

Carla Manuela Pereira da Silva

# **TRATAMENTO ALCALINO E ENZIMÁTICO DE FIBRAS SINTÉTICAS**

**Dissertação para a obtenção do grau de mestre em  
Tecnologias de Fabricação**



**Departamento de Engenharia Têxtil**  
Universidade do Minho  
2002

*Às pessoas mais importantes da minha vida:  
minha família e meu namorado*

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao Doutor Artur Cavaco-Paulo, meu orientador, pela oportunidade que me deu de trabalhar na sua equipa e por toda a disponibilidade e paciência que teve comigo, ao longo deste ano de trabalho.

A todos os meus colegas do Laboratório de Investigação em Acabamentos, pelo companheirismo que sempre demonstraram.

À minha amiga Clarinda, pela amizade e incentivo.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que de algum modo me ajudaram na consecução deste objectivo.

A todos o meu muito obrigado.

## RESUMO

As enzimas são produtos naturais encontrados em abundância no corpo humano e na natureza, regulando um grande número de processos biológicos de forma específica e única.

Por esta razão, as enzimas desempenham um papel importante na indústria têxtil, como substituição de produtos químicos que têm um impacto negativo sobre o meio ambiente.

Uma das utilizações que tem sido investigada nos últimos anos, é o tratamento enzimático das fibras sintéticas, que normalmente era efectuado com produtos alcalinos, para melhorar o toque e a hidrofiliidade das mesmas.

É possível, através da utilização de nitrilases, proteases e esterases, a conversão de nitrilos em ácidos carboxílicos e a cisão hidrolítica de ligações amida e éster, respectivamente.

Este trabalho consiste numa análise comparativa, entre o tratamento alcalino e o tratamento enzimático e de que forma estes dois tratamentos contribuem para o melhoramento das propriedades físicas e químicas das fibras sintéticas estudadas.

Na execução deste estudo, foram aplicadas várias técnicas, como FTIR (espectroscopia por infravermelhos com transformadas de Fourier), para a detecção dos grupos terminais formados, a técnica DSC (*differential scanning calorimetry*), usada para determinação da temperatura de transição vítrea das fibras estudadas, entre outras.

O tratamento enzimático, mostra-se uma boa alternativa no melhoramento de algumas propriedades químicas e físicas, como a afinidade tintorial e a diminuição da rigidez à flexão, revelando-se assim, uma boa alternativa à caustificação das fibras sintéticas, poliéster, poliamida e acrílica.

## ABSTRACT

Enzymes are natural products founded in nature, wich catalyses a great variety of biologic processes.

For this reason, enzymes have an important role on textile industry as substitutes of some chemical products, wich have a negative effect on the environment.

In the past, the treatment of synthetic fibres used to be done with alkaline products, to improve their handle and hidrofility. Nowadays, the enzymatic treatment has been investigated as a replacement of the conventional process.

With the enzymes Nitrilases, Proteases and Esterases it is possible to convert nitrils into carboxylic acids and promote the hydrolytic cleavage of amide and ester bonds, respectively. This reactions can be very usefull for the treatment of synthetic fibres, wich contain these groups.

This study is based on a comparative analysis between the alkaline and enzymatic treatment, and in wich way this treatments influence the improvement of physical and chemical properties of the synthetic fibres studied.

In this work, several techniques as FT – IR (infrared spectroscopy), for the determination of formed groups, DSC (differential scanning calorimetry), for the determination of the glass transition temperature of the fibres, and others, were used.

The enzymatic treatment seams to be a good alternative for the improvement of some chemical and physical properties, such as dyeing affinity, and bending rigidity, and can be used as a substitute of the alkaline treatment on synthetic fibres.

## ABREVIATURAS

FT-IR – Espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier

DSC – *Differential Scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varrimento)

PET- Politereftalato de etilenoglicol

PAN – Poliacrilonitrilo

B – Módulo de resistência à flexão

2HB – Histerese do movimento de flexão

K – Coeficiente de absorção do meio

R – Reflectância

S – Coeficiente de difusão

Tg – Temperatura de transição vítrea

## ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
Abreviaturas.....	vi
Índice.....	vii
I – Apresentação do trabalho.....	1
II – Introdução teórica.....	3
1. As Fibras Sintéticas.....	4
1.1. Poliéster.....	6
1.1.1. Preparação do polímero.....	6
1.1.2. Extrusão.....	7
1.1.3. Composição química.....	8
1.1.4. Estrutura fina.....	9
1.1.5. Propriedades gerais.....	11
1.1.6. Produção mundial.....	13
1.2. Poliamida 6.6.....	13
1.2.1. Preparação do polímero.....	14
1.2.2. Extrusão.....	14
1.2.3. Composição química.....	15
1.2.4. Estrutura fina.....	15
1.2.5. Propriedades gerais.....	17
1.2.6. Produção mundial.....	20
1.3. Acrílica.....	21
1.3.1. Preparação do polímero.....	21
1.3.2. Extrusão.....	23
1.3.3. Composição química.....	24
1.3.4. Estrutura fina.....	24
1.3.5. Propriedades gerais.....	26
1.3.6. Produção mundial.....	28

2. As Enzimas.....	30
2.1. Hidrolases.....	30
2.1.1. Lipase.....	31
2.1.2. Protease.....	34
2.1.3. Nítilase e Nítril Hidratase.....	36
3. Materiais e Métodos.....	38
3.1. Materiais.....	39
3.1.1. Tecidos.....	39
3.1.2. Produtos auxiliares.....	40
3.2. Equipamento.....	41
3.2.1. Foulard.....	41
3.2.2. Dinamómetro.....	41
3.2.3. Unidade do Sistema Kawabata – KES – FB2.....	42
3.2.4. Espectrofotómetro de infravermelhos com transformadas de Fourier.....	42
3.2.5. Espectrofotómetro de reflexão.....	42
3.2.6. Sistema de Análises Térmicas – DSC.....	43
3.2.7. Outros aparelhos.....	43
3.3. Metodologias.....	44
3.3.1. Caustificação das fibras sintéticas.....	44
3.3.2. Tratamento enzimático das fibras sintéticas.....	44
3.3.2.1. Tratamento do poliéster e da acrílica com Lipase.....	45
3.3.2.2. Tratamento da poliamida com Protease.....	45
3.3.2.3. Tratamento da acrílica com Nítrilase e Nítril Hidratase.....	46
3.3.3. Determinação da perda de peso.....	47
3.3.4. Determinação da hidrofiliidade.....	47
3.3.5. Determinação da força de rotura por tracção.....	48
3.3.6. Propriedades de flexão: rigidez à flexão (B) e momento de histerese (2HB).....	48



3.3.7. Tingimento das amostras tratadas.....	51
3.3.8. Determinação do K/S no espectrofotômetro de reflexão.....	52
3.3.9. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC – <i>differential scanning calorimetry</i> ).....	53
3.3.10. Espectroscopia por infravermelhos com transformadas de Fourier.....	54
4. Apresentação de discussão dos resultados.....	56
4.1. Perda de peso.....	57
4.1.1. Tratamento alcalino.....	57
4.1.2. Tratamento enzimático.....	58
4.2. Hidrofilidade.....	59
4.2.1. Tratamento alcalino.....	59
4.2.2. Tratamento enzimático.....	61
4.3. Resistência e alongamento à rotura.....	62
4.3.1. Tratamento alcalino.....	62
4.3.2. Tratamento enzimático.....	63
4.4. Propriedades de flexão: rigidez à flexão (B) e momento de histerese (2HB).....	65
4.4.1. Tratamento alcalino.....	65
4.4.2. Tratamento enzimático.....	66
4.5. Variação do K/S ao longo da zona do visível.....	68
4.5.1. Tratamento alcalino.....	68
4.5.2. Tratamento enzimático.....	71
4.6. Determinação da temperatura de transição vítrea (Tg).....	72

4.7. Espectros de infravermelhos com transformadas de Fourier.....	75
4.7.1. Tratamento alcalino.....	77
4.7.2. Tratamento enzimático.....	79
5. Conclusões.....	83
6. Perspectivas futuras.....	89
7. Bibliografia.....	91

## I – APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O processamento a molhado de fibras têxteis, é uma das áreas mais promissoras para o uso de enzimas. Componentes das fibras como gorduras, ceras, amido, hemiceluloses, celulose, corantes, proteínas, entre outros, são substratos ideais para diferentes classes de enzimas.

Os primeiros trabalhos sobre a modificação de propriedades mecânicas, via enzimática, foram efectuados no algodão usando celulasas. Estes estudos foram desenvolvidos devido ao grande sucesso do uso de celulasas na formulação de detergentes, em tratamentos “*stone-wash*”, modificação de Lyocel e outros. Estas aplicações indicaram que as propriedades alteradas, estavam directamente ligadas ao nível de fibrilação, na superfície das fibras, especialmente as de flexão e corte dos tecidos.

Desde o início dos anos 90, muitos outros tratamentos enzimáticos têm sido investigados, usando outras fibras, outras enzimas e visando outro tipo de modificações. Novos tratamentos enzimáticos incluem a modificação de fibras protéicas e sintéticas com classes de enzimas como hidrolases, liases e oxiredutases. As propriedades que poderão ser modificadas, deverão estar relacionadas com alterações morfológicas, estruturais e químicas das fibras.

Uma das propriedades, que continua a ser objecto de estudo de vários investigadores, é a hidrofiliidade das fibras sintéticas, poliéster, poliamida e acrílica. Esta é uma das propriedades fundamentais para a sua performance e comportamento químico.

As fibras sintéticas, possuindo um número reduzido de grupos fortemente hidrofílicos (só possuem grupos -OH, -COOH ou -NH<sub>2</sub> nos extremos das macromoléculas), absorvem pouca água – fibras hidrofóbicas.

Esta propriedade superficial pode ser alterada quimicamente utilizando os acabamentos necessários para o efeito. O tratamento alcalino (caustificação), apresenta-se como uma das formas de conseguir algumas modificações na estrutura destas fibras. No entanto, mostra-se muito agressivo, provocando perdas de resistência mecânica, prejudiciais ao bom desempenho das mesmas,

pelo que se tem tentado substituir este tratamento pelo tratamento enzimático, além de ser um processo nocivo para o meio ambiente.

A conversão de nitrilos em ácidos carboxílicos e a cisão hidrolítica de ligações amida e éster, utilizando, nitrilases, proteases e esterases, conduz ao melhoramento da hidrofilidade e afinidade tintorial, das fibras sintéticas. Estes tratamentos, realizados industrialmente, requerem condições específicas, como temperatura e pH ótimos.

No entanto, nos estudos até agora realizados, tem-se verificado que, o grau de conversão enzimático é baixo, o que se deve, essencialmente, à fraca acessibilidade da enzima, ao substrato sintético, que possui um grau de compacticidade elevado.

Além da hidrofilidade, outras propriedades podem ser afectadas, com estes tratamentos, tais como a resistência mecânica, o peso, o brilho, a flexão, a afinidade tintorial, etc.

O objectivo do presente trabalho, consiste em fazer uma análise comparativa, entre os processos alcalino e enzimático, com base nas propriedades químicas, físicas e mecânicas dos tecidos tratados.

Apresentar-se-á uma discussão sobre o aumento da hidrofilidade, perda de peso e perda de resistência mecânica. Outras alterações, como afinidade tintorial, temperatura de transição vítrea e propriedades de flexão, serão também discutidas.

A evidência experimental, da acção hidrolítica das enzimas sobre as fibras, será verificada por espectroscopia de infravermelho (FT-IR).

Espera-se que o tratamento enzimático promova um ataque, às fibras estudadas, mais superficial e menos agressivo, que o tratamento alcalino.

## II – INTRODUÇÃO TEÓRICA

## II – INTRODUÇÃO TEÓRICA

### 1. As fibras sintéticas

A idéia de produzir fibras, não resultantes de processos existentes na natureza, mas sim, como consequência da acção inteligente do Homem, é relativamente recente.

O início da Química Têxtil deve, reportar-se ao ano de 1828 quando Friedrich Wohler, conseguiu a síntese da uréia, composto orgânico obtido, por um acaso, e que faz dele o pai da Química Orgânica. Mais tarde, Hermann Staudinger propõe a idéia das moléculas gigantes formadas de outras moléculas mais pequenas. As macromoléculas, compostas de milhares de átomos, têm propriedades especiais e completamente distintas das propriedades das pequenas moléculas. Nasceu assim, a possibilidade das fibras sintéticas. A organização dos hexágonos celulósicos em macromoléculas, fornece a demonstração prática da viabilidade de tal teoria [1].

Foi o americano Wallace H. Carothers que fez o desenvolvimento teórico e laboratorial da química das macromoléculas, chegando à produção de uma revolucionária fibra têxtil a que chamou NYLON. Esta fibra produziu um impacto decisivo na Indústria Têxtil, levando à fabricação de novos artigos, com propriedades, até aí, impensáveis, principalmente de resistência e finura, e despertou o interesse para o aparecimento de outras fibras sintéticas.

Em Fevereiro de 1935, Carothers e os seus colaboradores da equipa científica da Dupont, produziram NYLON 6.6, no entanto a produção industrial desta fibra, só se deu após a morte de Carothers (1937) em 1940 [1].

Após estas descobertas, a química dos altos polímeros começa a despertar a atenção para a produção de outras fibras sintéticas. Após 12 anos de experiências, Herbert Rein, conseguiu fundir o poliácridonitrilo (com soluções de elevado ponto de ebulição) e em 1942 nasceu a fibra ACRÍLICA, que só se comercializa após o termo da guerra 39/45: na Alemanha (BAYER) como DRALON, nos Estados Unidos (DU PONT) como ORLON.

O Poliéster é, por sua vez, o resultado da investigação dos ingleses John R. Whinfield e James T. Dickson, quando conseguem a policondensação do ácido tereftálico (derivado do petróleo) e do etilenoglicol (obtido a partir do carvão). Resulta um poliéster de alto peso molecular, capaz de ser fiado, formando filamentos com características para utilização têxtil.

Com estas descobertas ficou concluído o desenvolvimento básico da produção das fibras sintéticas que, como é sabido, revolucionaram toda a indústria têxtil pelos novos processos de transformação que motivou, e pelos novos artigos que permitiu produzir, criando novas possibilidades de consumo e de satisfação das necessidades dos consumidores dos objectos têxteis, quer para vestuário, decoração, têxteis utilitários da casa, ou para fins desportivos ou industriais [1].

### **Mercado Actual**

O mercado das fibras sintéticas tem vindo a crescer como se pode verificar pelos dados fornecidos pelo Organismo CENESTAP, em relação à produção mundial de fibras sintéticas, ao longo dos últimos doze anos. Os dados fornecidos apenas se referem aos valores de produção mundial até ao ano 2000 inclusivé [2].

**Quadro 1 – Produção mundial de fibras sintéticas.**

<b>Produção mundial de fibras sintéticas</b>	
<b>Ano</b>	<b>Produção (em milhões de toneladas)</b>
1989	14.75
1990	14.89
1991	15.27
1992	16.16
1993	16.59
1994	17.94
1995	18.38
1996	19.77
1997	22.40
1998	23.28
1999	24.51
2000	26.01

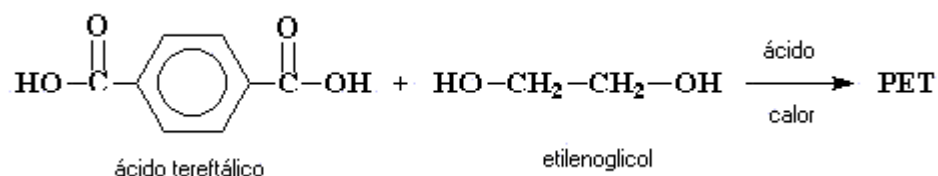
## 1.1. Poliéster

Inicialmente (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 substituição de ácidos dicarboxílicos alifáticos. Dois anos depois, obtiveram-se as primeiras fibras utilizáveis a partir do etilenoglicol e do ácido tereftálico ou do éster dimetílico. A partir desta altura, entram no mercado, pela primeira vez, fibras de poliéster compostas de tereftalato polietilenoglicol [3].

O politereftalato de etilenoglicol (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.

### 1.1.1. Preparação do polímero

A **reacção de condensação** entre dois grupos funcionais diferentes dá origem a outro grupo funcional [4]:



**Figura 1** – Reacção de condensação do PET.



**PET:**



**Figura 2** – Estrutura química do PET.

**1.1.2. Extrusão**

O ácido tereftálico e o etilenoglicol são tratados pelo calor em presença de catalisadores. O álcool metílico formado destila, e o éster diglicólico é precondensado no decurso desta operação.

A policondensação, que exige um período de tempo desde 5 a 8 horas, é efectuada sob pressão reduzida, num segundo reactor, a uma temperatura próxima dos 300°C para que o polímero fique suficientemente fluído, e o etilenoglicol que se forma possa ser arrastado pela destilação.

Actualmente, a pureza do ácido tereftálico e o uso de catalisadores específicos permitem fazer actuar directamente este ácido sobre etilenoglicol.

O polímero recolhido, no fim da policondensação, escorre sobre um tambor, é solidificado por jactos de água fria e cortado em grãos regulares que apresentam, muitas vezes, uma forma cúbica. Uma vez secos, estes grânulos são conduzidos para os pontos de fiação. É efectuada a **extrusão por via de fusão**.

Após os tratamentos finais, é feita estiragem a 90°C. Os referidos filamentos sofrem um alongamento no sentido longitudinal, o qual é 4-5 vezes o comprimento inicial, e ocorre paralelização da estrutura das macromoléculas.

O polímero fundido passa na fiação, depois de atravessar um sistema de distribuição, projectado de maneira a que se consiga uma mistura máxima e



#### 1.1.4. Estrutura fina

A fibra de poliéster, quando rapidamente arrefecida, é de natureza não cristalina.

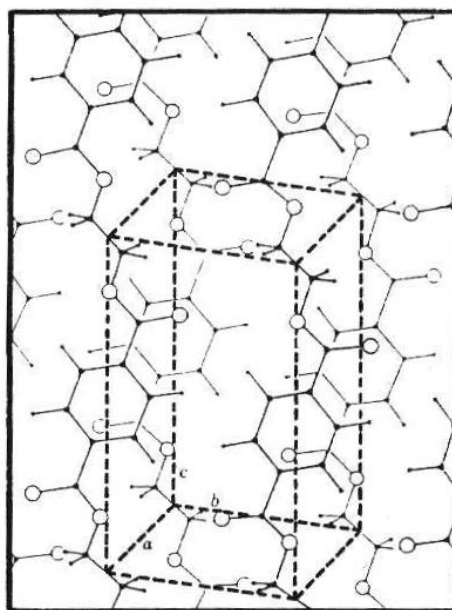
A cristalinidade obtem-se durante a estiragem. Os dois estados mais opostos da fibra apresentam as seguintes combinações relativamente à cristalinidade e à orientação [5]:

**Quadro 2** – Estados mais opostos da fibra de poliéster.

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 poli(etilenotereftalato) (PET) amorfo e vítreo de densidade  $1,33 \text{ g/cm}^3$ . Ao aquecer o polímero observa-se uma transição vítrea, a  $67^\circ\text{C}$  e, acima de  $100^\circ\text{C}$ , produz-se uma cristalização, que atinge velocidade máxima, a  $180^\circ\text{C}$ . 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 [3].

As cadeias moleculares encontram-se num estado quase totalmente estendido, ao longo do eixo c (fig. 4) 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 disponham sobre planos perpendiculares ao eixo da fibra [4].



**Figura 4** – Estrutura do politereftalato de etilenoglicol cristalino.

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. Ao aquecer o polímero, observa-se uma transição vítrea entre 69 e 77°C.

Pode dizer-se que as regiões não cristalinas estão divididas em duas partes, que diferem no grau de orientação e que se podem distinguir como fracções não cristalinas orientadas e desorientadas. Um aumento da temperatura de texturização provoca uma diminuição do grau de orientação da zona amorfa, o que provocará um aumento de absorção de corante [5].

### 1.1.5. Propriedades gerais

#### a) Recuperação de Humidade

Na fibra de poliéster, a taxa convencional de recuperação de humidade é 1,5% a 20°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 [1].

**Quadro 3** – Valores de recuperação da humidade do poliéster.

		Taxa convencional de recuperação de humidade (%)
<b>Poliéster</b>	Fibra descontínua	1,5
	Filamento	3,0

#### b) Transição vítrea

Ao aquecer o polímero, observa-se uma transição vítrea entre **69 e 77°C**.

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.

Macroscopicamente tem o mesmo aspecto, sendo no entanto, a arrumação interior diferente [5].

#### c) Grupos Terminais

Todas as fibras de poliéster contêm grupos carboxílicos (COOH) e hidroxilo (OH) terminais, em quantidade, que pode variar com as condições da 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 da qualidade do PET, já que os grupos hidroxilo influenciam, em 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 [5].

### **d) Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas da fibra de poliéster dependem do peso molecular do polímero e das condições do processo de fabricação.

São normalmente classificadas como fibras de elevada resistência à tracção e alongamento, possuindo também um valor elevado no que respeita à resistência à abrasão [5].

### **e) Propriedades tintoriais**

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.

O poliéster é mais difícil de tingir do que a poliamida.

### 1.1.6. Produção mundial

A partir dos anos 50, o poliéster começou a conquistar mercados e a tornar-se uma séria concorrente do algodão, devido às suas propriedades anti - ruga, boa resistência mecânica e rápida secagem. Hoje em dia é a fibra sintética mais comercializada.

De acordo com os dados do CENESTAP do ano corrente, a produção mundial da fibra de poliéster correspondente aos anos de 1998, 1999 e 2000, foi a seguinte [2]:

**Quadro 4** – Produção mundial da fibra de poliéster.

Ano	Produção (em milhões de toneladas)
1998	16.549
1999	17.879
2000	18.912

### 1.2. Poliamida 6.6

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.

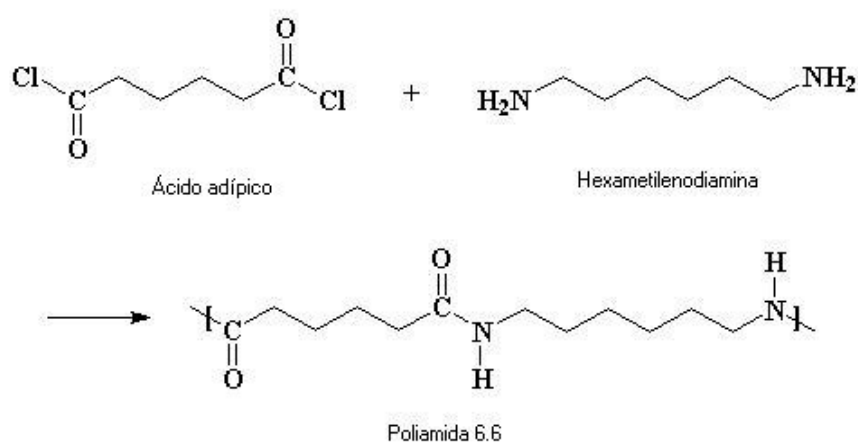
A poliamida tem elevada resistência mecânica, elasticidade e leveza, aliadas a um toque agradável, à estabilidade dimensional, ao bom desenrugamento e à rápida secagem.

### 1.2.1. Preparação do polímero

A fibra de poliamida 6.6, mais conhecida por nylon, foi a primeira fibra sintética a impor-se a nível mundial.

A poliamida 6.6 é produzida pela seguinte condensação:

Diácido (ácido adípico) + diamina (hexametilendiamina) → poliamida [4]



**Figura 5** – Polimerização da poliamida 6.6.

Estes dois monómeros podem ser fabricados a partir do benzeno e devem ser obtidos com um elevado grau de pureza.

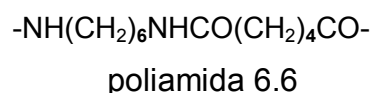
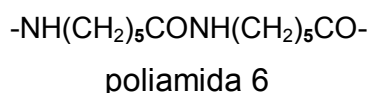
### 1.2.2. Extrusão

Os dois monómeros são dissolvidos, separadamente em metanol. Misturam-se as duas soluções e obtem-se um precipitado – o chamado *sal de nylon*. O sal de nylon é fundido, num reactor, no qual se dá a polimerização (280°C, 4 horas). O polímero fundido é, em seguida, enviado à fieira, na qual, por arrefecimento, se vai formar o filamento (**extrusão por via de fusão**). O filamento é depois estirado e eventualmente cortado [6].

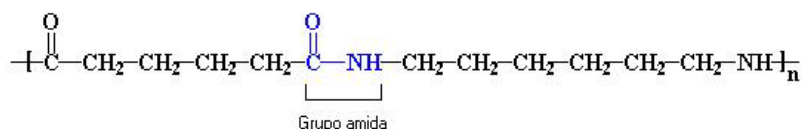


### 1.2.3. Composição química

A estrutura química da poliamida, 6 e 6.6 é muito idêntica, apenas difere no arranjo dos átomos nos grupos amida [3]:



A poliamida 6.6 apresenta a seguinte constituição química:



**Figura 6** – Constituição química da 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 [6].

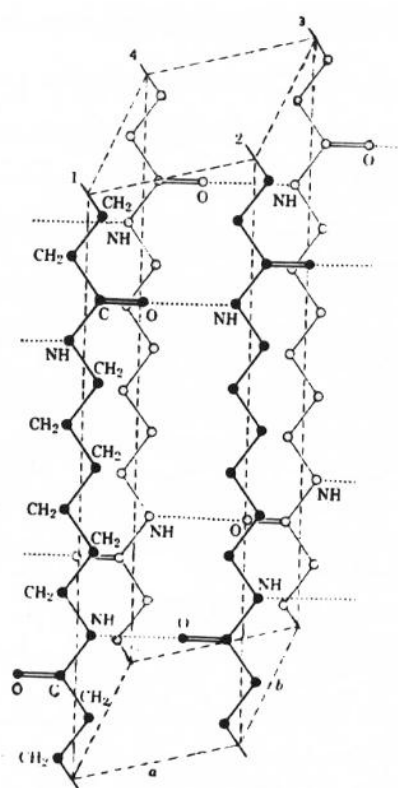
### 1.2.4. Estrutura fina

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

A poliamida 6.6 tem uma ordenação, alternadamente invertida, de forma que a sequência é a mesma, desde qualquer extremo da cadeia. Na poliamida 6.6, os 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 mais rápida, 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 [6].

A **poliamida 6.6** apresenta duas formas cristalográficas, que são conhecidas como formas  $\alpha$  e  $\beta$ . Nas amostras tratadas, termicamente, somente se encontra a forma  $\alpha$ , a qual é mais estável e predomina normalmente. Na forma  $\alpha$ , a célula elementar é tricíclica com  $a=4.9 \text{ \AA}$ ,  $b=5.4 \text{ \AA}$ ,  $c$  (eixo da fibra) =  $17.2 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 48.5^\circ$ ,  $\beta = 77^\circ$  e  $\gamma = 63,5^\circ$  [6].



**Figura 7** – Cristal  $\alpha$  da poliamida 6.6.

As cadeias moleculares interaccionam através de pontes de hidrogénio, formando estruturas secundárias (lâminas) e um simples agrupamento destes conduz à estrutura  $\alpha$ . A existência de pontes de hidrogénio é comprovada porque os átomos de oxigénio dos grupos CO de uma molécula situam-se sempre à frente dos grupos NH de uma molécula vizinha. A distância entre os átomos de oxigénio e nitrogénio é de  $2.8 \text{ \AA}$ , isto é, menos do que a distância que

têm normalmente as interações de Van der Waals e de acordo com as que se medem em outros cristais, que também têm pontes de hidrogénio entre grupos CO e NH. Quanto à forma  $\beta$ , sabe-se que as estruturas secundárias de pontes de hidrogénio são iguais às dos cristais  $\alpha$ , embora difiram na posição relativa. Nos cristais  $\alpha$ , cada estrutura secundária de moléculas movimenta-se sempre no mesmo sentido em relação à anterior, enquanto que, nos cristais  $\beta$ , 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  $\beta$ -queratina [6].

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 ( $1,220 \text{ g/cm}^3$ ) e amorfa ( $1,069 \text{ g/cm}^3$ ):

$$\alpha_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100$$

onde  $\alpha_c$  é a percentagem de cristalinidade,  $\rho$  é a densidade do substrato a caracterizar e  $\rho_a$  e  $\rho_c$  as densidades das fracções amorfas, e cristalina, respectivamente [6].

### 1.2.5. Propriedades gerais

#### a) Recuperação de humidade

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, o que explica o seu carácter hidrófobo. Mas, nem só a constituição química das fibras determina a sua absorção de humidade. Pode, também, ser influenciada pelas diferenças de estrutura fina das fibras, nomeadamente o arranjo das macromoléculas [6].

Para efeitos de transacção comercial, foi definida a taxa de recuperação de humidade, sendo a percentagem oficial da massa seca da fibra como a quantidade legal de humidade, que essa fibra pode conter.

**Quadro 5** – Valores de recuperação de humidade da poliamida [6].

		Taxa convencional de recuperação de humidade (%)
Poliamida 6.6	Fibra descontínua	6,25
	Filamento	5,75
Poliamida 6	Fibra descontínua	6,25
	Filamento	5,75
Poliamida 11	Fibra descontínua	3,50
	Filamento	3,50

A absorção de humidade das fibras de poliamida normais preparadas, a partir de aminoácidos, de diácidos e diaminas é proporcional ao conteúdo de grupos amida por 100 átomos de cadeia, como se pode ver na tabela seguinte [6]:

**Quadro 6** – Valores de recuperação de humidade em função dos grupos amida.

Poliamida	Taxa legal de recuperação de humidade (%)	Grupos amida /100 átomos de cadeia
<b>6.6</b>	4,2	14,3
<b>6</b>	4,4	14,3
<b>11</b>	1,3	8,3
<b>6.10</b>	2,0	11,1

### **b) Transição vítrea**

A transição vítrea ocorre a uma temperatura, a partir da qual se alteram as propriedades físicas e químicas da fibra. A porosidade é maior, facilitando a difusão do corante.

Ao aquecer o polímero, observa-se uma transição vítrea de **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 (Tg) [7].

### **c) Grupos Terminais**

As fibras de poliamida, tal como as de poliéster, possuem um reduzido número de grupos fortemente hidrofílicos.

Estas fibras apenas possuem grupos -OH, -COOH ou -NH<sub>2</sub>, nos extremos das macromoléculas, conferindo-lhes carácter hidrofóbico. O seu tingimento é consequentemente mais difícil.

A estrutura molecular influencia, indirectamente, em todas as propriedades da fibra e, directamente, nas propriedades químicas, tintoriais e absorção de humidade.

### **d) Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas das fibras de poliamida dependem do peso molecular do polímero e das condições do processo de fabricação. À medida que aumenta o peso molecular médio numérico, também aumenta a tenacidade destas fibras.

As fibras de poliamida possuem excelentes propriedades mecânicas:

- Elevada tenacidade;

- Elevada relação resistência/peso;
- Elevado alongamento à rotura;
- Excelente recuperação depois de deformadas;
- Elevada resistência à abrasão;
- Elevada resistência à flexão [6].

### e) Propriedades tintoriais

O mecanismo de tingimento da poliamida tem sido objecto de numerosos estudos. A poliamida foi a primeira fibra sintética a ser produzida e, quando surgiu o seu tingimento, este não foi isento de dificuldades.

Teoricamente, a poliamida pode ser tingida com todas as famílias de corantes, no entanto, devido ao facto de possuir grupos amino e carácter hidrofóbico, as fibras de poliamida são quase sempre tingidas com corantes aniónicos ou ácidos, corantes dispersos e em menor número com corantes reactivos.

Os corantes ácidos contêm grupos sulfónicos  $-SO_3H$ , que lhes conferem solubilidade e afinidade para com a poliamida. Os grupos sulfónicos, carregados negativamente, formam ligações iónicas com grupos amina que, em meio ácido, adquirem carga positiva [8].



### 1.2.6. Produção mundial

De acordo com os dados do CENESTAP do ano corrente, a produção mundial da fibra de poliamida, correspondente aos anos de 1998, 1999 e 2000, foi a seguinte [2]:

**Quadro 7** – Produção mundial da fibra de poliamida 6.6.

Ano	Produção (em milhões de toneladas)
1998	3.794
1999	3.828
2000	4.118

### 1.3. Acrílica

O acrilonitrilo foi produzido, pela primeira vez, em 1893, apenas com interesse 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 [2].

O homopolímero (PAN - poliacrilonitrilo) apresenta importantes dificuldades na sua transformação em fibra. As mais sérias referem-se à dificuldade de preparar uma solução de fiação adequada, à escassa termoplasticidade da fibra (torna difícil a estiragem) e as dificuldades no tingimento. 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 na proporção 5-10 %. A incorporação de um monómero com grupos ácidos (sulfónicos ou carboxílicos) melhora as propriedades tintoriais [9].

#### 1.3.1. Preparação do Acrilonitrilo e Polimerização

A designação genérica de fibras acrílicas aplica-se a uma família de fibras sintéticas que, quimicamente, são constituídas à base de acrilonitrilo; normalmente contêm 85% deste componente e uma percentagem pequena de um outro, que é adicionado para melhorar afinidades das fibras aos corantes ou modificar um pouco outras propriedades.

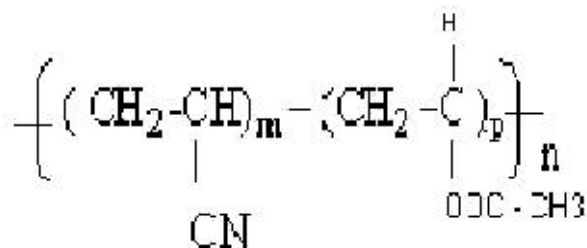
O acrilonitrilo pode ser preparado em duas etapas, a partir de óxido de etileno e do ácido cianídrico. Na primeira etapa, obtém-se solução aquosa de cianidrina etilénica a 55-60°C. O produto obtido evapora-se até ser atingida uma pureza cianidrina de 88 a 90%. A cloridrina etilénica decompõe-se espontaneamente em acrilonitrilo e água [9].

Finalmente, obtém-se acrilonitrilo de alta pureza por destilação.

O acrilonitrilo também pode ser obtido, por reacção do acetileno com ácido cianídrico a 85°C.

Também se pode preparar, usando acetaldeído e ácido cianídrico como matérias primas. O lactonitrilo, que se forma inicialmente, transforma-se depois em acrilonitrilo e água [9].

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



**Figura 8** – Copolímero da fibra acrílica.

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

As fibras acrílicas podem ser **93 a 94%** de poli(acrilonitrilo) e **6 a 7%** de acetato de vinilo, que será nesse caso, o comonómero. Na polimerização, utiliza-se, geralmente, um peróxido como catalisador a 40-50°C [9].

Os principais passos da polimerização do acrilonitrilo são:



## 1- Iniciação e propagação:

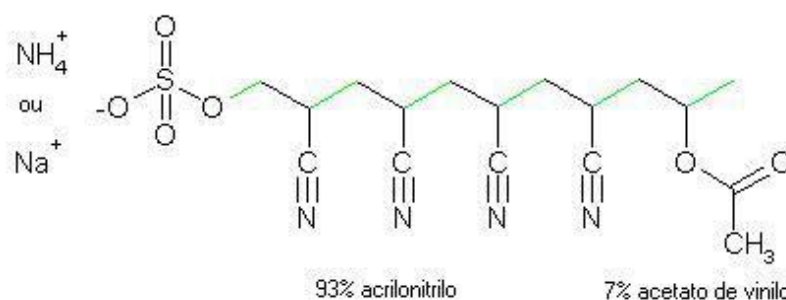
A etapa de **iniciação** consiste na activação de algumas moléculas do monómero pelos radicais primários, separados do iniciador.

A **propagação** da reacção em cadeia dá-se pela reacção das moléculas activadas com sucessivas moléculas de monómero, formando-se macroradicaís [4].

## 2- Terminação:

O processo de crescimento dos macroradicaís termina por reacção entre eles ou com alguma substância presente no sistema (terminação por acoplamento, desproporção ou transferência de cadeia) [4].

O polímero final apresenta a seguinte configuração:



**Figura 9 – Polímero final.**

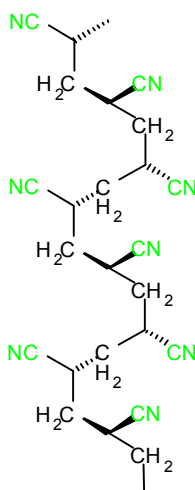
### 1.3.2. Extrusão

Há várias formas de preparar o monómero-acrilonitrilo, mas a mais vulgar é a partir do propileno (resultante do cracking do petróleo).

A extrusão pode ser feita por **via seca** ou por **via húmida**, por passagem num banho de água. A dimetilformamida ou dimetilacetamida são recuperadas por destilação [9].

### 1.3.3. Composição química

Certos compostos, contendo ligações duplas, sofrem alterações espontâneas. Esta alteração é conhecida como polimerização, em que a partir da ligação dupla, as moléculas pequenas se unem, de modo a formar longas cadeias poliméricas. Os compostos com grupo vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) polimerizam, dando origem a compostos polivinílicos [9].



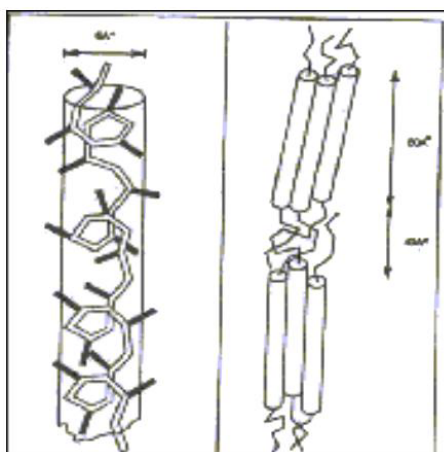
**Figura 10** – Constituição química da acrílica.

### 1.3.4. Estrutura fina

Inicialmente, a grande insolubilidade do PAN (poliacrilonitrilo) e a sua resistência ao inchamento, em solventes orgânicos, foram atribuídas à existência de pontes de hidrogénio e ao alto grau de cristalinidade do polímero.

Actualmente, considera-se que a fibra 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 dissolve 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 11 [9].



**Figura 11**

**Figura 12**

**Figura 11** - Modelo da cadeia de PAN, com forma em hélice.

**Figura 12** - 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 interacções intermoleculares são mais intensas nas zonas cristalinas que nas amorfas.

As fibras acrílicas comportam-se como se a sua estrutura correspondesse a uma mistura de regiões bem ordenadas (cristalinas) e de regiões menos ordenadas (amorfas) [9].

### 1.3.5. Propriedades gerais

#### a) Recuperação de humidade

Estas fibras são menos higroscópicas que as fibras de poliamida 6.6 e mais que as de poliéster.

Em atmosfera normal (20°C, 65% H.R.) a taxa de recuperação de humidade é de 2%.

Os acrílicos são, portanto, hidrófobos o que confere uma grande estabilidade às propriedades dinâmicas, relativamente ao molhado, assim como uma secagem rápida.

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

#### b) Transição vítrea

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 copolimerização do acrilonitrilo, com monómeros adequados, baixa a temperatura de transição vítrea para próximo de **90°C**. A composição qualitativa e quantitativa do copolímero escolhe-se, de tal modo que se possa tingir com corantes dispersos e básicos a temperaturas próximas da ebulição da água [9].

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, podendo repercutir-se na estabilidade das regiões vizinhas mais ordenadas [9].

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

### c) Grupos Terminais

As cadeias poliméricas das fibras acrílicas contêm:

- Unidades acrilonitrilo ( $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$ ), correspondentes a mais de 85% em peso das fibras;
- Unidades com grupos ácidos, que existem em pequena percentagem por vezes inferior a 1%. Entre os comónómeros deste tipo encontram-se os ácidos: acrílico, itacónico, alilsulfúrico e estirenosulfónoco;
- Grupos básicos na ordem dos 6 %. Os comónómeros mais usuais são vinilpiridina, acrilamida e etilenamina;
- Comónómero neutro entre 5 a 8 %. Os comónómeros são o acrilato de metilo, metacrilo de metilo e acetato de vinilo [9].

### d) Propriedades mecânicas

Em termos gerais, pode dizer-se que as tenacidades das fibras acrílicas se situam entre as da viscose e as da poliamida, sendo superiores às da lã, similares às do algodão e inferiores às do poliéster. As maiores tenacidades correspondem às fibras, que se apresentam, sob a forma de filamento contínuo. A tenacidade destas fibras pode oscilar entre 2,8 e 5,5 g/dtex.

Estas fibras possuem também um elevado alongamento à rotura, elevada resistência ao rasgo, elevada resistência à deformação e, devido ao seu elevado módulo inicial, possuem uma elevada resistência à rotura [9].

### e) Propriedades tintoriais

A elevada temperatura de transição vítrea, causada pelo elevado grau de cristalinidade, implica que para se conseguir tingir esta fibra é necessário ultrapassar os 105°C, a fim de vencer a compacticidade da sua estrutura. No entanto, ocorreriam deformações irreversíveis na fibra, pelo que o material 100% poliácrlonitrilo se considera impossível de tingir. Além disso, a absorção seria tão rápida que se tornaria impossível obter tintos igualados.

Para tingir satisfatoriamente as fibras, foi necessário modificar o polímero. Para isso, procedeu-se à preparação de copolímeros de acrlonitrilo com 5-10% de diversos monómeros. Deste modo, consegue-se aumentar a velocidade de difusão dos corantes.

Alguns monómeros contêm grupos sulfónicos ou carboxílicos, outros contêm grupos com nitrogénio básico. As fibras resultantes podem ser tingidas a temperaturas superiores a 90°C, sem ser necessário a adição de um transportador ao banho de tingimento.

Os corantes mais utilizados no tingimento da fibra acrílica são os corantes catiónicos.

### 1.3.6. Produção mundial

No nosso país, é desde 1976, produzida uma fibra acrílica pela FISIFE, fibra VONNEL, segundo o processo japonês da Mitsubishi. A capacidade de produção anual ronda as 23 000 toneladas.

De acordo com os dados do CENESTAP do ano corrente, a produção mundial da fibra de poliamida, correspondente aos anos de 1998, 1999 e 2000, foi a seguinte [2]:

**Quadro 8** – *Produção mundial da fibra acrílica.*

<b>Ano</b>	<b>Produção (em milhões de toneladas)</b>
1998	2.668
1999	2.513
2000	2.669

## 2. As enzimas

As enzimas usadas neste trabalho pertencem à classe das Hidrolases e das Liases, pelo que, serão analisadas pormenorizadamente.

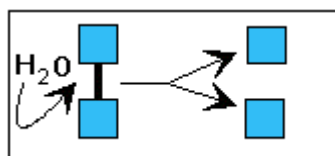
### 2.1. Hidrolases

As hidrolases pertencem à classe 3 da classificação de enzimas, pertencendo-lhes o papel mais importante nos processos enzimáticos industriais, dado que aproximadamente 80% das enzimas usadas industrialmente se incluem nesta classe.

As hidrolases catalisam a clivagem hidrolítica das ligações C-O, C-N e 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) [10].

Estas reacções são praticamente irreversíveis e são do tipo esquematizado a seguir:



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.

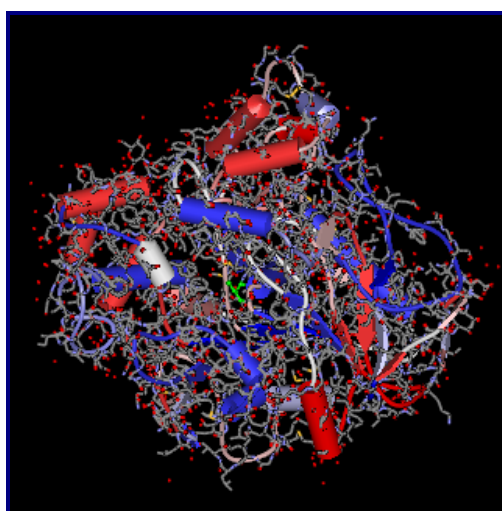
### 2.1.1. Lipase

As lipases são enzimas que pertencem à classe das hidrolases. Nesta classe inclui-se um vasto número de enzimas que têm como função principal o desdobramento de compostos por reacção com água (hidrólise) [11].

Estas reacções são praticamente irreversíveis e são do tipo:



A enzima usada no tratamento do poliéster e da acrílica, é uma enzima de origem microbiana (*Cândida rugosa triacylglycerol lipase*) (EC 3.1.1.3), adquirida comercialmente da SIGMA, com actividade média declarada de 724U/mg enzima, em que uma unidade hidrolisa 1µmole de ácido de um triglicérido numa hora a pH = 7 e a uma temperatura de 37°C.



**Figura 21** – Estrutura da Lipase de *Cândida rugosa* [11].

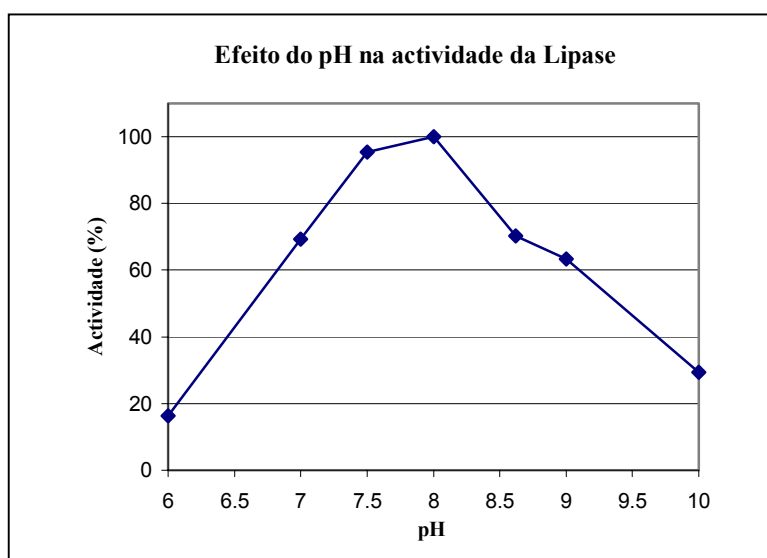
A medição da actividade desta enzima foi efectuada, por outros investigadores, segundo o método adaptado de Trzeinska et al (2001).

A actividade foi medida numa solução de *p-nitrophenyl Palmitate* (pNPP); um volume de 8mM desta solução, em 2-propanol, foi misturado com 19 volumes de 0,5 mM de ácido dioxicolico, em 0,05 M de tampão fosfato, a pH= 8, contendo 0.05% (p/V) de goma arábica.

A preparação enzimática foi incubada com solução de substrato, durante 15 minutos a 37°C. A reacção foi interrompida com adição de acetona e o *p-nitrophenol* foi medido espectrofotométricamente a 400nm [12].

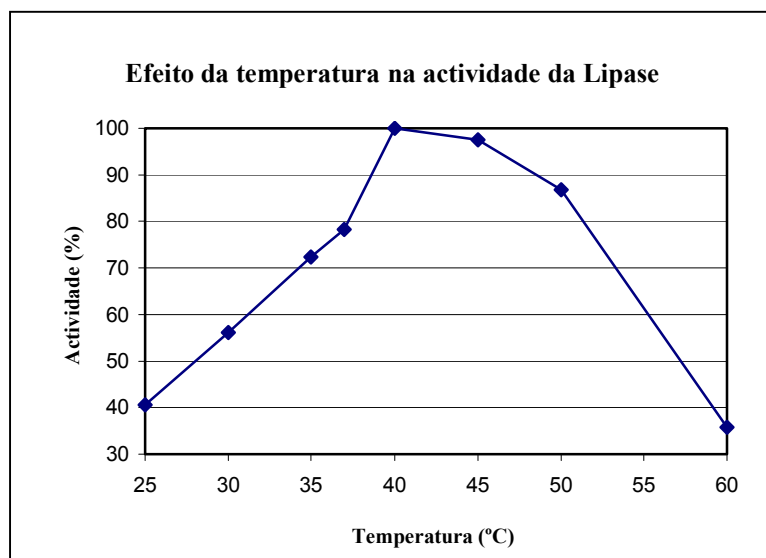
A máxima actividade da Lipase foi observada a pH=8. Abaixo e acima deste valor, a actividade da enzima reduz-se consideravelmente.

A Lipase mantém 60% da sua actividade num intervalo de pH, que vai de 7 a 9 [12].



**Figura 23** - Efeito do pH na actividade da Lipase; 100% corresponde a uma actividade de  $62\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{mg}_{\text{enzima}})$ , com  $\text{pH}_{\text{óptimo}} = 8$ ; ( $T = 37^\circ\text{C}$ ) [12].

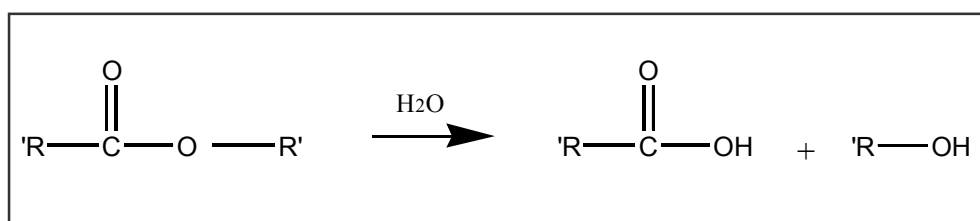
A actividade da Lipase aumenta com a temperatura, obtendo-se um máximo de actividade a 40°C. Acima desta temperatura a actividade da enzima diminui progressivamente. A Lipase mantém 70% da sua actividade entre 35 e 50°C [12].



**Figura 24** – Efeito da temperatura na actividade da lipase; 100%, corresponde a uma actividade de 55  $\mu\text{mol/h.mg}_{\text{enzima}}$ ; (pH = 7,5) [12].

Esta lipase, foi utilizada com a finalidade de quebrar as ligações éster, na estrutura do poliéster, e provocar uma diminuição dos grupos éster, no comonómero da fibra acrílica.

O esquema hidrolítico da acção desta enzima é o seguinte:



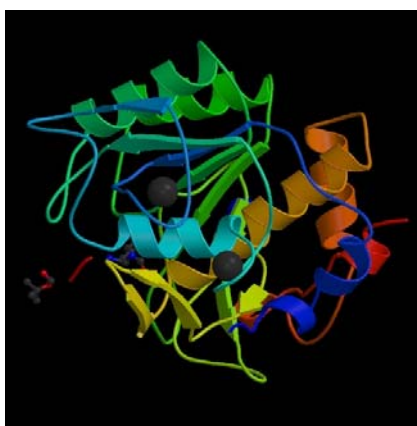
**Figura 22** – Esquema hidrolítico da acção da enzima Lipase.

### 2.1.2. Protease

A enzima Alcalase 3.0 T é uma “Serine Protease” que também pertence à classe das hidrolases (EC 3.4.21.62) [10].

A Protease utilizada, no tratamento da poliamida, foi uma enzima proveniente do *Bacillus globogii* (*Bacillus licheniformis*), obtida comercialmente da NOVOZYMES.

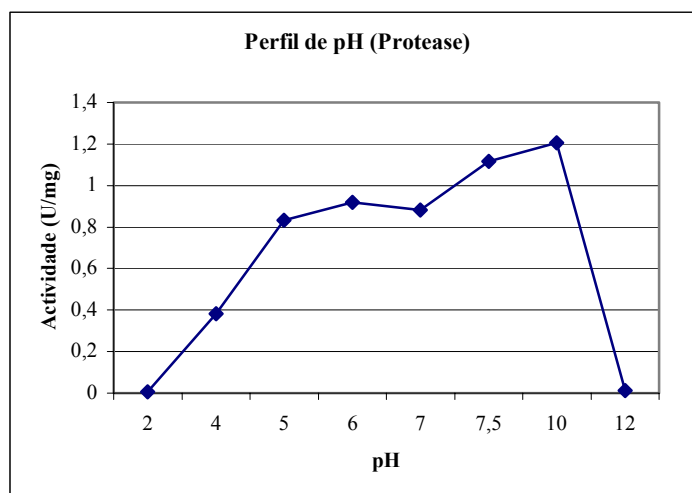
A actividade declarada desta enzima é de 1,11 U/mg de enzima, em que uma unidade é definida como a quantidade de enzima, que hidrolisa caseína, para produzir cor equivalente a 1  $\mu$ mole de tirosina por minuto, a 37°C e pH=7,5 [13].



**Figura 25** – Estrutura da “Serine protease” (*Subtilisin Carlsberg*) [13].

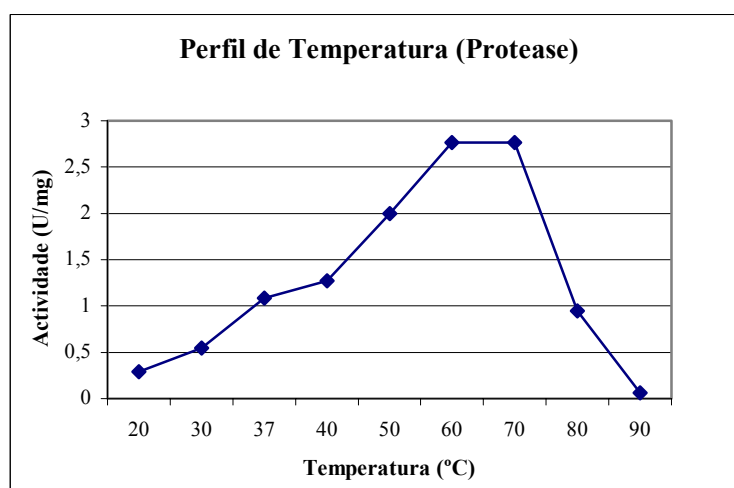
O método utilizado, por outros investigadores, para a medição da actividade da Alcalase foi o Método Colorimétrico. O princípio deste método baseia-se na degradação da caseína, por parte da enzima, transformando-a em aminoácidos. O teor em aminoácidos, é medido espectrofotométricamente a 660nm, usando como padrão o aminoácido L – Tyrosin [13].

A actividade da Protease, foi medida num intervalo de pH de 2 a 12, observando-se a actividade máxima a pH = 9. Esta enzima mantém 60% da sua actividade num intervalo de pH de 5 a 10 [13].



**Figura 27** – Efeito do pH na actividade da Protease [13].

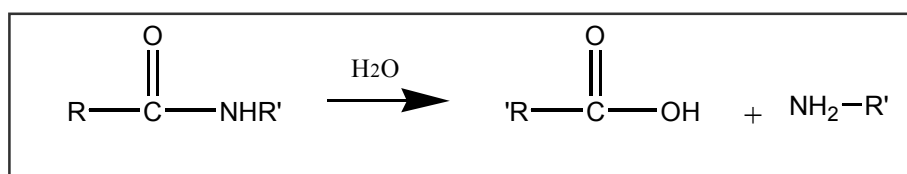
O efeito da temperatura foi estudado num intervalo de 20 a 90°C, observando-se a actividade máxima entre 60 e 70°C.



**Figura 28** – Efeito da temperatura na Protease [13].

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

O esquema hidrolítico da actuação desta enzima é o seguinte:



**Figura 26** – Esquema hidrolítico da acção da enzima Protease.

### 2.1.3. Nitrilase e Nitril Hidratase

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.

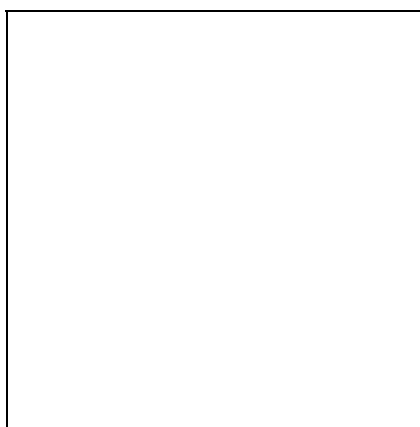
A enzima Nitrilase (EC 3.5.5.1), pertencente à classe das Hidrolases converte os grupos nitrilo (CN), nos seus ácidos carboxílicos (COOH) correspondentes [10].

A enzima Nitril Hidratase (EC 4.2.1.84), pertencente à classe das Liases (classe de enzimas que catalisam reacções reversíveis, não hidrolíticas de remoção-fixação), convertendo parte dos grupos nitrilo (CN) em amidas correspondentes (CONH<sub>2</sub>), por incorporação de uma molécula de água.

Estas enzimas, produzidas a partir do microorganismo *Rhodococcus rhodochrous*, foram obtidas comercialmente da ZYLEPSIS.

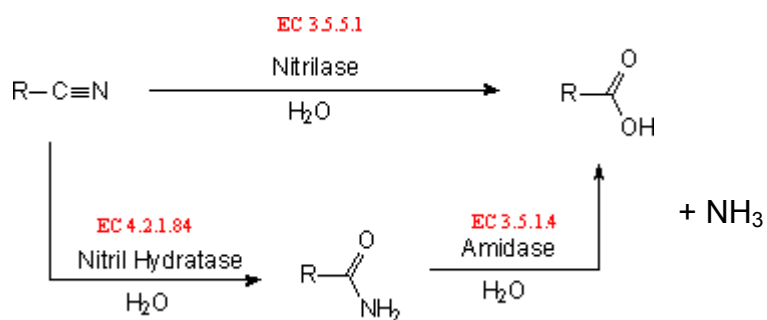
A Nitrilase tem actividade declarada de 1 U/mg de enzima, em que uma unidade é definida como a quantidade necessária para converter 1 μmole de benzonitrilo em ácido benzóico em um minuto.

A nitril hidratase tem uma actividade declarada de 1U/mg de enzima, em que uma unidade é definida como a quantidade necessária para converter 1 μmole de 3-(4-metoxifenil)propionitrilo em ácido 3-(4-metoxifenil)propionamida em um minuto [14].



**Figura 29** – Estrutura da Nitrilase do *Rhodococcus Rhodochrous* [15].

O esquema hidrolítico de actuação destas enzimas apresenta-se da seguinte forma:



**Figura 30** – Esquema hidrolítico da acção das enzimas Nitrilase e Nitril Hidratase.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Tecidos

Os tecidos utilizados neste trabalho, foram adquiridos na fase de acabado.

**Quadro 9** – Características dos tecidos utilizados.

CARACTERIZAÇÃO DOS TECIDOS		
Poliéster	<b>FIO DE TEIA</b> Massa Linear	29 Tex
	<b>FIO DE TRAMA</b> Massa Linear	29 Tex
	<b>ESTRUTURA</b> Composição Debuxo Nº de fios/cm Nº de passagens/cm Peso (g/m <sup>2</sup> )	100% poliéster Tafetá 18 18 107
Poliamida	<b>FIO DE TEIA</b> Massa Linear	25 Tex
	<b>FIO DE TRAMA</b> Massa Linear	25 Tex
	<b>ESTRUTURA</b> Composição Debuxo Nº de fios/cm Nº de passagens/cm Peso (g/m <sup>2</sup> )	100% poliamida Tafetá 26 26 128

<b>Acrílica</b>	<b>FIO DE TEIA</b> Massa Linear	12 Tex
	<b>FIO DE TRAMA</b> Massa Linear	12 Tex
	<b>ESTRUTURA</b>  Composição  Debuxo Nº de fios/cm Nº de passagens/cm Peso (g/m <sup>2</sup> )	100% acrílica (93% acrilonitrilo + 7% acetato de vinilo) Tafetá 36 36 82

### 3.1.2. Produtos Auxiliares

Os principais produtos usados nos ensaios realizados foram os seguintes:

**Quadro 10** – Principais produtos utilizados.

<b>TRATAMENTOS</b>	<b>PRODUTOS</b>
<b>Caustificação dos tecidos de poliéster, poliamida e acrílica</b>	Hidróxido de Sódio (NaOH) (conc.)
	Leophen (molhante)
<b>Tratamento enzimático</b>	Enzimas (lípase, protease, nitrilase e nitril hidratase)
	Ácido dioxicólico
	Tampão fosfato 50mM
	Tampão acetato de sódio com 5 mM de acetato de cálcio
<b>Tingimentos</b>	Corante ácido ( <i>Telon Bleu AFN</i> ) (BAYER)
	Corante catiónico (Azul de Metileno) (CARLOERBA)

## **3.2. Equipamento**

### **3.2.1. Foulard**

Aparelho de tingimento e acabamento por impregnação, utilizado para a caustificação dos tecidos estudados.

Marca: Roaches

Modelo: BVHP MK II 350

Características Técnicas:

- pressão máxima – 2,5 bar;
- intervalo de variação de velocidade de 0 a 5 m/min;
- volume de banho de 40 a 100 ml;
- taxa de expressão: 40%

### **3.2.2. Dinamómetro**

Aparelho utilizado para medir a resistência e o alongamento à rotura dos tecidos tratados.

Marca: Hounsfield S- Series Testing.

Modelo: H 10 KS – UTM

Características Técnicas:

- extensibilidade: 0,001 a 1000 mm por minuto, para forças superiores a 5 KN; 500 mm por minuto, para forças superiores a 10 KN.

### **3.2.3. Unidade do Sistema Kawabata – KES FB – 2**

Aparelho utilizado na medição da rigidez à flexão dos tecidos estudados da Kato Tech. Co, Ltd.

Esta unidade, do sistema de aparelhos Kawabata, é constituída por duas partes, parte mecânica (KES - FB - M2) e parte electrónica (KES – FB - E2).

Características Técnicas:

- sensibilidade de torque:  $2 * 1$
- voltagem: X – 0,2 V/cm; Y – 0,5 V/cm

### **3.2.4. Espectrofotómetro de Infravermelhos com transformadas de Fourier – FTIR**

Aparelho utilizado para a determinação dos grupos característicos das fibras estudadas.

Marca: Michelson

Modelo: Bomem M Series

Características Técnicas:

- resolução –  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.5. Espectrofotômetro de reflexão

Aparelho utilizado para a determinação do valor de K/S das amostras tingidas.

Marca: Datacolor

Modelo: Spectraflash 600 plus

Características Técnicas:

- 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:  $\Delta E < 0,25$  (média), :  $\Delta E < 0,4$  (máximo);
- repetibilidade: 0,01  $\Delta E$ .

### 3.2.6. Sistema de Análises Térmicas DSC

Sistema utilizado para a determinação da temperatura de transição vítrea das amostras tratadas.

Marca: Mettler.

Modelo: 821e

Características Técnicas:

- fluxo de Argon com elevada pureza (N50 Ar líquido, a 35 cm<sup>3</sup>. min<sup>-1</sup>).

### 3.2.7. Outros aparelhos

Foram ainda utilizadas balanças de precisão, um medidor de pH e uma estufa, para acondicionamento das amostras.

### **3.3. Metodologias**

#### **3.3.1. Caustificação das fibras sintéticas**

A caustificação dos tecidos estudados, foi realizada com base numa receita padrão. As amostras foram impregnadas no *foulard* à temperatura ambiente, usando uma taxa de expressão de 40%. Os banhos de caustificação continham as seguintes concentrações:

Banho 1: 0 g/l NaOH + 5 g/l de molhante (Leophen)

Banho 2: 70 g/l NaOH + 5 g/l de molhante (Leophen)

Banho 3: 150 g/l NaOH + 5 g/l de molhante (Leophen)

Banho 4: 300 g/l NaOH + 5 g/l de molhante (Leophen)

A concentração utilizada, industrialmente, na caustificação das fibras sintéticas é a de 300g/l, daí se ter testado esta concentração em conjunto com duas concentrações mais baixas (70 g/l e 150 g/l).

Depois de impregnadas, as amostras foram colocadas em repouso durante 2 horas e, posteriormente, lavadas com água quente e fria até pH neutro. As amostras foram condicionadas durante 24 horas a 20°C e 65% de humidade relativa.

### 3.3.2. Tratamento enzimático das fibras sintéticas

O tratamento enzimático das fibras sintéticas estudadas, foi efectuado, segundo as condições de pH e temperatura óptimos das enzimas utilizadas.

#### 3.3.2.1. Tratamento do Poliéster e da Acrílica com Lipase

O tratamento enzimático das amostras de poliéster e acrílica, com a enzima Lipase, foi realizado nas seguintes condições:

**Quadro 11** – Tratamento enzimático do poliéster e da acrílica com Lipase.

<b>Tratamento enzimático do poliéster e da acrílica</b>	3 g de tecido de fibra poliéster
	3 g de tecido de fibra acrílica
	Enzima (Lipase); C = 10mg/ml
	Ácido dioxicólico; C = 0,5 M
	Tampão fosfato (pH = 7,8); C = 50mM
	R:B = 1:50
	Temperatura: 37°C
	Tempo de incubação: 3 horas

O tratamento foi efectuado num banho a 37°C com agitação. No final, as amostras foram devidamente lavadas, com água quente e fria até se obter um pH neutro.

O tratamento do poliéster foi feito separadamente do da acrílica.

#### 3.3.2.2. Tratamento da Poliamida com Protease

As condições de tratamento da poliamida com Protease foram as seguintes:

**Quadro 12** – Tratamento enzimático da poliamida com Protease.

<b>Tratamento enzimático da poliamida</b>	3 g de tecido de fibra poliamida
	Enzima (Protease – Alcalase)); C = 20mg/ml
	Tampão acetato (pH = 7,5); C = 5mM
	R:B = 1:50
	Temperatura: 37°C
	Tempo de incubação: 5 dias

O tratamento foi efectuado num banho a 37°C com agitação. No final, as amostras foram devidamente lavadas, com água quente e fria até se obter um pH neutro.

### 3.3.2.3. Tratamento da Acrílica com Nitrilase e Nitril Hidratase

A acrílica foi tratada nas seguintes condições:

**Quadro 13** – Tratamento enzimático da acrílica com Nitrilase e Nitril Hidratase.

<b>Tratamento enzimático da acrílica</b>	3 g de tecido de fibra acrílica
	Enzimas (Nitrilase e Nitril Hidratase); C = 1,33 mg/ml
	Tampão fosfato (pH = 7,6); C = 50mM
	R:B = 1:50
	Temperatura: 30°C
	Tempo de incubação: 4 dias

O tratamento foi efectuado num banho a 30°C com agitação. No final, as amostras foram devidamente lavadas, com água quente e fria até se obter um pH neutro.



### **Tempo de tratamento**

O valor da concentração de enzima a utilizar nos tratamentos, foi encontrado depois de se terem realizado ensaios preliminares. Foram adoptados os valores com melhor compromisso entre concentração de enzima e perda de resistência.

Foram usadas baixas concentrações de enzimas, pois a quantidade disponível em laboratório era diminuta. Optou-se então por tratar os tecidos num tempo mais longo, de modo a que a pequena quantidade de enzima utilizada pudesse actuar devidamente, sem prejudicar os tecidos. O tempo de tratamento do poliéster foi bastante mais curto que o das outras fibras, pois a Lipase usada, possui um tempo de meia-vida, mais curto que as outras enzimas (1,1 horas). A Protease actuou, durante mais tempo, pois possui um tempo de meia-vida, superior a cinco dias. Como não era conhecido, o tempo de meia-vida da Nitrilase e da Nitril Hidratase, optou-se por fazer o tratamento da acrílica, durante 4 dias, sem, no entanto, se ter certeza se seria o tempo adequado.

### **3.3.3. Determinação da perda de peso**

A perda de peso, por parte das amostras tratadas, é um factor importante a determinar, visto que, com os tratamentos efectuados, quebram-se ligações, que podem provocar a diminuição deste valor.

A perda de peso, por parte das amostras tratadas, quer com NaOH, quer com enzimas, foi obtida pesando as amostras, antes e depois do tratamento, com o devido tempo de condicionamento (as amostras foram secas 4 horas a 105°C e condicionadas 24 horas a 20°C e 65% humidade relativa).

### **3.3.4. Determinação da Hidrofilidade**

Esta propriedade foi avaliada medindo o tempo de absorção da gota de água, de acordo com a norma AATCC -70 – 2000. Esta norma foi empregue por permitir uma medição rápida e fácil da molhabilidade dos tecidos.

Uma gota de água é deixada cair de uma altura fixa para a superfície da amostra, sendo medido o tempo requerido para a reflexão especular da gota desaparecer. O provete é preso com tensão constante à superfície que lhe serve de suporte. A bureta, contendo água destilada, é ajustada de modo a debitar um caudal de uma gota cada cinco segundos. A superfície do tecido, deve estar um centímetro abaixo da ponta da bureta e o cronómetro começa a contagem logo após a queda da gota. O cronómetro é parado, quando o líquido na superfície do tecido deixa de apresentar reflexão especular.

Os provetes usados neste ensaio foram condicionados durante 24 horas a 20°C e 65% de humidade relativa.

### **3.3.5. Determinação da força de rotura por tracção**

O tratamento alcalino e o tratamento enzimático provocam alterações na estrutura das fibras, podendo provocar perdas de resistência mecânica por parte destas.

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

Mediu-se a força e alongamento à rotura a seco para uma distância inicial entre as garras do dinamómetro de 20 cm. As dimensões dos provetes foram de 30 cm (direcção da teia) por 5 cm (direcção da trama). Antes do ensaio, os provetes foram condicionados 24 horas a 20°C e a 65% de humidade relativa. A velocidade constante, para todos os ensaios, foi de 100 mm por minuto e a carga utilizada foi de 4 KN. Foram utilizados 10 provetes para cada amostra, e as perdas de resistência e de alongamento à rotura, foram calculadas relativamente às amostras tratadas nas mesmas condições, mas só com tampão.

### 3.3.6. Propriedades de flexão: rigidez à flexão (B) e momento de histerese (2HB)

O “toque” de um tecido é um fenómeno psicológico, que implica a capacidade dos dedos fornecerem uma sensação, por um lado, precisa e discriminadamente, e por outro lado, do cérebro integrar e exprimir os resultados sob a forma de uma apreciação única [17].

Uma primeira tentativa para exprimir as componentes elementares do “toque” em termos de mecânica e de física, capazes de serem medidas por métodos objectivos e quantitativos, é atribuída a Peirce em 1930. A propriedade considerada por Peirce foi essencialmente a rigidez à flexão, à qual ele adicionou a compressibilidade e a espessura do tecido que constituem uma outra componente importante do “toque”. Os principais parâmetros introduzidos por Peirce, são calculados a partir do comprimento de flexão do provete do tecido, do seu comprimento total e da sua massa por unidade de superfície, são: a rigidez à flexão e o módulo de flexão.

Em 1968, o professor Kawabata iniciou uma série de trabalhos experimentais, a fim de encontrar uma definição objectiva do “toque” de tecidos.

A expressão primária do toque para definir rigidez foi a sensação ligada à rigidez à flexão. A propriedade de “nervosidade” reforça esta sensação; um tecido de contextura compacta e fabricado com fios nervosos e elásticos possui esta propriedade mais acentadamente [17].

O professor Kawabata e os seus colaboradores colocaram o problema de verificar se as propriedades elementares definidas anteriormente podiam ser objecto de uma medida laboratorial. Esta avaliação consistiu em fazer substituir o processo de apreciação subjectiva dos peritos, pelo processo de apreciação objectiva.

O aparelho de medida, que permite estudar o comportamento à flexão, é o **KES- FB2 – Medidor de Flexão Pura**. Este aparelho permite estudar este comportamento em condições de solicitação simples com duas curvaturas

$K = -2,5 \text{ cm}^{-1}$  e  $K = 2,5 \text{ cm}^{-1}$  (respectivamente avesso e direito do tecido), a uma taxa constante de  $0,5 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$ ; a variável medida é o momento de flexão  $M$ , por unidade de largura ( $\text{gf.cm/cm}$ ).

A amostra é colocada verticalmente para prevenir o efeito da gravidade.

A transmissão do movimento de curvatura da amostra é feita através de um torniquete, que faz mover uma maxila à qual se encontra presa uma das extremidades da amostra. A amostra é então impelida a realizar uma curvatura entre  $K = -2,5 \text{ cm}^{-1}$  e  $K = 2,5 \text{ cm}^{-1}$ , com uma razão de curvatura constante ( $0,50 \text{ cm}^{-1}/\text{seg}$ ).

Do gráfico de flexão deduzem-se dois parâmetros:

- a) a **rigidez à flexão B** por unidade de largura, estimada pela inclinação média da curva entre  $K = 0,5$  e  $K = 1,5$  e expressa em  $\text{gf.cm}^2/\text{cm}$ ;
- b) o **momento de histerese 2HB**, sempre por unidade de largura, avaliada pela amplitude média da zona de histerese no mesmo intervalo e expressa em  $\text{gf.cm/cm}$  [18].

Os valores  $B$  e  $2HB$  serão obtidos pela substituição em fórmulas de alguns valores lidos directamente dos gráficos obtidos (a, b, c e d) [17]:

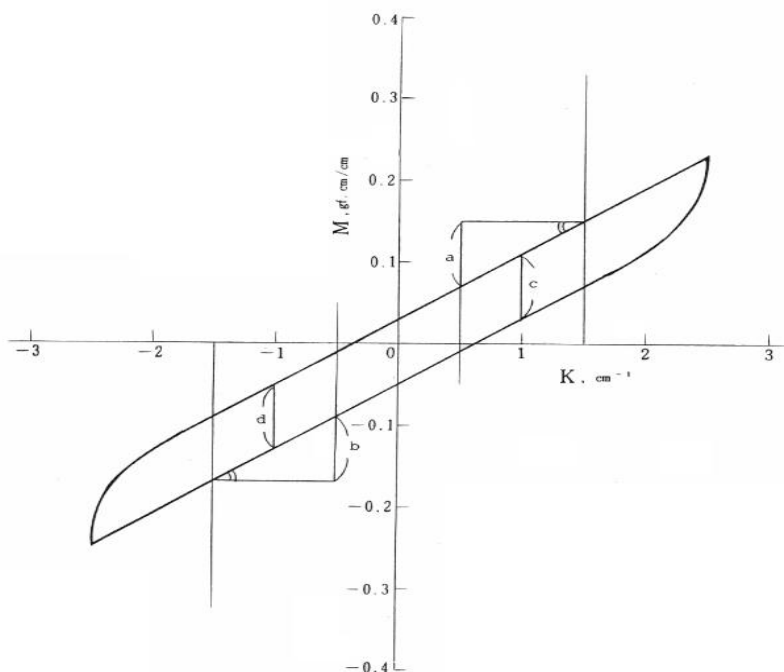
Quanto menores, forem estes valores, menos rígida se apresenta a amostra, sendo portanto mais sensíveis à flexão.

**B: rigidez à flexão**

$$\frac{a+b}{2} * 0.05 \text{ gfc}m^2 / \text{cm}$$

**2HB: momento de histerese**

$$\frac{c+d}{2} * 0.05 \text{ gfc}m / \text{cm}$$



**Figura 31** – Aspecto do gráfico que se obtém para cada amostra ensaiada.

Pretendeu-se com este teste medir a rigidez à flexão dos tecidos tratados com hidróxido de sódio e com enzimas.

Para cada amostra, efectuaram-se testes na extremidade inferior e superior de cada direcção.

Os valores finais foram obtidos através do cálculo da média entre os valores da teia e os valores da trama. As dimensões dos provetes ensaiados foram de 20 por 20 cm.

### 3.3.7. Tingimento das amostras tratadas

As amostras tratadas com NaOH e com enzimas foram tingidas na máquina AHIBA, com dois tipos de corantes: corante ácido (Telon Blau AFN) e corante catiónico (Azul de Metileno).

O corante ácido usado foi obtido da BAYER com a fórmula química de uma antraquinona. O corante catiónico foi obtido da CARLO ERBA, possuindo na sua estrutura, o cromóforo de tiazina.

Sabe-se da afinidade dos corantes dispersos para com o poliéster, dos ácidos para com a poliamida e dos catiónicos para com a fibra acrílica. Pretendeu-se, com estes ensaios, tingir todas as fibras com os mesmos corantes, de modo a perceber se a afinidade dos mesmos, aumenta ou diminui para com as fibras em que não são normalmente utilizados.

Os valores de K/S foram medidos no intervalo de comprimentos de onda de 600 a 660 nm, correspondentes aos corantes utilizados.

Os tingimentos foram efectuados a 80°C, durante 90 minutos, utilizando uma concentração de 2 g/l de corante.

### 3.3.8. Determinação do K/S no espectrofotómetro de reflexão

O espectrofotómetro foi utilizado para a determinação do comprimento de onda máximo e posterior determinação dos valores de K/S. Estes valores permitem avaliar o aumento ou diminuição da cor, permitindo, desta forma, avaliar a eficácia dos tratamentos efectuados.

Este 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 se for utilizada a fórmula de Kubelka-Munck [19]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Sendo R= reflectância; K= coeficiente de absorção do meio; S=coeficiente de difusão do meio pois  $K/S = \alpha C$ , sendo C a concentração de corante na fibra e  $\alpha$  uma constante (20).

No caso do espectrofotómetro utilizado, os valores de K/S foram obtidos directamente.

As leituras foram realizadas a vários comprimentos de onda (600 a 660nm).

### **3.3.9. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC - *Differential scanning calorimetry*)**

A técnica “*Differential Scanning Calorimetry*” (DSC) é uma técnica utilizada no estudo das transições térmicas de substratos poliméricos, que ocorrem, quando estes são aquecidos [20].

As principais aplicações deste equipamento consistem na determinação do calor específico, dos efeitos térmicos, da pureza, do polimorfismo, da temperatura de transição vítrea, etc [21]

Para submeter as fibras estudadas, a análises térmicas, foi necessário preparar as amostras, conhecer a sua massa e introduzi-las num recipiente adequado a este tipo de caracterização.

Assim, foi cortada uma pequena porção de cada fibra (disco com cerca de 4 mm de diâmetro), a qual foi introduzida na base de um cadinho de Alumínio (Mettler ME - 27331) com tampa e cuja capacidade nominal era de 40  $\mu$ L. Depois de colocada a amostra no seu interior, colocou-se devidamente a tampa no cadinho, esta foi levemente pressionada (de modo a melhorar o contacto térmico entre a sua superfície e a amostra), e depois foi selado com uma prensa manual (Mettler ME - 27330).

A massa da amostra, foi obtida através do cálculo da diferença entre as massas obtidas para o frasco com o cadinho, com e sem amostra, e situou-se sempre entre dois e cinco miligramas.

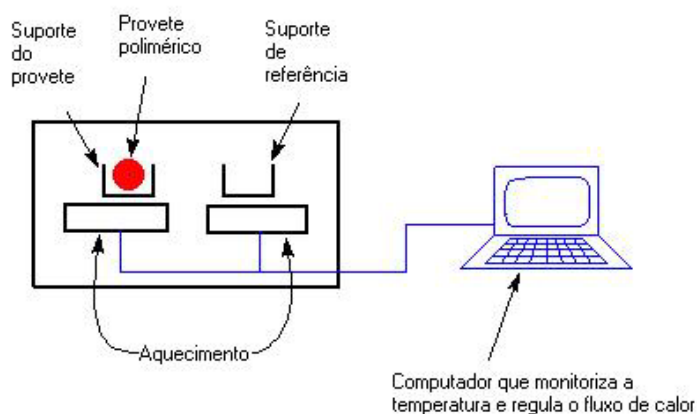
Estas amostras foram preparadas com o objectivo de avaliar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das fibras.

As experiências de calorimetria Diferencial de varrimento, DSC (designação de "Differential Scanning Calorimetry") foram realizadas num sistema de Análise Térmicas DSC 821e da Mettler.

Os dados, nomeadamente a massa da amostra e a gama de temperaturas em que o varrimento foi efectuado, foram entre 170 - 25  $^{\circ}$ C (PES e

PA) e 150 - 25 °C (para as outras) a uma velocidade de arrefecimento de 10°C/min.

Todas as análises realizadas decorreram sob uma atmosfera inerte, num fluxo lento e constante de Argon com elevada pureza (N50 Ar líquido, a 35cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>).



**Figura 32** – Esquema de ensaios do sistema DSC.

### 3.3.10. Espectroscopia por infravermelhos com transformadas de Fourier (FT-IR)

O método FT-IR (*Fourier transform infrared*), é uma poderosa ferramenta na caracterização e identificação de moléculas orgânicas. Usando o espectro de infravermelho, podem identificar-se as ligações químicas e a estrutura molecular dos compostos orgânicos [22].

Os compostos orgânicos absorvem radiações, na região do infravermelho (4000 a 650 cm<sup>-1</sup>). A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os electrões e provocar transições electrónicas, mas faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem, com maior rapidez e com maior amplitude, em torno das ligações covalentes que os unem. Estas vibrações são quantificadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram só



podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, liberta essa energia, que é então detectada pelo espectrofotômetro [23].

O espectro obtido é a “impressão digital” da molécula, pois é praticamente impossível, dois compostos diferentes possuírem o mesmo espectro.

A interpretação dos espectros é feita com base em valores de absorção tabelados.

Não é possível desenvolver-se uma técnica de interpretação completa dos espectros de IV, mas pode reconhecer-se a presença de picos de absorção, provenientes de vibrações de grupos funcionais característicos [23].

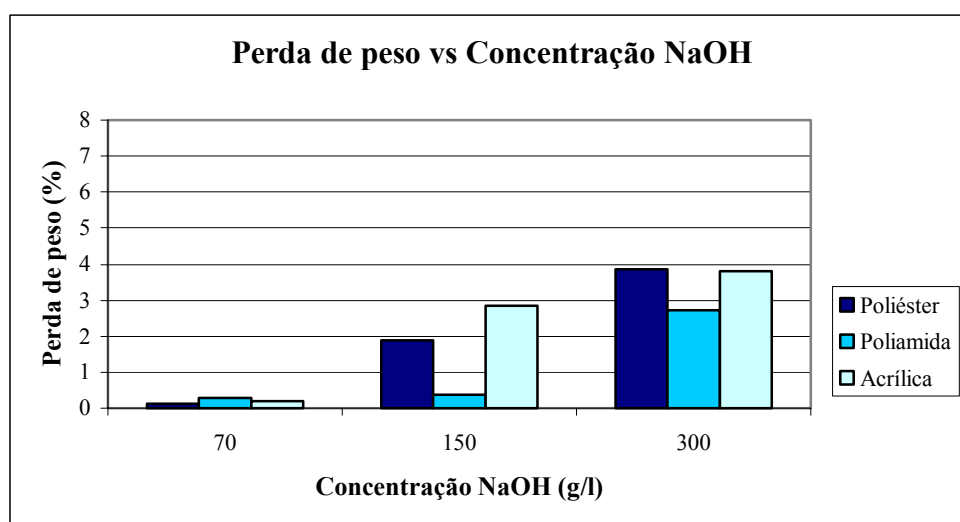
## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 4.1. Perda de peso

#### 4.1.1. Tratamento Alcalino

O tratamento alcalino foi realizado com a finalidade de conferir alguma hidrofiliabilidade às fibras estudadas, no entanto, esse aumento de hidrofiliabilidade, é conseguido à custa de quebras de ligações nas fibras, que as podem tornar mais frágeis e provocar perdas de peso, ou até mesmo, pela formação de grupos solúveis, que provocam a solubilização da fibra à superfície.



**Figura 33** – Efeito do tratamento alcalino na perda de peso.

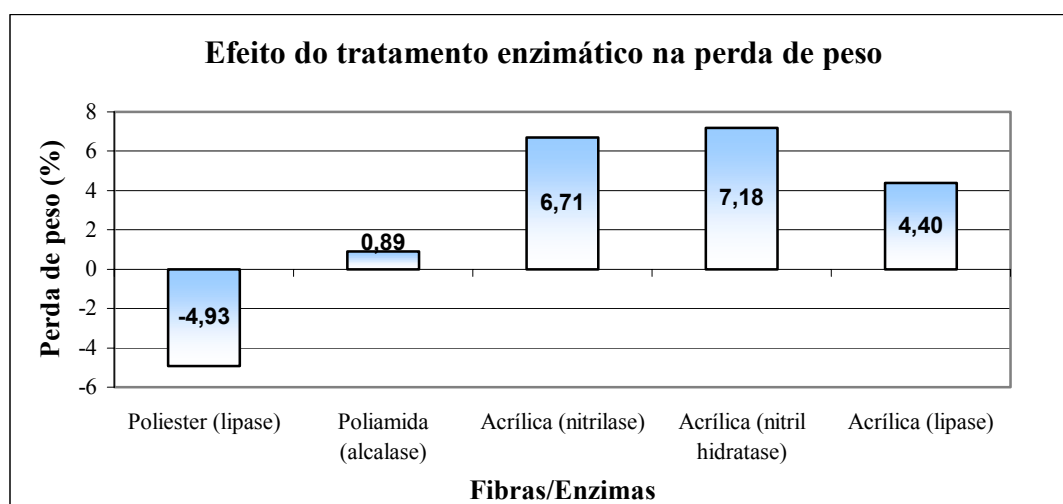
Pela análise do gráfico anterior, verifica-se que à medida que a concentração de NaOH aumenta, a perda de peso também aumenta.

Os valores de perda de peso são observados nas amostras tratadas com as maiores concentrações de NaOH (150 e 300 g/l).

Pode observar-se também, através da análise do gráfico, que os valores de perda de peso correspondentes à maior concentração de NaOH são muito próximos para as três fibras estudadas, sendo de aproximadamente 4% para o poliéster e acrílica e de 3% para a poliamida.

#### 4.1.2. Tratamento enzimático

Um dos principais objectivos pretendidos quando se efectuou o tratamento enzimático, era conferir, às fibras sintéticas estudadas, maior hidrofiliidade, provocada pela hidrólise superficial e por um aumento de grupos fortemente hidrofílicos à superfície da fibra.



**Figura 34** – Efeito do tratamento enzimático na perda de peso.

#### Poliéster

O tratamento enzimático com Lipase, não provocou no poliéster perda de peso, provocando pelo contrário um aumento de aproximadamente 5%, o que se deverá ao facto de a fibra ter absorvido humidade atmosférica, notando-se portanto um aumento da hidrofiliidade.

### **Poliamida**

A poliamida sofreu uma perda de peso próxima de zero, pelo que não se verificam, através destes resultados, alterações que possam provar a hidrólise superficial pretendida.

### **Acrílica**

Pela análise da figura 34, pode-se verificar que, a fibra acrílica sofre perdas de peso mais elevadas que as outras fibras estudadas. Este facto pode ser explicado pela acção hidrolítica das enzimas utilizadas, que removeram as fibrilas existentes à superfície da fibra e, também, à formação superficial de ácido acrílico solúvel (os grupos nitrilo – CN, dão lugar a ácidos carboxílicos – COOH), que vai conferir à fibra alguma solubilidade, originando a perda de peso.

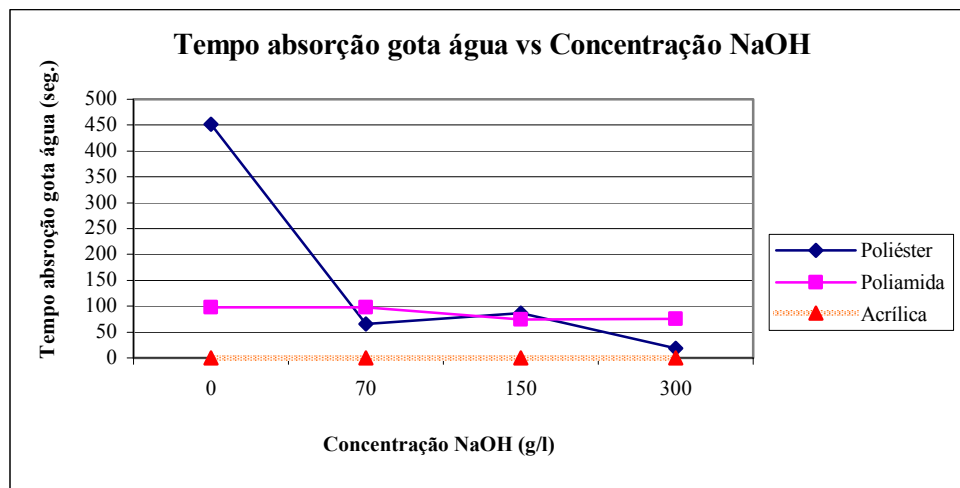
## **4.2. Hidrofilidade**

A hidrofilidade das fibras sintéticas estudadas, foi medida através do ensaio da absorção da gota de água, que mede a capacidade de um determinado tecido absorver, mais rápida ou lentamente, a gota de água.

Os valores de tempo de absorção da gota de água, constam dos gráficos abaixo indicados.

### **4.2.1. Tratamento alcalino**

Como era esperado, o tratamento alcalino provocou nas fibras tratadas uma hidrólise superficial, dando-se o aumento de grupos hidrofílicos que vão reagir com a água, aumentando assim a hidrofilidade.



**Figura 35** – Efeito do tratamento alcalino na absorção da gota de água.

### Poliéster e Poliamida

Com a concentração máxima de NaOH (300 g/l), nas fibras de poliéster e poliamida, verifica-se uma diminuição do tempo de absorção da gota de água em 90% para o poliéster e 20% para a poliamida.

### Acrílica

Os tempos de absorção da gota de água, na fibra acrílica, encontram-se todos muito próximos dos zero segundos (centésimos de segundo), no entanto, com o tratamento alcalino efectuado, conseguiu-se uma diminuição desses valores em 45% .

Verifica-se então que, à medida que a concentração de NaOH aumenta, o tempo de absorção da gota de água diminui, aumentando assim a hidrofiliidade.

#### 4.2.2. Tratamento enzimático

**Quadro 14** – Efeito do tratamento enzimático na absorção da gota de água.

Concentração enzimas (mg/ml)	Tempo de absorção da gota de água (segundos)		
	Poliéster	Poliamida	Acrílica
Controlo	208,8	60	0,94
Lipase (10mg/ml)	133,2		0,44
Alcalase (20 mg/ml)		41	
Nitrilase (1,33 mg/ml)			0,36
Nitril Hidratase (1,33mg/ml)			0,29

Em termos gerais, o tratamento enzimático provocou uma diminuição do tempo de absorção da gota de água. No poliéster o tempo diminuiu 36%, na poliamida 32%.

As enzimas Nitrilase e Nitril Hidratase provocaram uma diminuição do tempo de absorção de 62% e 69% respectivamente para a fibra acrílica, enquanto que a Lipase provocou uma diminuição de 53%.

O tratamento enzimático, mostra-se assim eficaz no aumento da hidrofiliabilidade das fibras sintéticas (poliéster, poliamida e acrílica)

### **4.3. Resistência e alongamento à rotura**

Com os tratamentos realizados neste trabalho, alcalino e enzimático, era esperada alguma perda de resistência mecânica por parte das amostras tratadas, devido à quebra de ligações, ocorrida aquando da hidrólise superficial das fibras.

No entanto, não se verificam alterações que possam provar que os tecidos tratados perderam resistência mecânica.

Valores de variação inferiores a 10%, são considerados, neste trabalho, pouco significativos.

#### **4.3.1. Tratamento alcalino**

As amostras de tecido de poliéster, poliamida e acrílica, foram tratadas com Hidróxido de Sódio e após o condicionamento de 24 horas, foi testada a sua resistência e alongamento à rotura. A variação destes valores em relação às amostras não tratadas, consta dos quadros seguintes.

**Quadro 15** – Efeito do tratamento alcalino na resistência à rotura das fibras sintéticas estudadas.

Concentração NaOH (g/l)	Variação da Resistência à Rotura (%), em relação às amostras não tratadas		
	Poliéster	Poliamida	Acrílica
70	14,55	-0,46	20,67
150	14,30	0,08	16,68
300	11,71	-2,89	11,70

#### **Poliéster**

Através da análise dos valores que constam no quadro anterior, verifica -se que, para todas as concentrações de NaOH utilizadas, não houve perdas de resistência, nas amostras de poliéster testadas.



### **Poliamida**

As amostras de poliamida, apresentam uma perda de resistência de 3%, quando tratadas com a maior concentração de NaOH (300 g/l), valor esse que não é considerado significativo.

### **Acrílica**

Nas amostras de acrílica, não se verificam perdas de resistência à rotura significativas.

**Quadro 16** – Efeito do tratamento alcalino no alongamento à rotura das fibras sintéticas estudadas.

Concentração NaOH (g/l)	Variação do Alongamento à Rotura (%), em relação às amostras não tratadas		
	Poliéster	Poliamida	Acrílica
70	2,91	5,75	-0,12
150	2,14	0,47	0,33
300	2,73	5,14	-0,35

Os valores do alongamento à rotura, demonstram que não há alterações significativas, para todas as fibras estudadas.

#### **4.3.2. Tratamento enzimático**

Tal como o tratamento alcalino, o tratamento enzimático não provoca, nas fibras estudadas, alterações significativas relativamente à resistência e alongamento à rotura, como se pode verificar pela análise dos quadros a seguir apresentados.

**Quadro 17**– Efeito do tratamento enzimático na resistência à rotura das fibras sintéticas estudadas.

<b>Tratamento enzimático</b>	<b>Varição da Resistência à Rotura (%), em relação às amostras não tratadas</b>
Poliéster (Lipase)	-2,35
Poliamida (Alcalase)	1,86
Acrílica (Lipase)	3,97
Acrílica (Nitrilase)	-0,74
Acrílica (Nitril Hidratase)	-1,69

**Quadro 18** – Efeito do tratamento enzimático no alongamento à rotura das fibras sintéticas estudadas.

<b>Tratamento enzimático</b>	<b>Varição do Alongamento à Rotura (%), em relação às amostras não tratadas</b>
Poliéster (Lipase)	0,35
Poliamida (Alcalase)	0,42
Acrílica (Lipase)	0,06
Acrílica (Nitrilase)	-0,11
Acrílica (Nitril Hidratase)	-0,14

#### 4.4. Propriedades de flexão: rigidez à flexão (B) e momento de histerese (2HB)

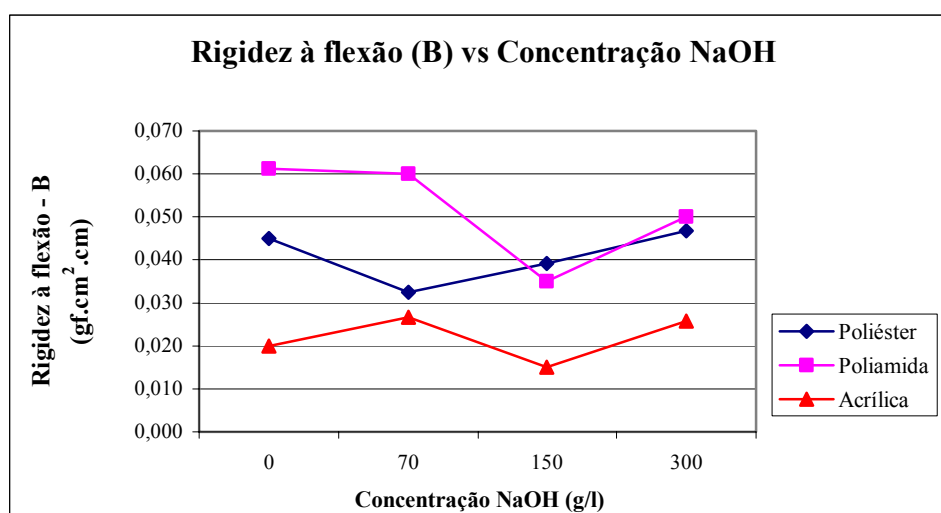
Como já foi dito, no capítulo 3, as amostras tratadas por caustificação e enzimaticamente, foram submetidas a ensaios de flexão no módulo de flexão (KES FB – 2), do conjunto de aparelhos KAWABATA.

Estes ensaios, foram realizados de modo a quantificar o atrito existente entre as fibras e a rigidez à flexão dos tecidos tratados. É de extrema importância a quantificação destas propriedades, pois delas vai depender, o melhor ou pior, desempenho mecânico dos tecidos em questão.

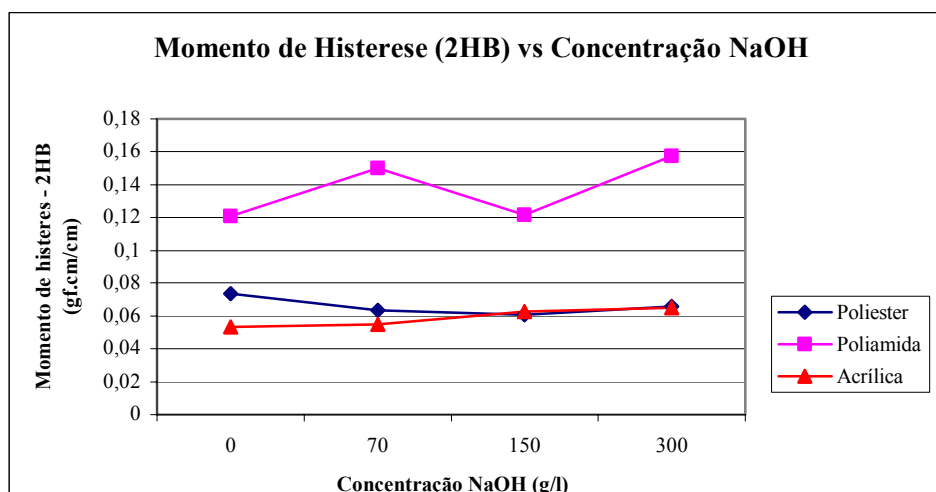
Quanto maior for o valor da rigidez à flexão (B), maior é a rigidez do tecido; quanto maior for o valor do momento de histerese (2HB), maior é o atrito existente entre as fibras durante a flexão, que por sua vez influencia o valor da rigidez à flexão do tecido, tornando-o mais rígido.

A variação dos valores de (B) – rigidez à flexão e (2HB) – momento de histerese, são apresentados nos gráficos seguintes.

##### 4.4.1. Tratamento alcalino



**Figura 36** Efeito do tratamento alcalino na rigidez à flexão dos tecidos tratados.



**Figura 37** - Efeito do tratamento alcalino no momento de histerese dos tecidos tratados.

Analisando os valores da rigidez à flexão, pode verificar-se que a fibra que sofre alterações mais acentuadas é a fibra de poliamida, havendo um decréscimo acentuado deste valor para a concentração de 150 g/l. O valor do momento de histerese sofre nesta fibra algumas oscilações, mantendo-se no entanto no intervalo de 0,12 e 0,16 gf.cm/cm.

A fibra de poliamida, torna-se portanto, menos rígida, quando tratada com 150 g/l e 300 g/l de NaOH.

O tratamento alcalino provoca no poliéster e na acrílica, alterações menos significativas que na fibra de poliamida, no que respeita a valores de rigidez e momento de histerese.

#### 4.4.2. Tratamento enzimático

O tratamento enzimático das fibras sintéticas, provoca nestas, algumas alterações no que respeita aos valores de rigidez à flexão e momento de histerese.

O tratamento do poliéster, com Lipase, provoca nesta fibra uma diminuição do valor da rigidez à flexão (B), mantendo-se o valor do momento de histerese (2HB) inalterado.

Na fibra de poliamida quando se efectua o tratamento com Alcalase, o valor da rigidez à flexão diminui 80% e o do momento de histerese diminui 41%.

Os dois valores aumentam quando se realizam os tratamentos da acrílica, quer com Lipase, Nitrilase ou Nitril hidratase.

Verifica-se então que, o tratamento enzimático mais eficaz é o tratamento da poliamida com Alcalase, que faz com esta fibra se torna menos rígida à flexão, como se pode verificar no quadro 19.

**Quadro 19** – Efeito do tratamento enzimático na rigidez à flexão e momento de histerese dos tecidos tratados.

Enzimas	Rigidez à flexão- B (gf.cm <sup>2</sup> /cm)			Momento de Histerese-2HB (gf.cm/cm)		
	Poliéster	Poliamida	Acrílica	Poliéster	Poliamida	Acrílica
Controlo	0,1083	0,1313	0,0142	0,0675	0,1571	0,0150
Lipase (10 mg/ml)	0,1050		0,0704	0,0675		0,0413
Alcalase (20 mg/ml)		0,0269			0,0925	
Nitrilase (1,33 mg/ml)			0,0338			0,0675
Nitril Hidratase (1,33 mg/ml)			0,0267			0,0708

#### **4.5. Variação do K/S ao longo da zona do visível**

As fibras sintéticas, como já foi referido, possuem características hidrofóbicas, por isso têm que ser tingidas a temperaturas superiores à temperatura de transição vítrea. Com os tratamentos efectuados, pretendeu-se diminuir essa temperatura, melhorando a afinidade tintorial, a uma temperatura inferior aquela que normalmente as fibras sintéticas são tingidas. A temperatura escolhida foi de 80°C.

Uma das formas de provar se foi conseguida a hidrólise superficial das fibras estudadas, foi através da realização de tingimentos com dois tipos de corantes: um ácido e um catiónico.

A evidência de um aumento da afinidade tintorial, é visível pelo aumento do valor de K/S.

Os gráficos representados na página seguinte, mostram a variação do valor de K/S, com os tratamentos realizados.

##### **4.5.1. Tratamento alcalino**

###### **Poliéster**

Através da análise dos resultados obtidos, verifica-se um aumento acentuado do valor de K/S, no poliéster, quando esta fibra é tingida com o corante catiónico. Verifica-se também que, à medida que a concentração de NaOH aumenta, o valor de K/S também aumenta.

O tratamento com NaOH, favorece também o tingimento do poliéster com corantes ácidos. Das concentrações testadas de NaOH, a que se apresenta mais eficaz, é a de 150 g/l.

### Poliamida

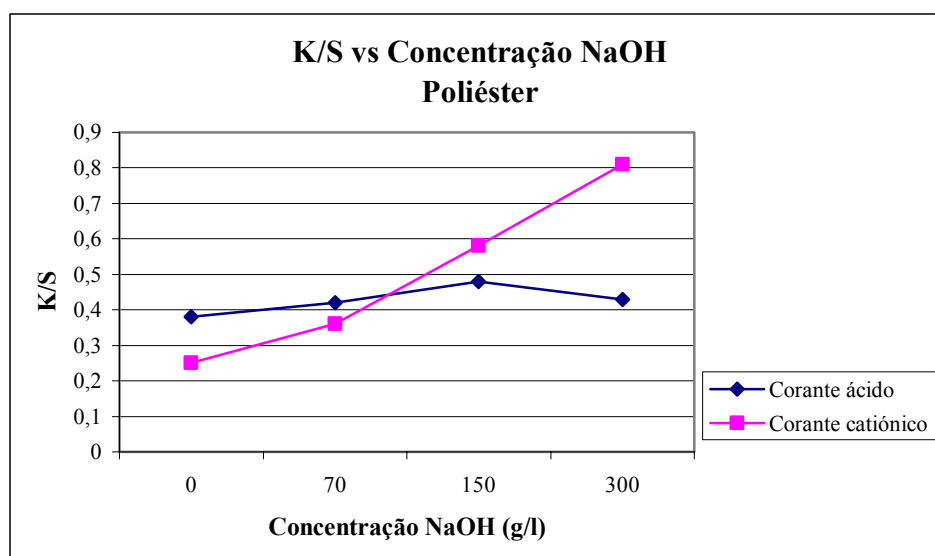
O tratamento alcalino não favorece o tingimento da poliamida com corantes ácidos, sendo os valores de K/S inferiores ao valor da amostra não tratada. Verifica-se no entanto um aumento gradual do valor de K/S com o aumento da concentração de NaOH, não chegando no entanto a atingir o valor de controlo.

Verificou-se que a fibra de poliamida quando tratada com NaOH e tingida com um corante catiónico, não apresenta melhorias significativas quanto à intensidade da cor. A concentração de 70g/l apresenta uma ligeira melhoria, mas todas as outras concentrações testadas apresentam valores abaixo dos valores de controlo.

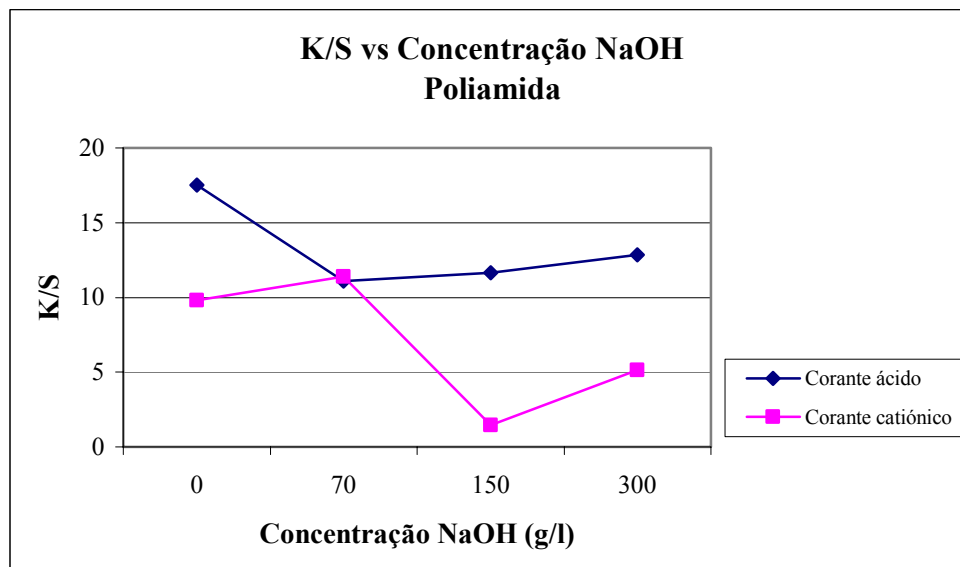
### Acrílica

Na fibra acrílica, o tratamento alcalino favorece o tingimento com corantes ácidos. Verifica-se que a concentração a que se obtém um valor mais elevado de K/S (0,85) é a de 150 g/l.

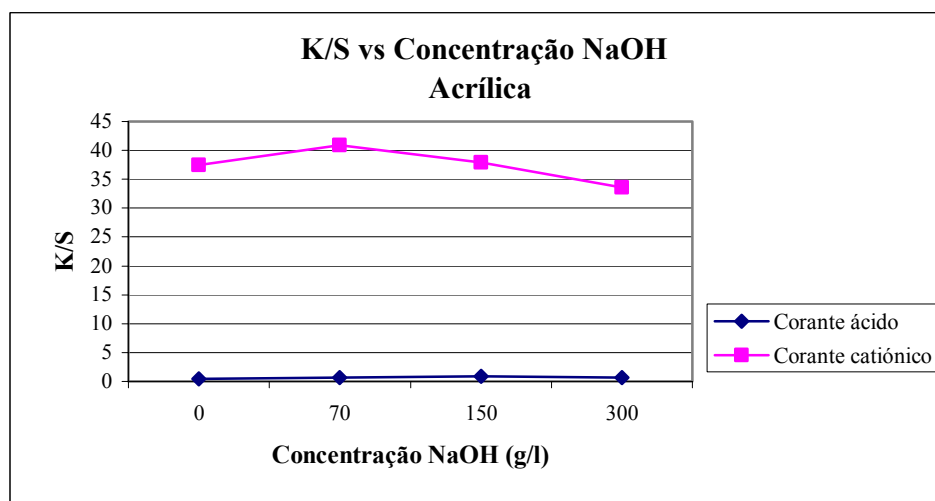
O tingimento da fibra acrílica com corante catiónico não é favorecido pelo tratamento alcalino, visto que não se notam alterações significativas nos valores de K/S, para as várias concentrações de hidróxido de sódio testadas.



**Figura 38** – Variação do K/S nas amostras de poliéster tratadas com NaOH.



**Figura 39** – Variação do K/S nas amostras de poliamida tratadas com NaOH.



**Figura 40** – Variação do K/S nas amostras de acrílica tratadas com NaOH.



#### 4.5.2. Tratamento enzimático

Os valores de K/S, obtidos para as amostras tratadas enzimaticamente e posteriormente tingidas, constam do quadro 20.

**Quadro 20** – Variação do K/S nas amostras de poliéster, poliamida e acrílica, tratadas enzimaticamente.

Variação do K/S com o tratamento enzimático						
Concentração enzimas (mg/ml)	Poliéster		Poliamida		Acrílica	
	Corante Ácido	Corante Catiónico	Corante Ácido	Corante Catiónico	Corante Ácido	Corante Catiónico
Controlo	0,30	0,30	9,77	16,98	0,37	33,15
Lipase (10mg/ml)	0,34	0,35			1,06	36,05
Alcalase (20 mg/ml)			8,43	16,63		
Nitrilase (1,33 mg/ml)					0,81	29,67
Nitril Hidratase (1,33 mg/ml)					0,64	29,41

#### Poliéster

O tratamento enzimático do poliéster, com Lipase, provoca um aumento da intensidade da cor em 13%, quando esta fibra é tingida com corantes ácidos.

Quando esta fibra é tratada com Lipase e, tingida com um corante catiónico, a intensidade da cor aumenta 17%.

#### Poliamida

Na poliamida verificou-se uma diminuição da intensidade da cor quando esta foi tratada com a enzima Alcalase e depois tingida com um corante ácido. Essa diminuição foi da ordem dos 14% no valor de K/S.

Quando tingida com um corante catiónico, verifica-se uma diminuição do valor de K/S em 2%.

### **Acrílica**

A fibra acrílica quando tratada com Nitrilase e tingida com um corante ácido apresenta um aumento do valor de K/S de 119% e com Nitril Hidratase de 73%. Quando tratada com a enzima Lipase, verifica-se um aumento do valor de K/S da ordem dos 188%.

O tingimento da fibra acrílica com corantes catiónicos apenas é favorecido pelo tratamento com Lipase, em que se verifica um aumento do valor de K/S de 9%. As outras enzimas estudadas não favorecem o tingimento desta fibra com corantes catiónicos.

A possível formação de ácido acrílico à superfície da fibra, não favorece o tingimento desta fibra com corantes catiónicos, devido ao facto de estes grupos se libertarem da fibra, diminuindo assim a atracção existente entre a fibra e o corante catiónico.

### **4.6. Determinação da temperatura de transição vítrea (Tg)**

A aplicação da técnica de DSC ao estudo das fibras sintéticas, teve como objectivo, a determinação da temperatura de transição vítrea (Tg) das fibras sintéticas estudadas.

A transição vítrea, é uma transição característica de todos os materiais amorfos ou parcialmente amorfos. O que se pretendeu, com este estudo, foi a elaboração de uma relação entre a temperatura de transição vítrea e o aumento do rendimento tintorial. É um dado adquirido, que quanto mais baixa for a temperatura de transição vítrea de um material, melhor é a difusão do corante nesse material.

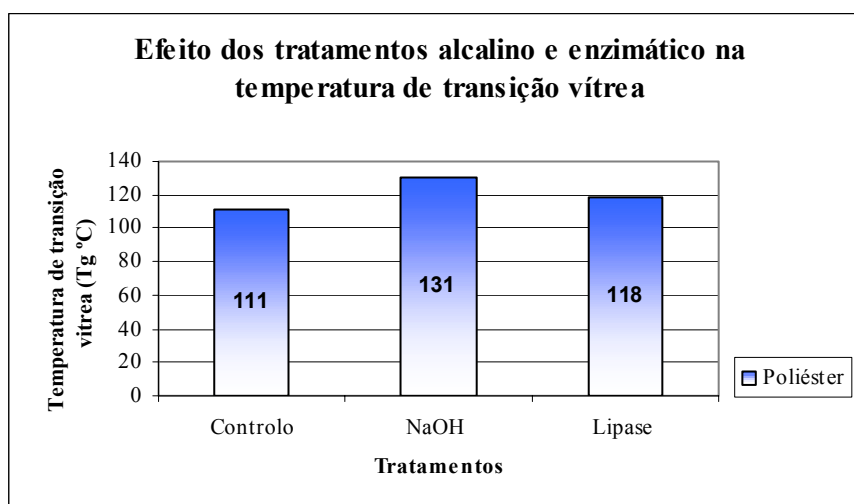
Com os tratamentos realizados, alcalino e enzimático, pretendeu-se verificar, se ocorriam abaixamentos da Tg. Na prática, verifica-se que o estudo

não é tão linear assim, pois existem muitos problemas na elaboração e interpretação das análises térmicas. A idade, a orientação e a história térmica, afectam significativamente a temperatura de transição vítrea. No caso específico, tentou-se partir da mesma história térmica, a fibra foi aquecida e a análise foi realizada no arrefecimento.

É de salientar o facto de as amostras não tratadas, apresentarem um valor de temperatura de transição vítrea superior aos valores tabelados. Tal, deve-se ao tipo de técnica usada na sua determinação.

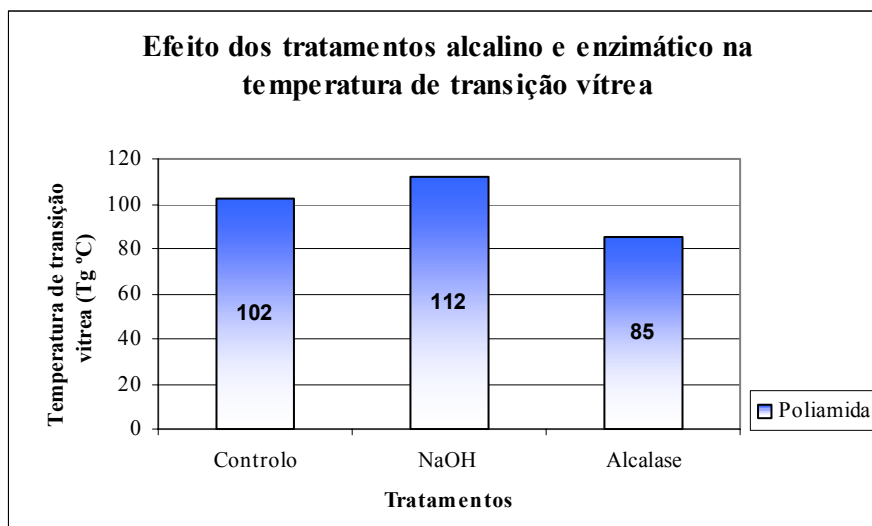
Os provetes usados nestes ensaios, foram preparados com amostras de tecido tratado com 300 g/l de NaOH, e com amostras tratadas enzimaticamente.

Os valores obtidos encontram-se nos gráficos seguintes.



**Figura 41** – Variação da temperatura de transição vítrea do poliéster.

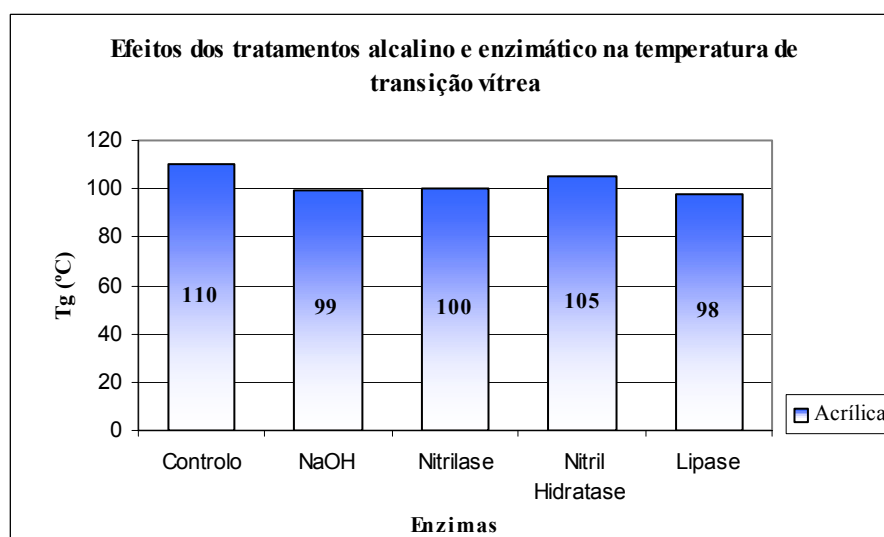
Com os tratamentos efectuados aos tecidos de poliéster, não foi possível fazer diminuir o valor da temperatura de transição vítrea, verificando-se, pelo contrário, um aumento deste valor em relação às amostras não tratadas.



**Figura 42** – Variação da temperatura de transição vítrea da poliamida.

O tratamento enzimático, ao contrário do tratamento alcalino, provocou na fibra de poliamida, um abaixamento do valor da temperatura de transição vítrea.

Era esperado que, esse abaixamento, provocasse um aumento do valor de K/S nas amostras tingidas, no entanto, tal não aconteceu.



**Figura 43** – Variação da temperatura de transição vítrea da acrílica.

Analisando o gráfico anterior, verificam-se alterações na temperatura de transição vítrea da fibra acrílica, com os tratamentos efectuados.

O facto de o tratamento alcalino ter provocado um abaixamento da temperatura de transição vítrea, não foi suficiente para favorecer o tingimento das amostras tratadas, quer com o corante ácido, quer com o corante catiónico.

O tratamento enzimático das amostras, com as enzimas Lipase, Nitrilase e Nitril Hidratase, ao provocar o abaixamento da temperatura de transição vítrea, provoca também um aumento do valor de K/S, quando estas são tingidas com o corante ácido.

O tratamento enzimático com Lipase, mostra-se o mais eficaz, pois provoca um abaixamento de Tg, que por sua vez, favorece o tingimento das amostras com corante ácido e com corante catiónico.

A análise dos gráficos relativos aos valores de K/S e de variação de Tg, leva a concluir que, quando o abaixamento da temperatura de transição vítrea não provoca o aumento do valor de K/S, existem outras interações, a nível químico, que levam a outras conclusões.

### **4.7. Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR)**

A técnica de espectroscopia por infravermelhos com transformadas de Fourier, foi utilizada com a finalidade de detectar os grupos terminais, formados aquando da hidrólise superficial.

Essa detecção foi realizada, conhecendo-se as bandas de comprimento de onda a que estes grupos são identificados.

Com a hidrólise superficial provocada pelos tratamentos, alcalino e enzimático, são esperadas alterações na estrutura química das fibras, com a transformação de certos grupos, noutros grupos que vão conferir às fibras estudadas, diferentes propriedades. Os grupos a detectar são:

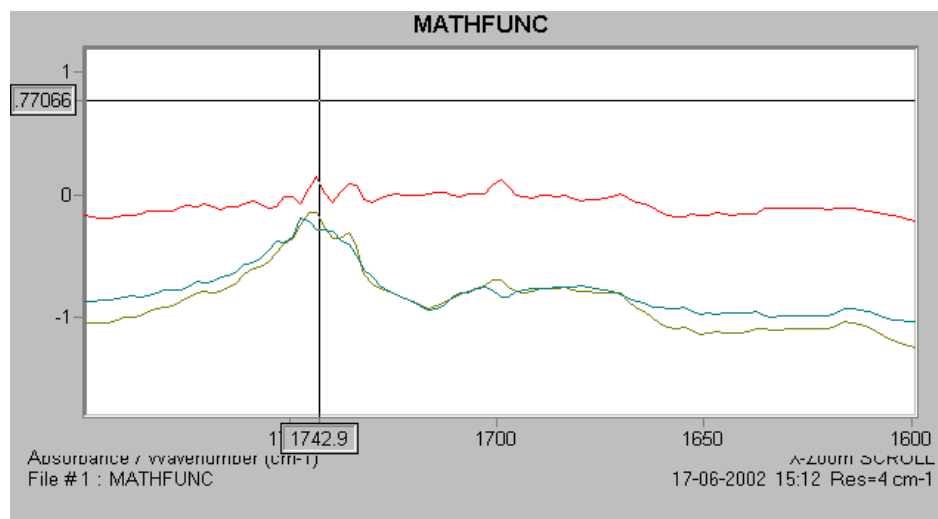
**Quadro 21** – Grupos a detectar na análise de FTIR (espectroscopia por infravermelhos com transformadas de Fourier).

Enzimas	Antes da hidrólise	Depois da hidrólise
Lipase (poliéster)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}'$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{R}'-\text{OH}$
Lipase (acrílica)	$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{R}-\text{OH} + \text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$
Alcalase (poliamida)	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHR}'$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} + \text{NH}_2-\text{R}'$
Nitrilase (acrílica)	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
Nitril Hidratase (acrílica)	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$

A interpretação dos gráficos obtidos, foi efectuada segundo valores tabelados para os grupos característicos a detectar.

Os ácidos carboxílicos são detectados a  $1760\text{cm}^{-1}$ , as amidas a  $1650\text{cm}^{-1}$  e os ésteres no intervalo de  $1750 - 1735\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.7.1. Tratamento alcalino

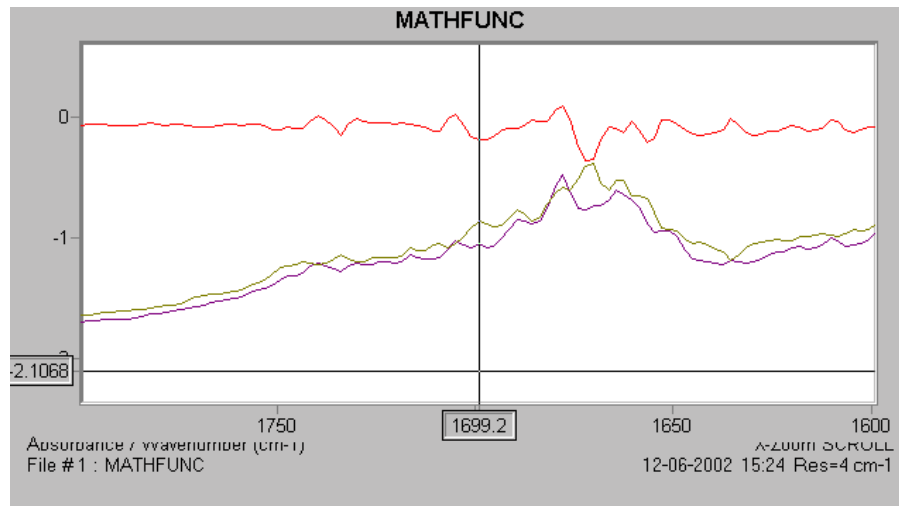


- Tratamento alcalino — blue line
- Sem tratamento — yellow line
- Subtracção (K=1) — red line

**Figura 44** – Espectro de infravermelhos do poliéster (300 g/l de NaOH).

Pela análise do gráfico anterior, pode-se verificar que existem diferenças entre o espectro da amostra não tratada e o espectro da amostra tratada com 300 g/l de NaOH. Essa diferença é mais nítida na zona de 1750 – 1735  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à absorção do grupo carbonilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ), verificando-se uma diminuição da absorvância na região destes grupos.

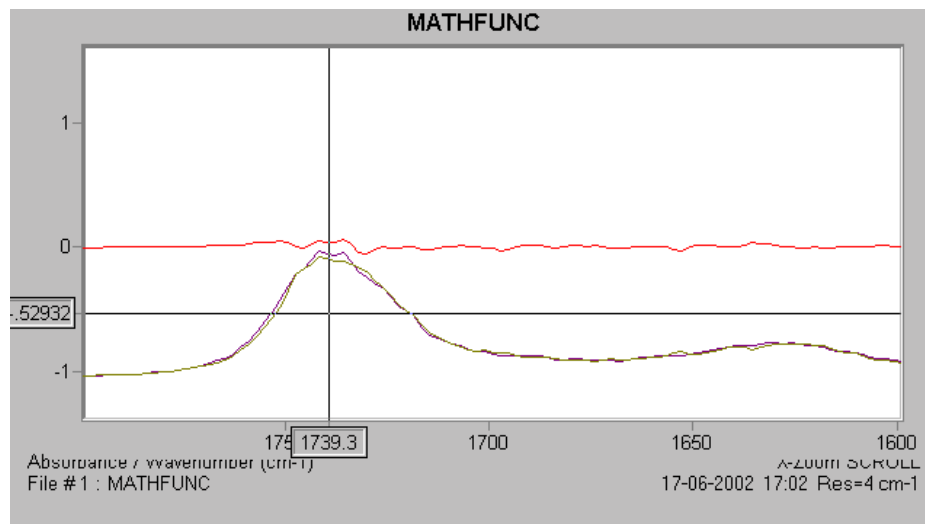
Esta diminuição, poderá ser um indicativo de que ocorreu hidrólise superficial do poliéster.



- Sem tratamento ————
- Tratamento alcalino ————
- Subtracção (K=1) ————

**Figura 45** – Espectro de infravermelhos da poliamida (300 g/l de NaOH).

Verifica-se, pela análise do gráfico anterior, que existe uma zona do espectro em que a diferença entre as curvas é mais nítida. Essa zona corresponde à zona de vibração das amidas ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ). Verifica-se um aumento dos grupos carbonilo, para as amostras tratadas com 300 g/l de NaOH.



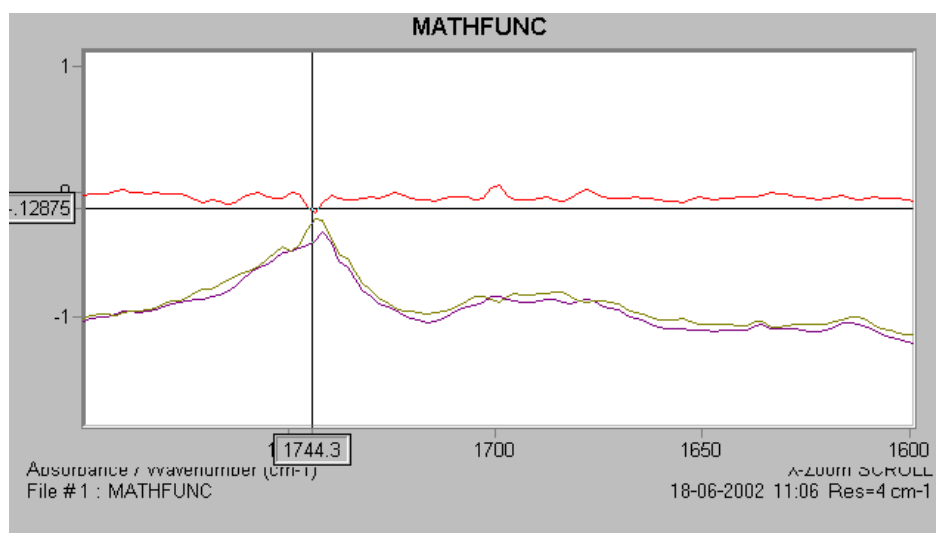
- Sem tratamento ————
- Tratamento alcalino ————
- Subtracção (K=1) ————

**Figura 46** – Espectro de infravermelhos da acrílica (300 g/l de NaOH).



A sobreposição das curvas correspondentes às amostras tratadas e não tratadas, faz com que não seja possível detectar alguma diferença entre ambas.

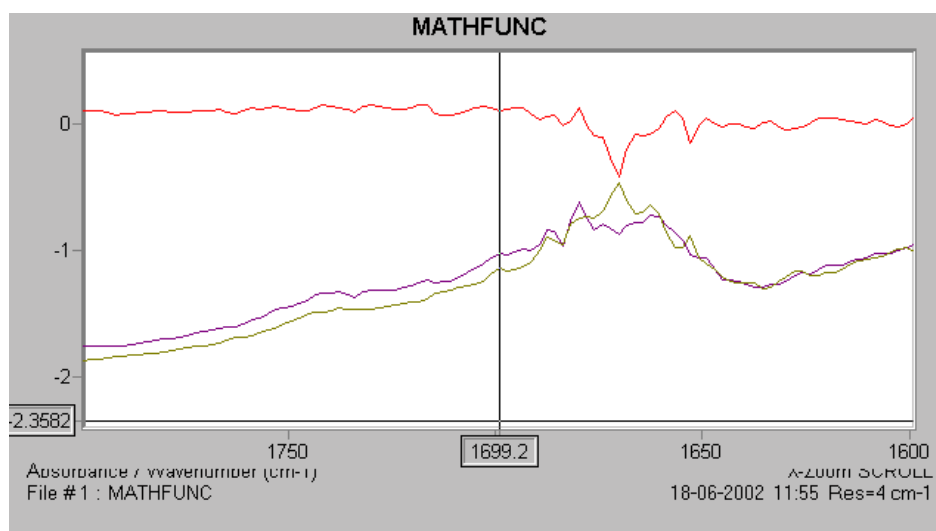
#### 4.7.2. Tratamento enzimático



- Sem tratamento —————
- Tratamento enzimático —————
- Subtracção (K=1) —————

**Figura 47** – Espectro de infravermelhos do poliéster (Lipase).

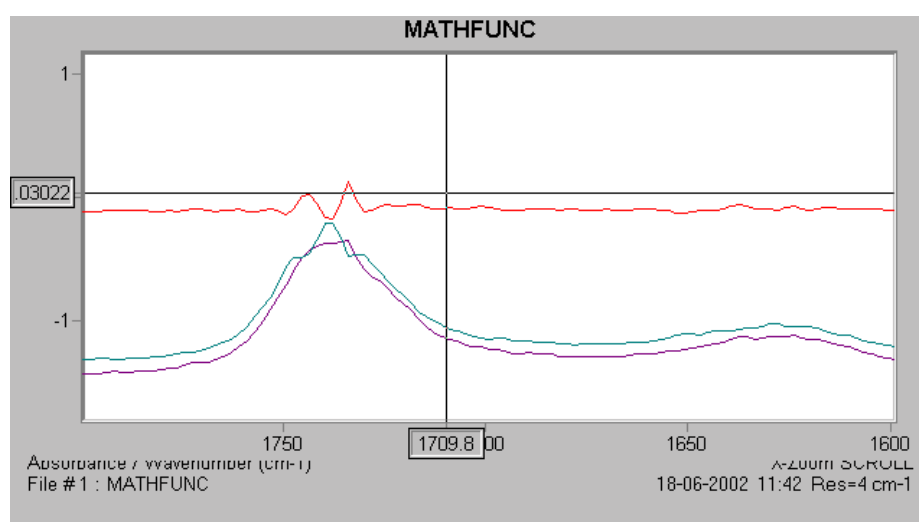
Analisando o gráfico anterior, verifica-se um aumento da absorvância, na região correspondente aos ácidos carboxílicos, para a curva correspondente à amostra tratada com Lipase. Este aumento, evidencia a ocorrência da hidrólise superficial do poliéster.



Sem tratamento ———  
 Tratamento enzimático ———  
 Subtracção (K=1) ———

**Figura 48** – Espectro de infravermelhos da poliamida (Alcalase).

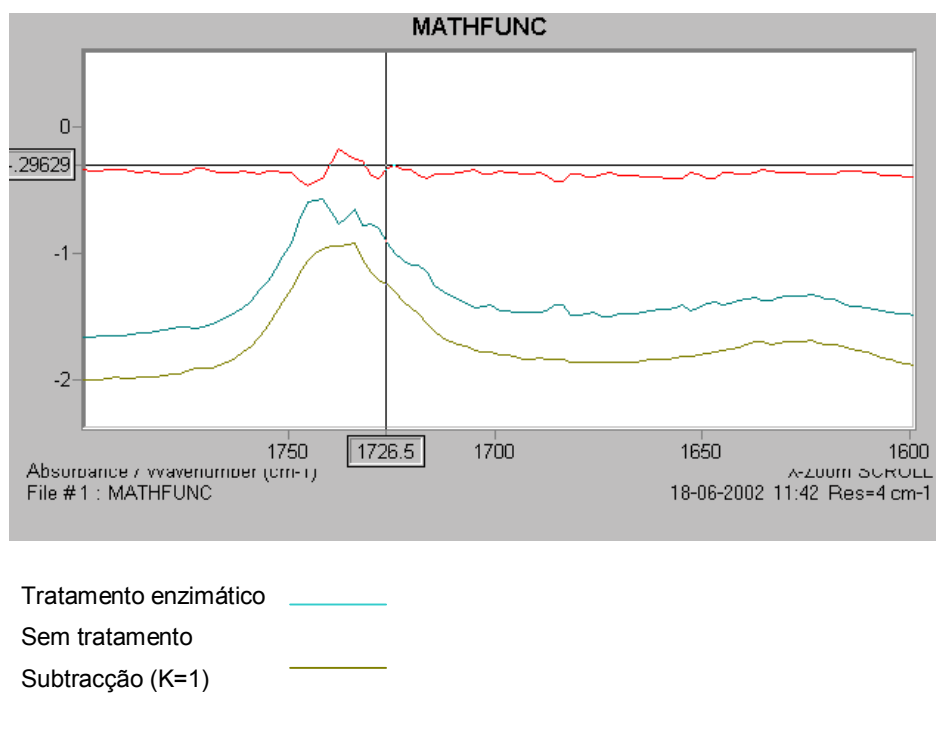
O espectro obtido, para as amostras tratadas com a enzima Alcalase, evidencia um aumento da absorvância na região das amidas. Ocorreram portanto alterações, na estrutura da fibra, que evidenciam as vibrações dos grupos carbonilo, na estrutura da poliamida.



Sem tratamento ———  
 Tratamento enzimático ———  
 Subtracção (K=1) ———

**Figura 49** – Espectro de infravermelhos da acrílica (Lipase).

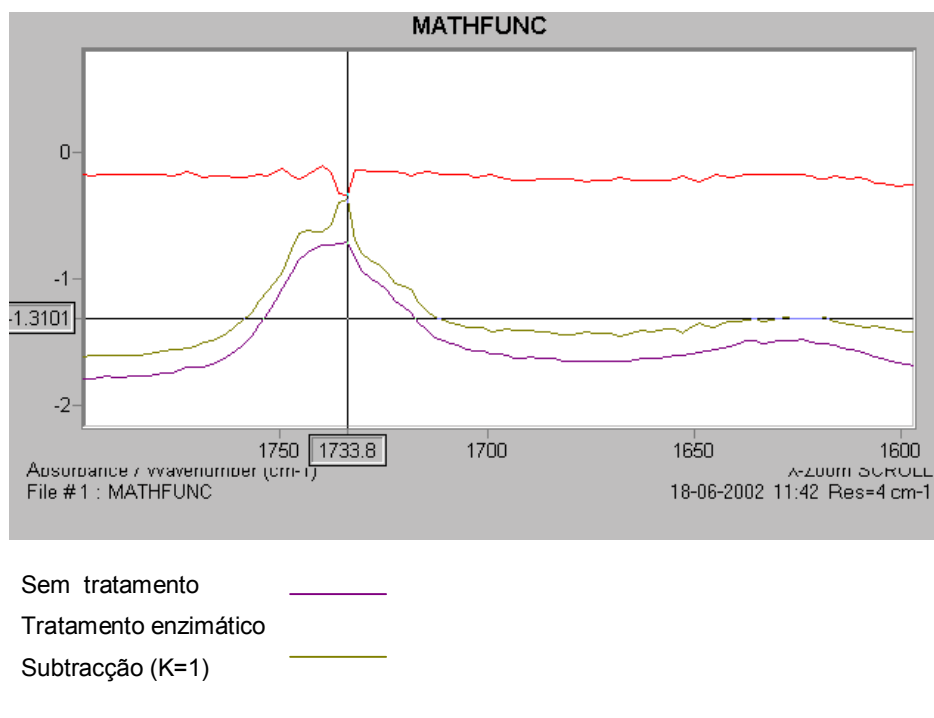
As amostras de acrílica, quando tratadas com Lípase, sofrem alterações na sua estrutura, na parte correspondente ao comonomero vinílico. Estas alterações, permitem a identificação de ácidos carboxílicos na região do espectro correspondente.



**Figura 50** – Espectro de infravermelhos da acrílica (nitrilase).

O tratamento enzimático com a enzima Nitrilase, mostra-se bastante eficaz, no que respeita ao efeito pretendido – hidrólise superficial.

Verifica-se um aumento da absorvância na região dos ácidos carboxílicos, o que evidencia que a hidrólise ocorreu, e que houve formação de grupos carboxílicos, provenientes da aparente formação de poliacrilimida, à superfície da fibra.



**Figura 51** – Espectro de infravermelhos da acrílica (nitril hidratase).

O tratamento com a enzima Nitril Hidratase, mostra-se também eficaz, verificando-se um aumento de grupos COOH, provenientes da aparente formação de ácido acrílico à superfície da fibra.

## 5. CONCLUSÕES

## 5. CONCLUSÕES

Apesar das dificuldades encontradas ao longo da elaboração deste trabalho, conseguiu-se um avanço significativo no encontro das respostas para os problemas surgidos no tratamento enzimático das fibras sintéticas.

As conclusões a retirar deste trabalho, serão apresentadas separadamente para cada fibra estudada.

### Poliéster

As amostras de tecido de poliéster, quando tratadas com Hidróxido de Sódio, perdem peso. À medida que a concentração de NaOH aumenta, a perda de peso torna-se mais evidente.

O tratamento enzimático com Lipase, pelo contrário, não provocou nas amostras tratadas, alterações no que respeita ao seu peso, mostrando-se, neste caso, um tratamento menos agressivo que o tratamento alcalino.

As amostras de poliéster, sofrem grandes alterações no que respeita aos valores de hidrofiliidade. O tempo de absorção da gota de água, nas amostras tratadas com NaOH, diminui 90%, e nas amostras tratadas com Lipase, o tempo diminui 36%. Ambos os tratamentos mostram-se, portanto, eficazes no aumento da hidrofiliidade da fibra de poliéster.

No que diz respeito à resistência mecânica, os tecidos de poliéster não sofreram alterações consideradas significativas (perdas acima de 10%). Ambos os tratamentos, alcalino e enzimático, mostram-se pouco agressivos na degradação da fibra de poliéster.

Os tecidos de poliéster que sofreram os tratamentos, alcalino e enzimático, mostram-se menos rígidos que os não tratados, o que significa que,

ambos os tratamentos são eficazes na diminuição da rigidez à flexão de tecidos de poliéster, sendo no entanto, o tratamento enzimático mais eficaz.

A aparente hidrólise ocorrida à superfície da fibra, terá eliminado as fibrilas, que antes do tratamento, faziam aumentar o atrito interfibras. Depois de eliminadas, a rigidez à flexão diminui, assim como o momento de histerese.

O aumento da afinidade tintorial pretendido, no início deste trabalho, foi conseguido, através do tratamento alcalino. As amostras tratadas com NaOH e posteriormente tingidas com um corante catiónico e com um corante ácido, possuem um valor de K/S mais elevado que as amostras não tratadas, o que evidencia um aumento da afinidade tintorial dos corantes usados, para com a fibra de poliéster.

O tingimento da fibra de poliéster, com corante catiónico, é favorecido pelo tratamento enzimático com Lipase, provocando um aumento da afinidade tintorial deste corante, para com a fibra de poliéster.

Apesar desta fibra possuir uma estrutura compacta, foi possível, através dos tratamentos efectuados, provocar alterações que possibilitaram o seu tingimento com os corantes já referidos.

A utilização da técnica DSC, não permitiu detectar, o abaixamento esperado, da temperatura de transição vítrea da fibra de poliéster.

A Espectroscopia por infravermelhos com transformadas de Fourier, permitiu visualizar alterações no tipo de ligações existentes na fibra de poliéster, mostrando uma aparente hidrólise superficial.

## **Poliamida**

Tal como acontece com as amostras de poliéster, as amostras de tecido de poliamida, perdem peso quando tratadas com Hidróxido de Sódio, sendo essa perda gradual, à medida que a concentração deste produto aumenta. O tratamento enzimático, não provoca alterações no peso das amostras ensaiadas. O tratamento enzimático das amostras de poliamida com a enzima Alcalase, não provoca alterações no peso das mesmas.

Após realização dos dois tipos de tratamento, alcalino e enzimático, verifica-se, tal como na fibra de poliéster, um aumento da hidrofiliidade. Este aumento mostra-se mais acentuado nas amostras tratadas com Alcalase (aumento de hidrofiliidade 32%), do que nas amostras que sofreram tratamento alcalino (aumento de hidrofiliidade de 20%).

Tal como acontece com o poliéster, as amostras de poliamida, não sofrem perdas de resistência mecânica, significativas, quer com o tratamento alcalino, quer com o tratamento enzimático. Pode-se então concluir que ambos os tratamentos não provocam nesta fibra, e nas condições testadas, alterações que possam provocar perdas de resistência mecânica.

As amostras de poliamida, quando sofrem tratamento alcalino, sofrem também um acentuado decréscimo da rigidez à flexão, principalmente para concentrações de NaOH próximas dos 150 g/l. O tratamento enzimático, mostra-se também eficaz, na diminuição do valor de B (rigidez à flexão), provocando uma diminuição de 80%, e no valor de 2HB (momento de histerese), provocando uma diminuição de 41%. Esta diminuição dever-se-á, tal como no poliéster, à eliminação, aquando dos tratamentos, das pequenas fibras existentes à superfície das amostras de tecido de poliamida.

Os tratamentos realizados, não se mostraram eficazes no aumento da afinidade tintorial dos corantes, ácido e catiónico, para com a fibra de poliamida.



Em ambos os tratamentos, as amostras depois de tingidas, apresentam valores de K/S inferiores aos valores das amostras não tratadas.

Não foi possível provocar na fibra, alterações na sua estrutura que permitissem a melhor difusão dos corantes para o seu interior.

Com a realização do tratamento alcalino, não foi possível fazer diminuir o valor da temperatura de transição vítrea da fibra de poliamida, o que vai de encontro aos resultados obtidos na determinação do K/S. No entanto, com o tratamento enzimático (Alcalase), a temperatura de transição vítrea baixa de 102°C para 85°C, o que evidencia alterações provocadas pelo tratamento, que no entanto, não foram suficientes para o aumento da afinidade tintorial esperado.

Os espectros de infravermelhos, obtidos para as amostras de poliamida, mostram a ocorrência de uma aparente hidrólise à superfície da fibra, provocada pela acção dos tratamentos efectuados, alcalino e enzimático.

### **Acrílica**

As amostras de acrílica, perdem peso, quando tratadas com soluções de NaOH, de elevadas concentrações. Essa perda aumenta, à medida que aumenta a concentração do produto. Ao contrário das outras fibras, as amostras de acrílica, quando tratadas enzimaticamente, perdem peso. Essa perda é mais significativa, para as amostras tratadas com as enzimas Nitrilase e Nitril Hidratase, que se poderá justificar pela formação de ácido acrílico, aquando da hidrólise, que sendo solúvel, é eliminado, provocando uma diminuição do peso das amostras tratadas.

O tempo de absorção da gota de água das amostras não tratadas, já era muito próximo dos zero segundos, no entanto, conseguiu-se, com os

tratamentos realizados, diminuir esse tempo de absorção, fazendo aumentar a hidrofiliidade das amostras de acrílica testadas.

A hidrólise superficial aparentemente ocorrida, terá provocado o aumento de grupos hidrofílicos à superfície, que fez aumentar a hidrofiliidade da fibra.

As amostras de acrílica, tal como as de poliéster e poliamida, não perdem resistência mecânica, considerada significativa.

Ao contrário do que era esperado, com os tratamentos efectuados, alcalino e enzimático, não foi possível melhorar as propriedades de rigidez à flexão e momento de histerese, nas amostras de acrílica. Pelo contrário, ocorre um aumento destes valores, quando são efectuados os tratamentos.

A afinidade tintorial do corante ácido, para com a fibra acrílica, aumenta, quando esta sofre tratamento enzimático com Lipase, Nitrilase e Nitril Hidratase. A afinidade tintorial do corante catiónico para com a acrílica, apenas é favorecida pela acção da Lipase.

Através da utilização da técnica DSC, conseguiu-se detectar um abaixamento da temperatura de transição vítrea para todas as amostras tratadas. Esse abaixamento, terá provocado na fibra acrílica, alterações de ordenação, capazes de a tornar mais apta a ser tingida com corantes ácidos.

A técnica de espectroscopia por infravermelhos, mostra que ocorre hidrólise superficial da acrílica com a formação, em alguns casos, de ácido acrílico, que possuem grupos fortemente hidrofílicos, favorecendo o aumento de a hidrofiliidade desta fibra. Alguns destes grupos, supostamente formados, libertar-se-ão da fibra, e provocarão alterações na sua constituição química, física e no seu desempenho colorístico.

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

## 6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados deste trabalho, integrado numa linha de investigação do Departamento de Engenharia Têxtil, originaram um crescente interesse na sua continuação, para posterior aplicação na indústria têxtil.

Um dos caminhos a seguir, será a continuação do estudo do tratamento enzimático das fibras sintéticas estudadas. Esse estudo deverá ser realizado, fazendo variar as condições de tratamento, as concentrações de enzima, e tempos de tratamento.

A utilização dos solventes orgânicos, utilizados na extrusão das fibras sintéticas, juntamente com as enzimas, poderá ser uma forma de se conseguir uma maior conversão enzimática.

Outras enzimas poderão ser testadas, de modo a atingir os mesmos objectivos – maior conversão enzimática, melhoria da hidrofiliidade e afinidade tintorial.

Este estudo, mostra que, até se poderem utilizar industrialmente as enzimas estudadas, terão que ser realizados outro tipo de ensaios, com outras condições de tratamento e aplicadas técnicas que permitam garantir as alterações químicas, que com este trabalho se verificaram.

O trabalho realizado, poderá então ser um bom ponto de partida para a obtenção das respostas para as solicitações impostas pela indústria e pelas necessidades dos consumidores.

## 7. BIBLIOGRAFIA

## 7. BIBLIOGRAFIA

[1] – Araújo, M., Melo e Castro, E.; *Manual de Engenharia Têxtil*, vol.1, Fundação Calouste Gulbenkian, 1984, 55 – 58.

[2] – Dados fornecidos pelo Organismo Cenestap.

[3] – Cook, J. Gordon, *Handbook of Textile Fibres*, Merrow Technical Library, 1984, 330 – 345.

[4] – Rosen, S.L., *Fundamental Principles of Polymeric Material*, Wiley Interscience, 55 – 71.

[5] – Gacén Guillen, Joaquin, *Fibras de Poliester*, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa, 1991, 56 – 83.

[6] – Gacén Guillen, Joaquin, *Fibras de Poliamida*, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa, 1987, 28 – 95.

[7] – Gacén Guillen, Joaquin, *Fibras Textiles*, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa, 1987, 33 – 40.

[8] – Rocha Gomes, Jaime, *Estrutura e Propriedades dos Corantes*, Braga, 2001, 23.

[9] – Gacén Guillen, Joaquin, *Fibras Acrílicas*, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa, 1987, 28 – 55.

[10] – C. Price, Nicholas; Stevens, Lewis, *Fundamentals of Enzymology – the Cell and Molecular Biology of Catalytic Proteins*, Oxford, 1 – 13.

[11] – <http://www.biochem.ucl.ac.uk/bsm/pdbsum/1trh/main.html>.

[12] – Carneiro, Filipa; O'Neill, Alexandre; Cavaco-Paulo, Artur, *Characterization and stability of Lipase and effect of organic solvents on dyeing synthetic fibres*, Biosyntex Meeting, Austria, 2002.

[13] – Silva, Carla Joana; Cavaco – Paulo, Artur, *Treatment of wool with chemically modified proteases*, ACS Meeting, San Diego, E.U.A, Abril, 2000.

[14] – J. Hoyle, Alison; W. Bunch, Alan; J. Knowles, Christopher, *The nitrilases of Rhodococcus rhodochrous*, Elsevier Science, New York, 1998, 23, 475 – 482.

[15] – [http://www.rcsb.org\(pdb/cgi/explore.cgi/html](http://www.rcsb.org(pdb/cgi/explore.cgi/html)

[16] – <http://www.cryst.bbk.ac.uk/pps2/course/section12/serprot2.html>.

[17] – Cabeço Silva, M. E., *Avaliação Objectiva do Toque*, Texto Universidade do Minho, 1993.

[18] – Kawabata, S.; Niwa, M., *Fabric Performance in clothing and clothing manufacture*, Journal Textile Institute, 1989, 80 (1), 19 – 43.

[19] – Carneiro, Noémia, *Apontamentos de Colorimetria*, Texto Universidade do Minho, 2000.

[20] – E. Brown, Michael, *Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications*, London, 1988, 23 – 49.

[21] – W. Dodd, James; H. Torge, Kenneth, *Thermal Methods*, London, 1987, 123 – 139.

[22] – Silverstein, R. M.; Bassler, G. Clayton; C. Morrill, Terence, Spectrometric Identification og Organic Compounds, John Wiley & Sons, 1991, 91.

[23] – <http://www.geocitics.com/vienna/choir/9201/spectrometria2.html>