na fibra acrílica tratada com DMA, detectou-se um aumento dos picos para a ligação C-N e C-H. No entanto, após o tratamento com DMF a 70°C, também se registou um aumento, ao contrário do que aconteceu a 60°C. No que se refere à intensidade dos picos para as ligações C-H, os resultados foram semelhantes aos obtidos a 60°C, havendo um aumento com DMA e uma diminuição com DMF.

4.2. Poliéster

4.2.1. Tingimento (Variação do K/S)

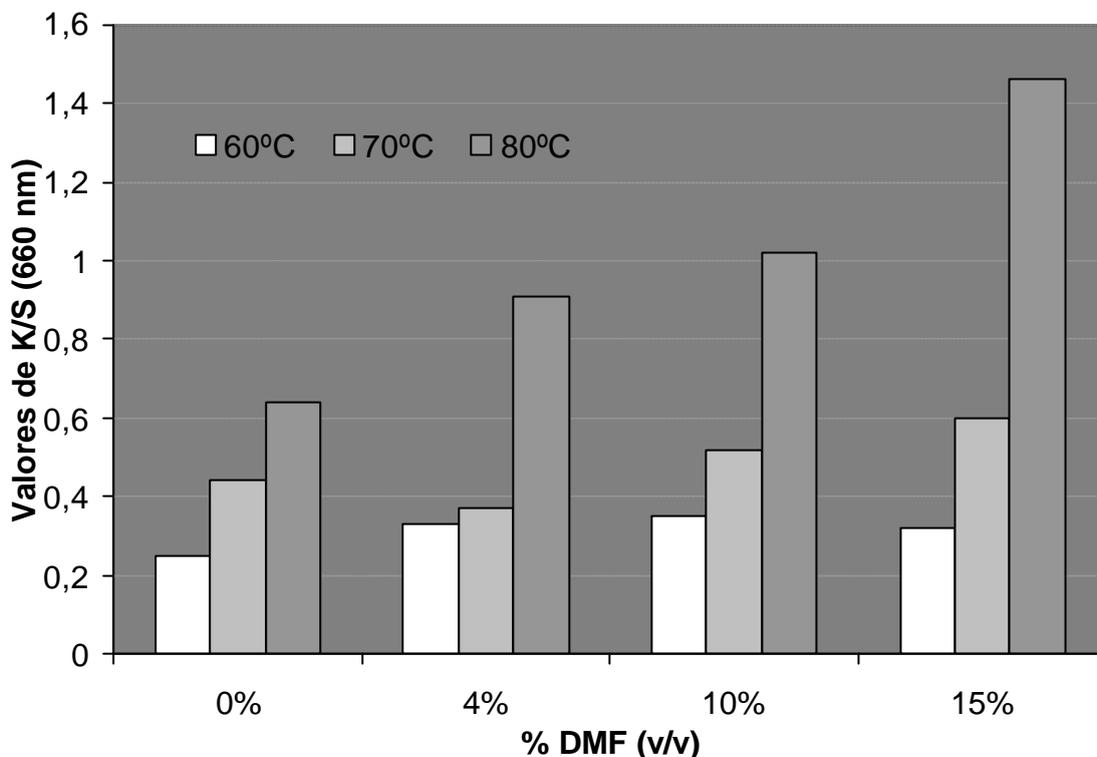


Gráfico 1 – Valores de K/S para o poliéster tingido com corante disperso e dimetilformamida (4%, 10% e 15% v/v).

Com a presença de DMF no tingimento, o valor de K/S aumenta, se comparado com o controlo, principalmente acima dos 70°C (acima da temperatura de transição vítrea, que para esta fibra é de aproximadamente 70°C). Verifica-se um aumento de K/S à medida que se aumenta a concentração de solvente e a temperatura, tendo o maior valor sido obtido para a concentração de 15% de DMF e para a temperatura de 80°C.

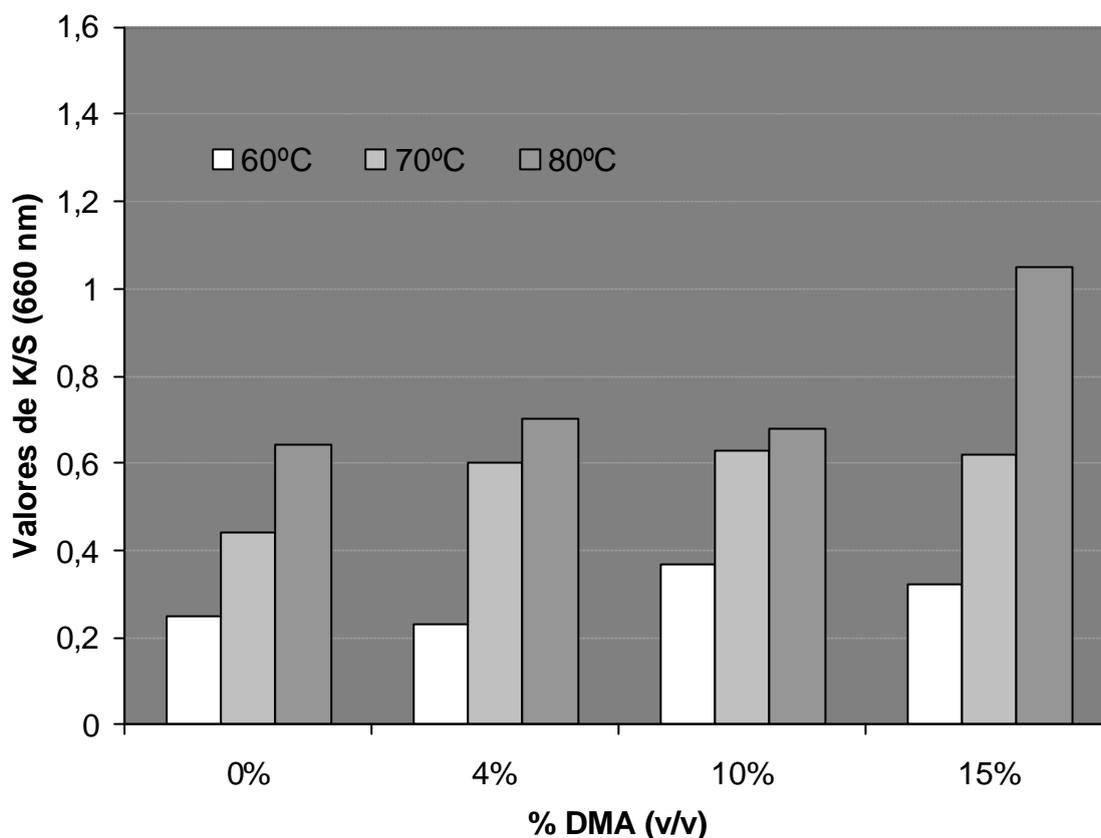


Gráfico 2 – Valores de K/S para o poliéster tingido com corante disperso e dimetilacetamida (4%, 10% e 15% v/v).

Com a presença de DMA no tingimento, o valor de K/S aumenta em relação ao controlo (sem solvente). A 70°C a concentração de solvente orgânico não interfere no aumento de K/S, que mantém um valor quase constante para todas as concentrações, e superior ao controlo. O valor mais elevado de K/S obteve-se para a concentração máxima (15% de DMA) e para a temperatura mais elevada (80°C).

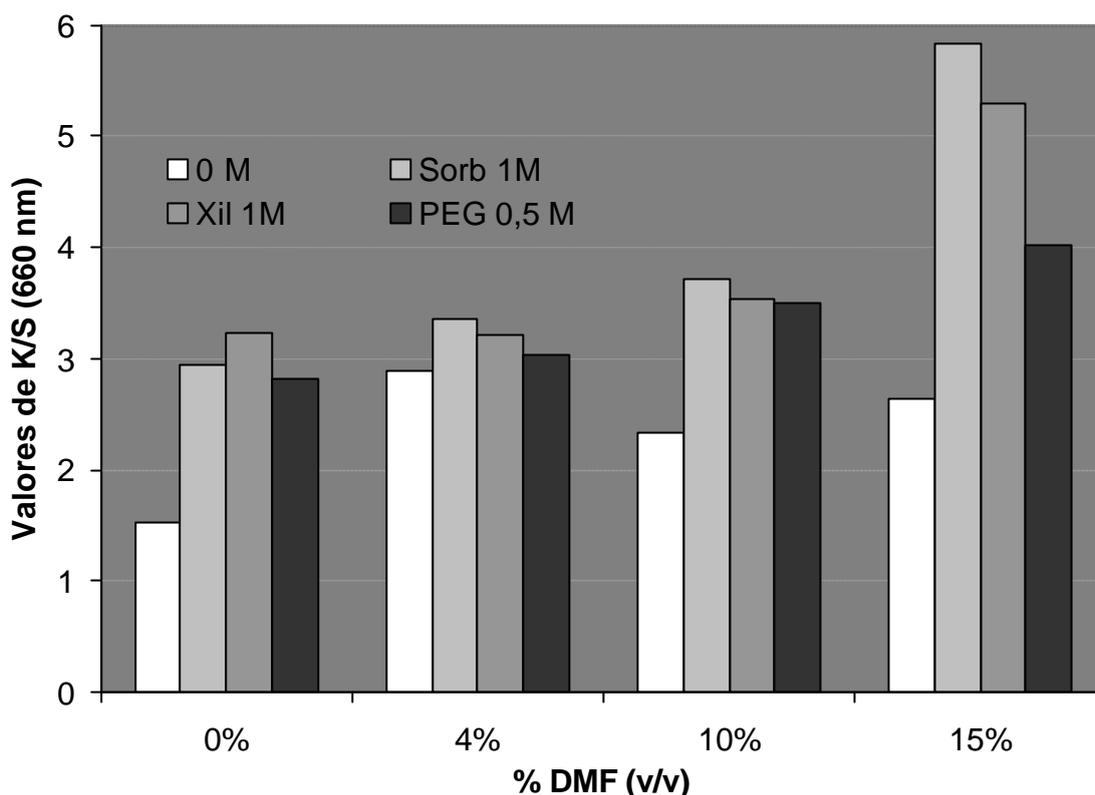


Gráfico 3 – Valores de K/S para o poliéster tingido com corante disperso, dimetilformamida (4%, 10% e 15% v/v) e estabilizadores (Sorbitol e Xilitol 1M; PEG 0,5M) a 90°C.

Quando o tingimento é efectuado na ausência de DMF, verifica-se um aumento do K/S quando se utilizam estabilizadores, sendo no entanto as diferenças pouco notórias entre eles. Neste caso o melhor valor obtém-se quando se utiliza Xilitol 1M. Quando se tingem na presença de solvente orgânico (DMF), também se verifica a influência dos estabilizadores no aumento do K/S, já que o K/S aumenta para todas as concentrações de solvente quando se adiciona o estabilizador. O estabilizador que apresenta melhores resultados de aumento do K/S é o Sorbitol, quando utilizado em conjunto com o solvente orgânico.

Tabela 21 – Grau de sinergismo entre a acção do solvente e a acção do estabilizador

Conc. DMF (% v/v)	Sorbitol (1M)	Xilitol (1M)	PEG (0,5M)
4	0.66	0.55	0.57
10	0.98	0.80	0.94
15	1.71	1.34	1.04

Quando se calcula o grau de sinergismo verifica-se que este aumenta com o aumento da concentração de solvente (DMF).

Para a concentração de solvente mais elevada (15%) verifica-se um grau de sinergismo entre 1,04 e 1,71 entre a acção da DMF e a acção do estabilizador, já que cada um dos estabilizadores provoca um aumento do K/S quando utilizado sem solvente, que é proporcionalmente mais elevado quando se utilizam em conjunto.

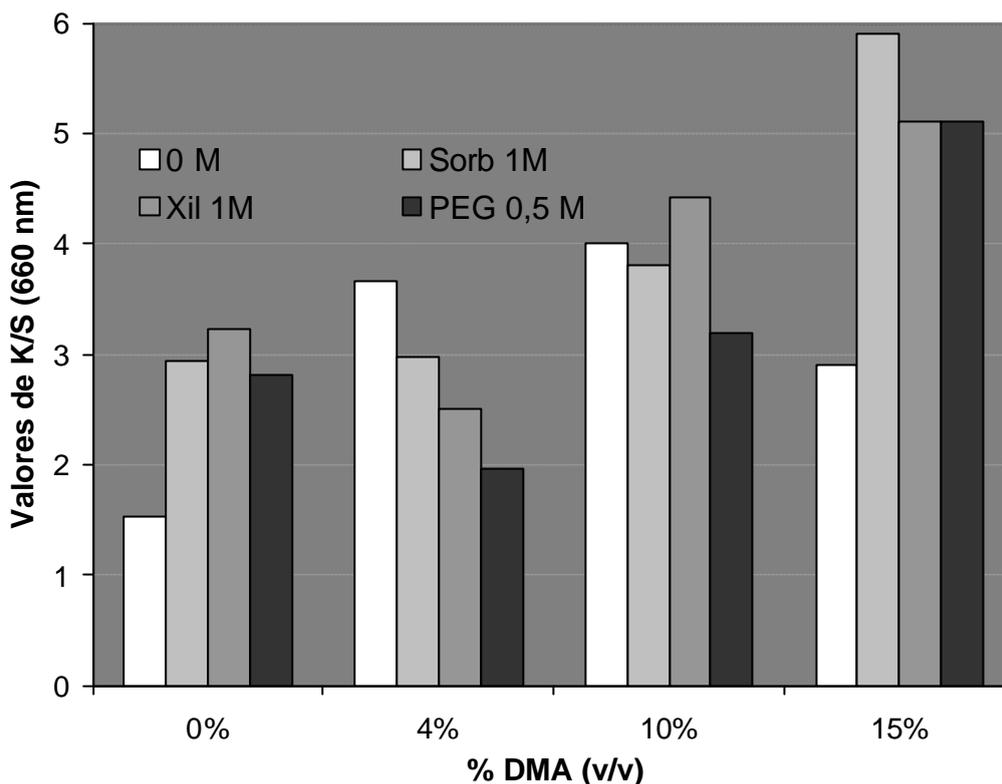


Gráfico 4 – Variação do K/S (%) no poliéster tingido com corante disperso, dimetilacetamida (4%, 10% e 15% v/v) e estabilizadores (Sorbitol e Xilitol 1M; PEG 0,5M) a 90°C.

No caso do tingimento efectuado na presença de DMA e estabilizadores, verifica-se um aumento do K/S para a maior concentração do solvente, enquanto que para as outras ocorre uma diminuição, em relação ao controlo, para todos os estabilizadores, com excepção do Xilitol, que para a concentração de 10% de DMA apresenta um K/S superior ao controlo.

Quando se tingem na ausência de DMA, verifica-se um aumento do K/S para todos os estabilizadores.

Tabela 22 – Grau de sinergismo entre a acção do solvente e a acção do estabilizador

Conc. DMA (% v/v)	Sorbitol (1M)	Xilitol (1M)	PEG (0,5M)
4	0.41	0.25	0.13
10	0.59	0.70	0.44
15	1.57	1.16	1.34

Verifica-se, tal como para a DMF, que o grau de sinergismo aumenta quando aumenta a concentração de solvente (DMA). Para a concentração de solvente mais elevada (15%) verifica-se um grau de sinergismo entre 1,16 e 1,57 comparando a acção conjunta do solvente e estabilizador.

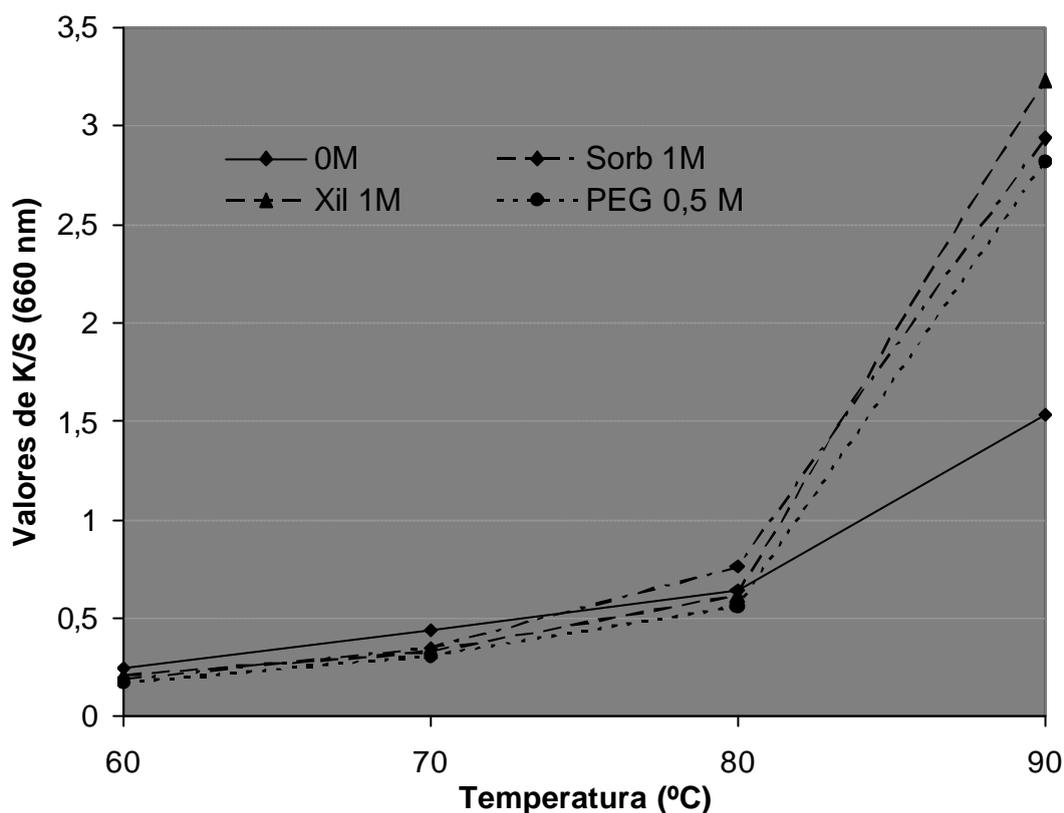


Gráfico 5 – Valores de K/S para o poliéster tingido com corante disperso e estabilizadores (Sorbitol e Xilitol 1M; PEG 0,5M).

Os estabilizadores não apresentam influência no valor de K/S até à temperatura de 80°C, a partir da qual se verifica um aumento considerável do K/S em relação ao controlo (sem estabilizador). O comportamento é muito similar, e apesar de todos apresentarem valores muito próximos a 90°C, com Xilitol 1M obtém-se o melhor resultado de K/S.

4.2.2. Determinação da Alteração de Hidrofilidade

Tabela 23 – Tempo de absorção da gota de água para o poliéster tratado com DMF e DMA

Temperatura (°C)	Conc. Solvente	Tempo (min.)	
		DMF	DMA
60, 70, 80 e 90	0%	>10	>10
	4%		
	10%		
	15%		

Esta fibra tem um carácter fortemente hidrófobo, que se manteve após o tratamento com os solventes orgânicos, já que o tempo de absorção da gota de água não sofreu qualquer alteração significativa (até 10 minutos).

4.2.3. Determinação da Alteração da Força de Rotura por Tracção

Tabela 24 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da teia, do poliéster após tratamento com DMF (4, 10 e 15%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMF (%)	Força Máxima	Coefficiente de Variação
60	0	611,00	2,08%
	4	608,00	1,40%
	10	654,50	1,19%
	15	672,50	4,10%
70	0	725,00	1,17%
	4	583,50	14,18%
	10	630,50	3,70%
	15	626,00	2,71%
80	0	675,50	5,34%
	4	590,50	2,28%
	10	675,00	3,14%
	15	676,50	0,94%
90	0	713,50	7,04%
	4	699,00	4,05%
	10	631,00	11,88%
	15	670,00	0,00%

Tabela 25 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da teia, do poliéster após tratamento com DMA (4, 10 e 15%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMA (%)	Força Máxima	Coefficiente de Variação
60	0	611,00	2,08%
	4	612,50	7,50%
	10	652,50	5,53%
	15	678,50	2,61%
70	0	725,00	1,17%
	4	656,50	3,34%
	10	707,00	5,40%
	15	707,00	0,00%
80	0	675,50	5,34%
	4	610,50	16,10%
	10	721,00	2,55%
	15	725,00	5,66%
90	0	713,50	7,04%
	4	686,00	1,86%
	10	649,50	5,77%
	15	698,00	2,43%

Tabela 26 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da trama, do poliéster após tratamento com DMF (4, 10 e 15%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMF (%)	Força Máxima	Coefficiente de Variação
60	0	360,60	1,02%
	4	379,80	1,41%
	10	379,60	1,79%
	15	388,80	1,31%
70	0	367,60	4,77%
	4	365,80	3,94%
	10	332,80	2,21%
	15	341,00	2,90%
80	0	375,00	4,60%
	4	360,00	3,93%
	10	279,50	15,03%
	15	361,40	1,80%
90	0	362,60	1,48%
	4	381,60	4,89%
	10	362,80	2,49%
	15	359,20	14,02%

Tabela 27 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da trama, do poliéster após tratamento com DMA (4, 10 e 15%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMA (%)	Força Máxima	Coefficiente de Variação
60	0	360,60	1,02%
	4	367,00	1,16%
	10	352,40	1,77%
	15	374,00	3,18%
70	0	367,60	4,77%
	4	370,00	2,45%
	10	382,20	4,22%
	15	381,20	4,01%
80	0	375,00	4,60%
	4	369,00	6,98%
	10	350,00	7,11%
	15	365,60	0,77%
90	0	362,60	1,48%
	4	372,40	7,75%
	10	358,00	0,95%
	15	314,00	10,27%

A Dimetilformamida não provoca no poliéster uma perda de resistência significativa, pelo contrário, existe um ligeiro aumento, que se deve ao facto de existir um encolhimento do tecido, que provoca uma inevitável alteração na contextura (maior número de fios/área de tecido) e por isso uma maior resistência, no sentido da teia. Este aumento de resistência é ainda mais evidente com dimetilacetamida.

4.2.4. Determinação dos grupos terminais -OH no poliéster por titulação

Tabela 28 – Volume médio gasto e concentração de grupos terminais -OH no poliéster

Amostra	Vol. Médio (ml)	Conc. (M)
Controlo (sem poliéster)	1.60	
0% DMF 60°C	0.70	0.18
15% DMF 60°C		
0% DMF 70°C	0.75	0.17
15% DMF 70°C		
0% DMF 80°C	0.70	0.18
15% DMF 80°C		
0% DMF 90°C	0.75	0.17
15% DMF 90°C		
0% DMA 60°C		
15% DMA 60°C	0.70	0.18
0% DMA 70°C		
15% DMA 70°C		
0% DMA 80°C	0.80	0.16
15% DMA 80°C		
0% DMA 90°C	0.70	0.18
15% DMA 90°C		

Não houve alteração da quantidade de grupos terminais OH, visto que o volume gasto é semelhante para as amostras com e sem presença de solvente orgânico. Como não existe hidrólise, é de esperar que o número de grupos terminais -OH se mantenha inalterado. Esta técnica poderá ser eficaz para a determinação da alteração destes grupos após o tratamento enzimático na presença de solventes orgânicos, i.e., para determinar se ocorreu ou não hidrólise dos grupos terminais.

4.2.5. Análise de Grupos Terminais do Poliéster por Determinação da Massa Molecular

Tabela 29 – Massa molecular do Poliéster

Amostra	Vol. Médio KOH (ml)	Conc. (mmol/g)
Controlo	2,0	2,0
0% DMA 60°C	2,1	2,1
15% DMA 60°C	2,1	2,1
0% DMA 90°C	2,0	2,0
15% DMA 90°C	2,0	2,0
0% DMF 60°C	2,0	2,0
15% DMF 60°C	2,1	2,1
0% DMF 90°C	2,0	2,0
15% DMF 90°C	2,0	2,0

Não houve qualquer alteração significativa da massa molecular do poliéster na presença de DMF ou DMA, sendo que o volume gasto na titulação é igual para as amostras com e sem presença de solvente orgânico. Este método, assim como o anterior, poderá ser eficaz na análise dos grupos terminais após a hidrólise durante o tratamento enzimático.

4.2.6. FT-IR

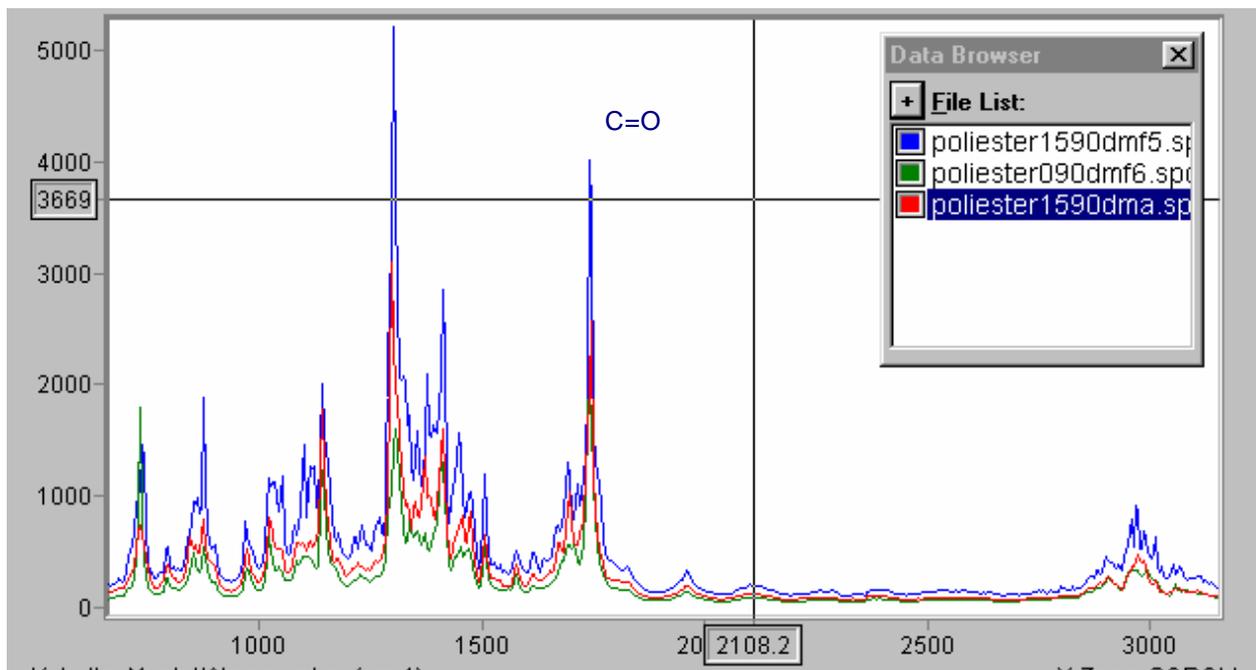


Gráfico 10 – Espectro Infra-vermelho de poliéster tratado com 0% de solvente, 15% de DMF e 15% de DMA a 90°C.

A 1745cm^{-1} detecta-se um aumento dos picos nas amostras tratadas com 15% de DMF e DMA, ou seja, um aumento da frequência das ligações C=O. No entanto, o aumento da intensidade da frequência da ligação C=O deve-se possivelmente à dissolução de solvente na fibra e não a alterações de grupos químicos terminais à superfície.

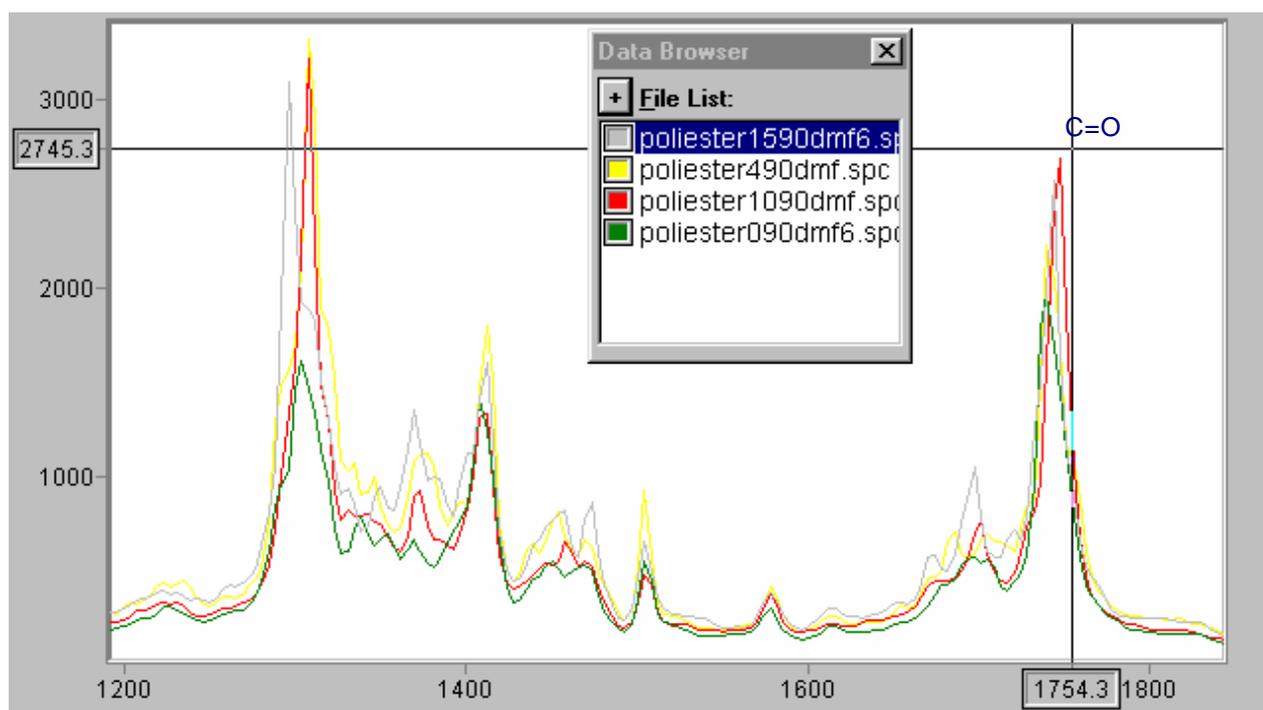


Gráfico 11 – Espectro Infra-vermelho de poliéster com Dimetilformamida a 90°C com 0, 4, 10 e 15% de solvente orgânico.

A vibração da ligação C=O dos grupos éster aparece entre 1730 e 1750 cm^{-1} . [19]

No espectro infra-vermelho do poliéster tratado a 90°C com DMF, consegue-se detectar um aumento dos picos a 1745cm^{-1} . Este aumento dos picos deve-se possivelmente à dissolução de solvente na fibra como já se referiu no gráfico anterior.

4.3. Poliamida

4.3.1. Tingimento (Variação do K/S)

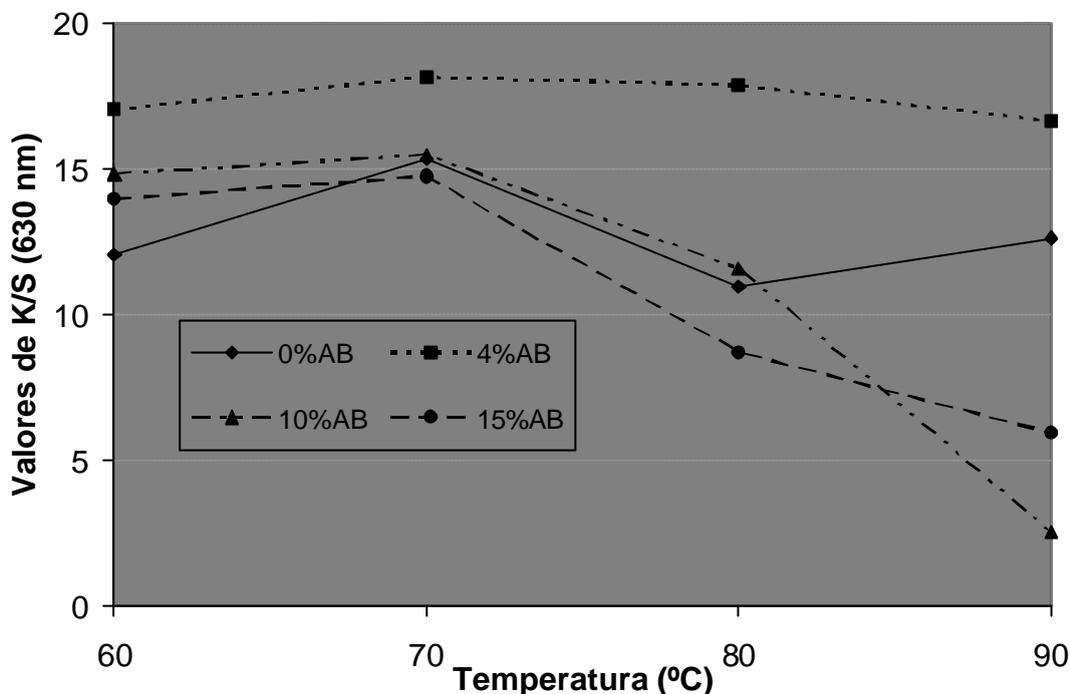


Gráfico 12 – Valores de K/S para a poliamida tingida com corante ácido e AB (4%, 10% e 15% v/v).

Quando a poliamida é tingida na presença de álcool benzílico, os valores de K/S aumentam consideravelmente, para a concentração mais baixa (4%), enquanto que para as outras concentrações o aumento só acontece na temperatura mais baixa, após a qual ocorre uma forte degradação da fibra. Esta degradação é tanto mais forte quanto maior a concentração e a temperatura utilizadas.

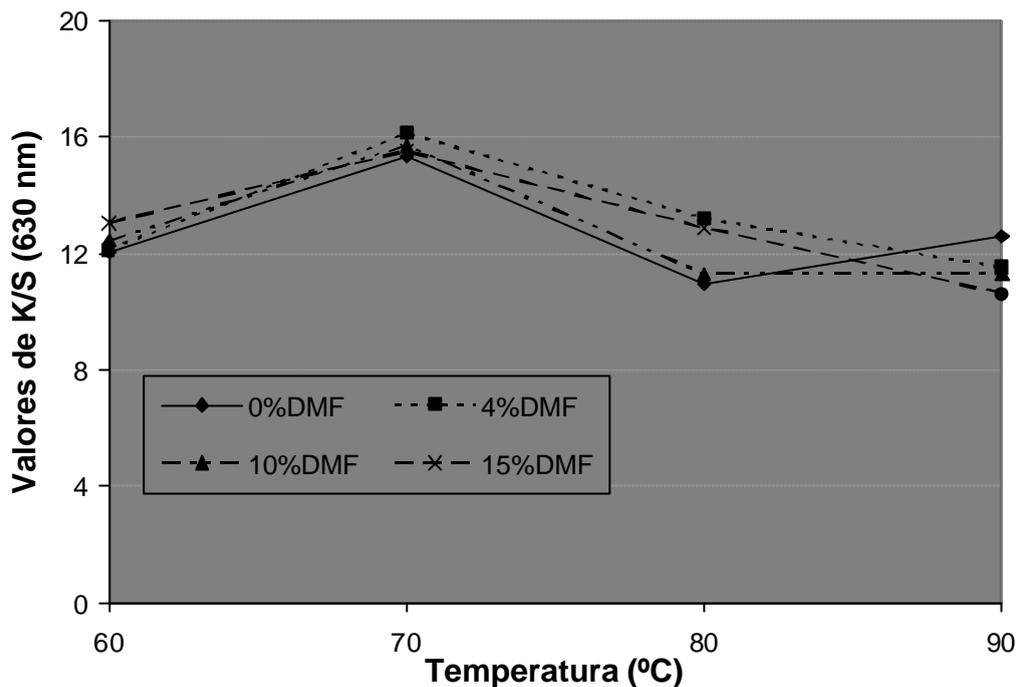


Gráfico 13 – Valores de K/S para a poliamida tingida com corante ácido e dimetilformamida (4%, 10% e 15% v/v).

Para o tingimento na presença de DMF, os valores de K/S são mais elevados (em relação ao controlo), principalmente à temperatura de 80°C, claramente acima da temperatura de transição vítrea, após o que se regista uma diminuição para todas as concentrações de solvente.

4.3.2. Determinação da Alteração de Hidrofilidade

Tabela 30 – Tempo de absorção da gota de água para a poliamida tratada com álcool benzílico e dimetilformamida

Temperatura (°C)	Conc. Solvente	Tempo (seg.)	
		AB	DMF
60°C	0%	60	60
	4%	60	60
	10%	40	50
	15%	30	60
70°C	0%	60	60
	4%	60	60
	10%	50	60
	15%	50	60
80°C	0%	60	60
	4%	60	60
	10%	30	60
	15%	20	60
90°C	0%	60	60
	4%	30	50
	10%	10	50
	15%	10	50

Na poliamida após o tratamento na presença de álcool benzílico, a hidrofilidade aumenta, pois o tempo de absorção da gota de água diminui, embora a fibra seja também degradada.

Com DMF não existe um aumento da hidrofilidade significativo, embora na temperatura de 90°C haja uma ligeira redução do tempo de absorção da gota de água.

4.3.3. Determinação da Alteração da Força de Rotura por Tracção

Tabela 31 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da teia, da poliamida após tratamento com AB (4, 10 e 15%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. AB (%)	Força Máxima	Coefficiente de Variação
60	0	678,00	0,42%
	4	641,00	5,52%
	10	561,50	7,68%
	15	469,50	8,13%
70	0	714,00	0,79%
	4	731,50	0,68%
	10	425,00	5,16%
	15	433,50	5,22%
80	0	701,00	1,21%
	4	692,00	7,36%
	10	458,50	0,46%
	15	398,00	6,40%
90	0	702,00	1,01%
	4	710,00	5,78%
	10	293,20	12,15%
	15	39,43	6,91%

Tabela 32 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da teia, da poliamida após tratamento com DMF (4, 10 e 15%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMF (%)	Força Máxima	Coefficiente de Variação
60	0	678,00	0,42%
	4	720,00	3,34%
	10	702,50	3,32%
	15	715,00	1,38%
70	0	714,00	0,79%
	4	675,50	0,31%
	10	711,50	2,88%
	15	669,50	2,22%
80	0	701,00	1,21%
	4	683,00	1,66%
	10	708,50	2,69%
	15	718,00	1,38%
90	0	702,00	1,01%
	4	699,50	0,30%
	10	711,50	0,70%
	15	702,00	2,22%

Tabela 33 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da trama, da poliamida após tratamento com AB (4, 10 e 15%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. AB (%)	Força Máxima	Coefficiente de Variação
60	0	500,75	2,33%
	4	526,50	3,36%
	10	422,95	14,23%
	15	449,75	3,54%
70	0	478,75	2,14%
	4	517,00	0,27%
	10	285,80	1,88%
	15	315,20	13,28%
80	0	421,75	0,59%
	4	504,50	0,42%
	10	290,60	18,59%
	15	276,40	1,84%
90	0	506,00	0,00%
	4	551,50	2,95%
	10	303,40	15,57%
	15	208,65	5,86%

Tabela 34 – Valores da resistência à tracção (Força máxima em N) no sentido da trama, da poliamida após tratamento com DMF (4, 10 e 15%) a 60, 70, 80 e 90°C.

Temperatura (°C)	Conc. DMF (%)	Força Máxima	Coefficiente de Variação
60	0	500,75	2,33%
	4	464,00	3,51%
	10	447,50	2,21%
	15	452,50	4,69%
70	0	478,75	2,14%
	4	475,25	1,71%
	10	461,50	3,52%
	15	440,50	2,57%
80	0	421,75	0,59%
	4	407,35	7,69%
	10	441,50	1,92%
	15	507,50	1,25%
90	0	506,00	0,00%
	4	477,50	0,59%
	10	476,00	2,08%
	15	471,75	0,82%

O álcool benzílico provoca uma forte perda de resistência na poliamida a partir dos 80°C, perda que é registada tanto para a teia como para a trama.

No caso da dimetilformamida a perda de resistência ocorre desde a temperatura mais baixa (60°) mas apenas no sentido da trama.

4.3.4. Análise de Grupos Terminais da Poliamida por Determinação da Massa Molecular

Tabela 35 – Massa molecular da poliamida

Amostra	Vol. Médio KOH (ml)	Conc. (mmol/g)
Controlo	1.45	1.45
0% AB 60, 70, 80 e 90°C	1.50	1.50
15% AB 60°C	1.40	1.40
15% AB 70°C	1.40	1.40
15% AB 80°C	1.10	1.10
15% AB 90°C	1.00	1.00
0% DMF 60°C	1.45	1.45
15% DMF 60°C	1.50	1.50
0% DMF 70°C	1.50	1.50
15% DMF 70°C	1.45	1.45
0% DMF 80°C	1.45	1.45
15% DMF 80°C	1.50	1.50
0% DMF 90°C	1.50	1.50
15% DMF 90°C	1.50	1.50

Não houve qualquer alteração da massa molecular da poliamida na presença de DMF, sendo que o volume gasto é igual para as amostras com e sem presença de solvente orgânico. No caso do álcool benzílico existe uma diminuição da massa molecular para os tratamentos efectuados a 80 e 90°C, já que a esta temperatura o solvente degrada fortemente esta fibra que se dissolve parcialmente no banho de tratamento.

4.3.5. FT-IR

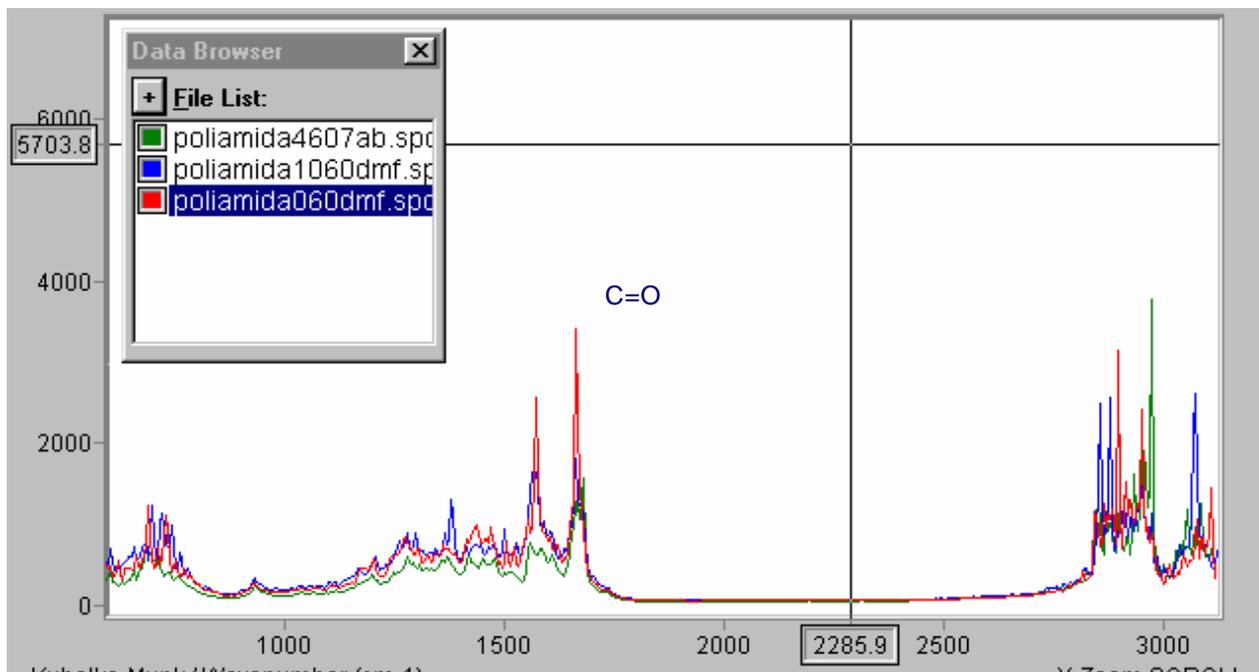


Gráfico 18 – Espectro Infra-vermelho da poliamida, comparação dos espectros sem solvente orgânico, com 4% de AB e 10% de DMF depois do tratamento a 60°C.

A vibração da ligação C=O característica aparece entre 1690 e 1760 cm^{-1} , seja um aldeído, uma cetona, um ácido carboxílico, éster, amida, etc. [20]

No espectro infra-vermelho da poliamida tratada a 60°C com DMF e AB, consegue-se detectar um aumento dos picos a 1670 cm^{-1} . Este aumento dos picos deve-se possivelmente à dissolução de solvente na fibra tal como aconteceu na fibra de poliéster.

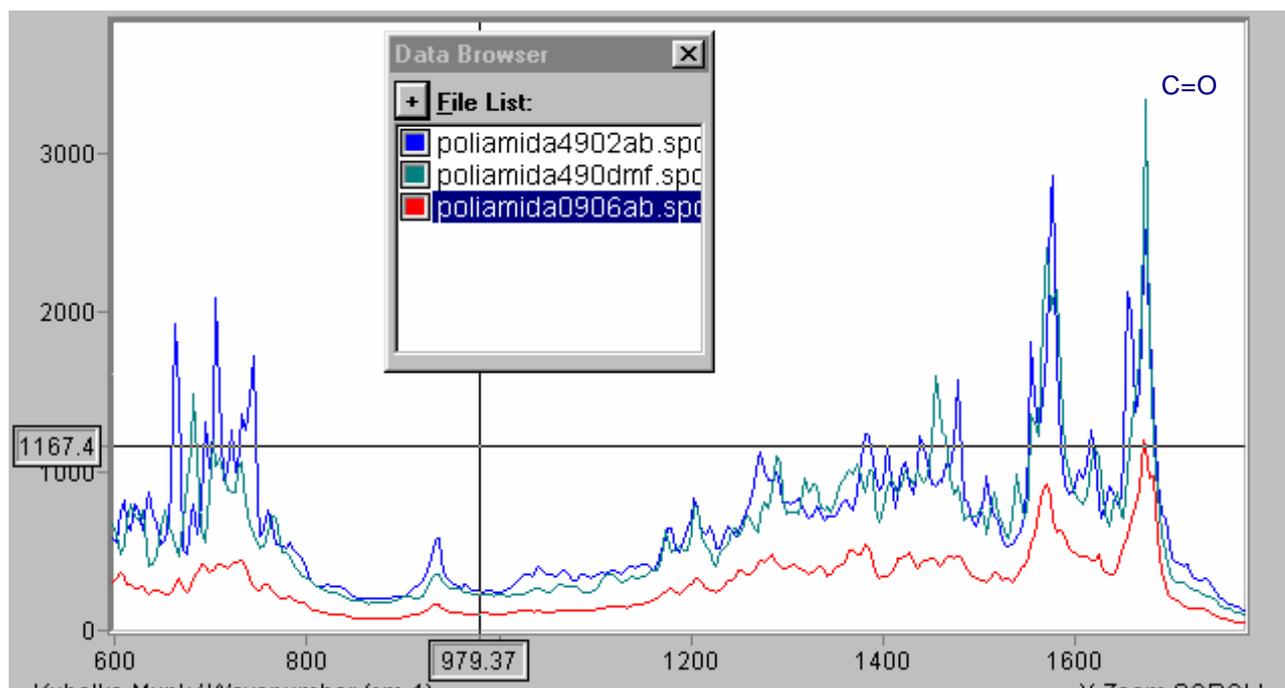


Gráfico 19 – Espectro Infra-vermelho da poliamida, comparação dos espectros sem solvente orgânico, com 4% de AB e 4% de DMF depois do tratamento a 90°C.

No espectro infra-vermelho da poliamida tratado a 90°C com DMF e AB, consegue-se detectar um aumento dos picos tal como aconteceu a 60°C. Este aumento, deve-se possivelmente à referida dissolução de solvente na fibra, já que se houvesse alguma alteração dos grupos químicos terminais seria de esperar uma diminuição da frequência desta ligação C=O, e não um aumento.

4.4. Tratamento Enzimático

Estes primeiros tratamentos enzimáticos foram feitos após os estudos efectuados do efeito dos solventes e alguns estabilizadores nas fibras e, paralelamente, na actividade e estabilidade enzimáticas.

4.4.1. Acrílica

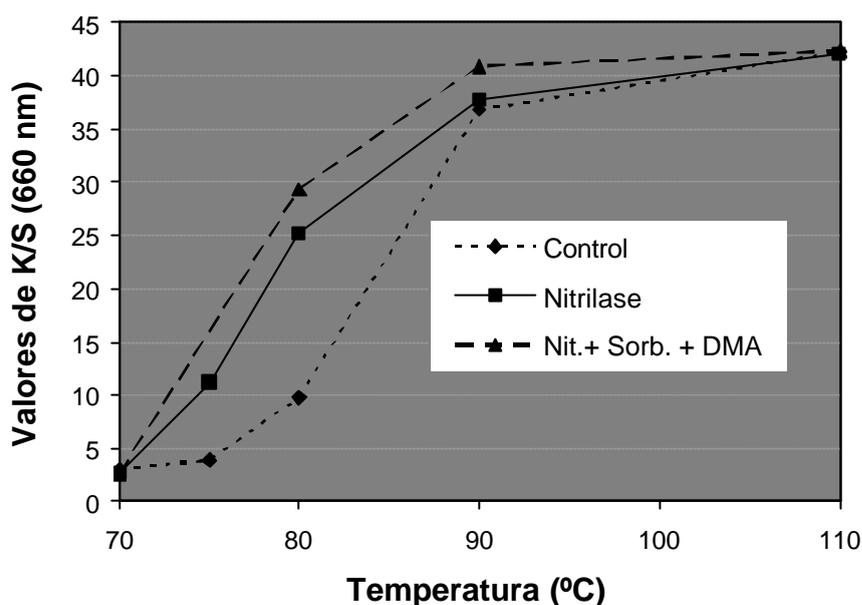


Gráfico 37 – Valores de K/S das amostras tingidas com o corante catiónico numa relação de banho de 1:100 [21]

A nitrilase promove a hidrólise das fibras acrílicas e aumenta com a presença de solvente orgânico (DMA) e estabilizador (Sorbitol). Verificou-se um aumento da quantidade de corante que se fixou na fibra após o tratamento enzimático, sendo este aumento ainda maior quando se utilizou estabilizador e solvente orgânico.

4.4.2. Poliéster

Após o primeiro tratamento enzimático efectuado no poliéster, verificou-se que:

- ✎ O corante reactivo não se fixou na fibra, pelo que não houve diferenças de K/S, e portanto o tingimento com corante reactivo do poliéster não foi melhor após o tratamento enzimático;
- ✎ O tratamento enzimático não foi eficaz nas fibras de poliéster. Não ocorreu hidrólise com a lipase;
- ✎ O tratamento enzimático não provocou o aumento de grupos terminais OH no poliéster.

4.4.3. Poliamida

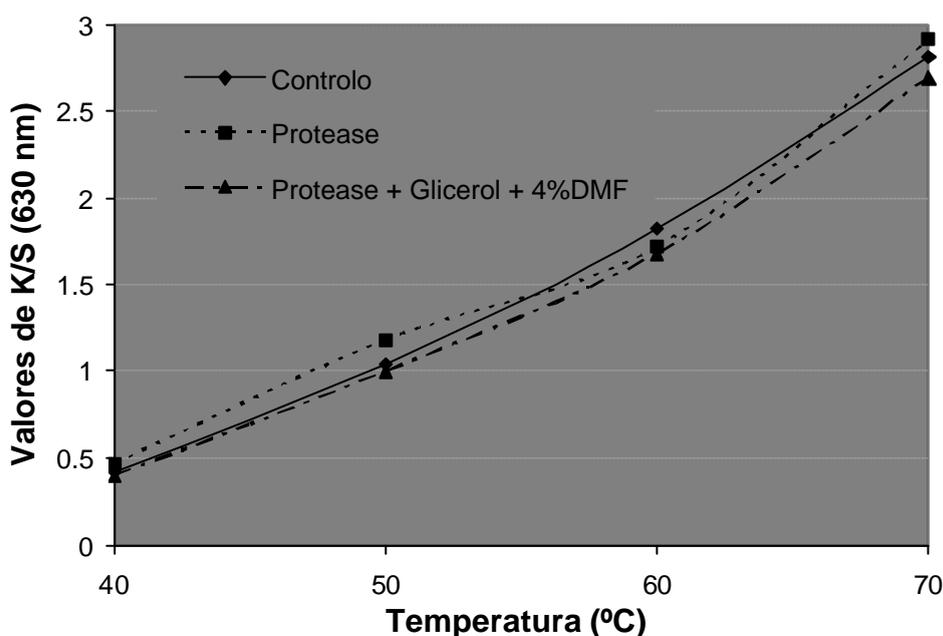


Gráfico 36 – Valores de K/S das amostras de poliamida tingidas com corante reactivo numa relação de banho de 1:100

Este primeiro tratamento enzimático não foi eficaz nas fibras de poliamida pois não ocorreu hidrólise com a protease. Não houve nenhuma alteração significativa nos valores de K/S. As amostras tratadas com enzima e com enzima na presença de estabilizador e solvente, não apresentam aumento dos valores de K/S.

CAP. IV – Conclusões e Perspectivas Futuras

5. Conclusões

5.1. Acrílica

Os solventes utilizados (DMF e DMA) apresentam resultados muito semelhantes, pelo que a sua utilização para melhorar a acessibilidade de uma enzima à fibra dependerá mais do comportamento da mesma no solvente, determinando assim a escolha mais apropriada. Neste caso, as propriedades da fibra são alteradas, como a hidrofiliidade e a resistência. O espectro infra vermelho desta fibra também mostra bastantes diferenças após o tratamento com os solventes.

Conforme se aumenta a concentração, tanto de DMF como de DMA, aumenta o grau de esgotamento do corante do banho para a fibra, pelo que, tal como no caso do poliéster, pode concluir-se que a presença do solvente aparentemente, baixa a temperatura de transição vítrea.

Os estabilizadores têm uma influência notória no grau de esgotamento do corante que aumentou na presença dos mesmos. Verifica-se uma acção sinérgica entre os estabilizadores e o solvente, para todas as concentrações utilizadas a 80°C.

No caso desta fibra, após o tratamento enzimático, verifica-se um aumento do K/S (que é mais acentuado quando se utiliza estabilizador e solvente orgânico). Pode-se por isso concluir que a enzima utilizada (nitrilase) promove a hidrólise do poliácrlonitrilo, sendo esta mais forte quando em presença de DMA e sorbitol.

5.2. Poliéster

Com a presença de DMF no tingimento, o valor de K/S aumenta, se comparado com o controlo, principalmente acima dos 70°C (acima da temperatura de transição vítrea). O aumento do valor de K/S é proporcional ao aumento da concentração de solvente (DMF) e da temperatura, sendo o maior valor obtido para a concentração de 15% de DMF e para a temperatura de 80°C. O aumento é mais elevado quando se utilizam estabilizadores já que o

K/S aumenta para todas as concentrações de solvente quando se adiciona o estabilizador. No caso de se utilizar apenas estabilizador, o melhor valor obtém-se quando se utiliza Xilitol na concentração de 1M. Quando se tingem na presença de solvente orgânico (DMF), o estabilizador que apresenta melhores resultados de aumento do K/S é o Sorbitol.

Com a presença de DMA no tingimento, o valor de K/S aumenta em relação ao controlo (sem solvente) sendo o melhor resultado obtido para a concentração de 15% até à temperatura de 80°C.

Quando se calcula o grau de sinergismo entre a acção do solvente e a do estabilizador, verifica-se que existe um grau superior a 1 quando se utiliza uma maior concentração de solvente (DMF ou DMA). Com a presença de estabilizadores, verifica-se um aumento do K/S quando se utiliza a maior concentração de DMA. Existe um grau de sinergismo entre a acção do solvente (DMA) e a acção do estabilizador superior a 1 quando se utiliza uma maior concentração de solvente (DMA).

Na ausência de solventes, os estabilizadores não apresentam influência no valor de K/S até à temperatura de 80°C, a partir da qual se verifica um aumento considerável do K/S em relação ao controlo (sem estabilizador). Com Xilitol 1M obtém-se o melhor resultado de K/S.

Em resumo, para o poliéster, os resultados obtidos utilizando a dimetilformamida, solvente que já é utilizado como transportador no tingimento deste tipo de fibra, mostram que este aumenta a acessibilidade do corante à fibra, podendo ser utilizado para se obter o mesmo efeito para a enzima. Todos os ensaios efectuados mostram que as propriedades da fibra não sofrem alterações significativas após o tratamento (resistência, hidrofiliidade, grupos terminais OH), embora o seu espectro de infravermelho mostre algumas diferenças. Estas diferenças podem dever-se a alguma alteração na sua micro estrutura, tendo havido uma ligeira alteração da cristalinidade (zonas amorfas /cristalinas).

Conforme se aumenta a concentração, tanto de DMF como de DMA, aumenta o grau de esgotamento do corante do banho para a fibra. Pelos resultados, pode concluir-se que a presença do solvente baixa, aparentemente, a temperatura de transição vítrea.

Os estabilizadores não alteram o nível de esgotamento do corante do banho para a fibra, até 80°C. A 90°C o esgotamento aumenta com a presença destes, duplicando até o valor. Verifica-se uma acção sinérgica entre os estabilizadores e o solvente, para as concentrações mais elevadas de solvente testadas (15%), a 90°C.

No primeiro tratamento enzimático efectuado não ocorreu hidrólise, nem houve alteração dos valores de K/S para esta fibra.

5.3. Poliamida

Quando a poliamida é tingida na presença de álcool benzílico, os valores de K/S aumentam consideravelmente se utilizada a concentração mais baixa (4%), enquanto que para as outras ocorre uma forte degradação da fibra.

Para o tingimento na presença de DMF, os valores de K/S são ligeiramente mais elevados (em relação ao controlo) acima da temperatura de transição vítrea, após o que se regista uma diminuição para todas as concentrações de solvente.

Na poliamida após o tratamento na presença de álcool benzílico, a hidrofiliidade aumenta, embora a fibra seja também degradada, enquanto que com DMF não existe um aumento da hidrofiliidade significativo.

O álcool benzílico provoca uma forte perda de resistência na poliamida a partir dos 80°C, perda que é registada tanto para a teia como para a trama. Para a dimetilformamida a perda de resistência é pouco significativa e ocorre desde a temperatura mais baixa (60°) apenas no sentido da trama.

Ocorre uma diminuição da massa molecular para os tratamentos efectuados a 80 e 90°C, mas apenas quando se utiliza álcool benzílico, já que a esta temperatura o solvente degrada fortemente esta fibra que se dissolve parcialmente no banho de tratamento.

Em resumo, na poliamida, o álcool benzílico é sem dúvida o solvente que consegue aumentar consideravelmente a acessibilidade do corante, sendo até demasiado agressivo se utilizado a temperaturas mais elevadas ou em concentrações superiores a 10%.

Neste caso, as propriedades da fibra são fortemente alteradas, a resistência é menor após o tratamento e a hidrofiliidade aumenta.

Quanto ao tratamento enzimático efectuado, não se obteve nenhum aumento do K/S, não tendo ocorrido hidrólise.

6. Perspectivas Futuras

Este trabalho foi feito no âmbito do projecto Biosyntex, pelo que, paralelamente a este trabalho, foi desenvolvido um estudo do efeito dos mesmos solventes e estabilizadores utilizados nas respectivas enzimas referidas anteriormente (Lipase, Protease e Nitrilase). Foi estudado o efeito dos mesmos na estabilidade e actividade enzimáticas.

Após o trabalho desenvolvido, seria importante estudar mais detalhadamente o efeito dos estabilizadores nas fibras e testar os solventes em conjunto com os mesmos e com as respectivas enzimas para verificar o aumento de acessibilidade da fibra.

Alguns ensaios foram efectuados, e referidos, embora só se tenham efectuado com as melhores condições para a actividade da enzima, mas com pouca influência na acessibilidade da fibra, embora nalguns casos obter os dois efeitos não seja possível.

Deve ser estudado também o efeito de outras enzimas nas fibras, assim como o seu comportamento em presença dos solventes orgânicos estudados.

Por fim, após se verificar um efeito positivo das enzimas na modificação das fibras na presença de polióis (estabilizadores) e solventes orgânicos, seria importante desenvolver ensaios numa escala maior, para uma futura aplicação industrial destes tratamentos.

7. Bibliografia

- [1] DURÁN, N; DURÁN, M. – Enzyme applications in the textile industry. Rev. Prog. Coloration. Volume 30. 2000. p. 41-43.
- [2] KLIBANOV, A. M. – Improving enzymes by using them in organic solvents. Nature 409. 2001. p. 241-246.
- [3] COOK, J. Gordon - Handbook of Textil Fibres: man made fibres. Merrow Technical Library, 1984. p. 330-345, 392.
- [4] GUILLEN, Joaquin Gacén - Fibras Acrílicas. Terrassa, 1987. p. 28-95.
- [5] ROSEN, S. L. – Fundamental principles of polymeric material. Wiley Interscience. p. 55-70.
- [6] GUILLEN, Joaquin Gacén - Fibras Textiles. Terrassa, 1987. p. 33-40.
- [7] GUILLEN, Joaquin Gacén - Fibras de Poliéster. Universitat Politècnica de Catalunya. Terrassa, 1991. p. 56– 61.
- [8] GUILLEN, Joaquin Gacén - Fibras de Poliamida. Terrassa, 1987. p. 28-95.
- [9] www.fsas.upm.edu.my/~abubakar/solvent.html
- [10] <http://www.mflohc.mb.ca/factSheets/organicSolvents.html>
- [11] GOMES, Jaime Rocha - Estrutura e propriedades dos corantes. Braga, 2001. p. 13-30.
- [12] NICHOLAS, C.; LEWIS, S. – Fundamentals of enzymology: the cell and molecular biology of catalytic proteins. Oxford. p. 1-13.

[13] HOLMA, M. – Modification of synthetic fibres with laccase. VTT Biotechnology & Tampere University of Technology. Finland. Poster. 2001.

[14] HSIEH, You-Lou; CRAM, L. A. – Enzymatic hydrolysis to improve wetting and absorbency of polyester fabrics. Textile Research Journal. 68(5). 1998. p. 311-319.

[15] BATTISTEL, E.; MORRA, M.; MARINETTI, M. - Enzymatic surface modification of acrylonitrile fibers. Applied Surface Science. 177 (2001). 32-41.

[16] MATSUMOTO, M.; KIDA, K.; KONDO, K. – Effects of polyols and organic solvents on thermostability of lipase. J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997. p. 70, 188-192

[17] SILVERSTEIN, R. M; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. – Spectrometric identification of organic compounds. 5th ed. John Wiley & Sons. 1991. Chapter 3 – Infrared.

[18] PAULO, Artur Cavaco - Sebenta da disciplina Química Têxtil Macromolecular. Departamento de Eng. Têxtil, Guimarães, 2000.

[19] www.wpi.edu/Academic/Depts/Chemistry/Courses/CH2670/infrared.html

[20] <http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/quickir.htm>

[21] CARNEIRO, A. F. – Estabilização de enzimas para modificação de fibras sintéticas. Guimarães, Universidade do Minho, 2003. p. 69.

ARAÚJO, Mário de; CASTRO, E. M. de Melo e. - Manual de Engenharia Têxtil. Edição da Fundação Calouste Gulbenkian. p. 100.

<http://wwwchem.csustan.edu/Tutorials/INFRARED.HTM>

IBANES, C. [et. al.] – Effect of organic and inorganic nanofillers on the structure and mechanical properties of nylon 6 fibers. *Polymeric Materials: Science and Engineering*. 2002. p. 86

<http://users.argonet.co.uk/users/hoptonj/assets/IR2.PDF> (An Introduction to Infra Red Spectroscopy: a self-study booklet)