

**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Caroline Apoloni Cionek

**Durabilidade de fibras destinadas a fabricação  
de artigos para roupas de banho**

Tese de doutoramento

Programa doutoral em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação de

**Professora Doutora Maria Teresa Sousa Pessoa Amorim  
(Orientadora)**

**Professor Doutor Edvani Curti Muniz (Coorientador)**

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

## AGRADECIMENTOS

A gratidão é a lembrança do coração, e ao longo da nossa vida sempre aparecem pessoas que nos ajudam, e sem as quais seria muito difícil atingir nossos objetivos. Por isso, quero aqui expressar de coração meus agradecimentos às seguintes pessoas e instituições:

Aos meus orientadores, Professora Doutora Maria Teresa Sousa Pessoa Amorim e Professor Doutor Edvani Curti Muniz, pelas orientações e ensinamentos que contribuíram de forma incomensurável ao longo dos anos de pesquisa.

À Universidade do Minho e em especial aos professores e técnicos do Departamento de Engenharia Têxtil pela colaboração direta e indireta ao longo desse período durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos que tenho, e aos que fiz ao longo dessa jornada, meu muito obrigada por tornarem essa jornada mais feliz, seja com caminhada, dominó, francesinha ou cappuccino.

Aos meus pais, Rozi e Boni, pelo amor incondicional, por serem meus maiores incentivadores, meu porto seguro, e por sempre me ensinarem sobre ser forte e corajosa com seus exemplos.

Ao meu irmão Vinicius, por ser meu exemplo de luta e integridade. E também ao meu irmão Neto, por me ensinar todos os dias sobre lealdade e felicidade, com sua alegria de viver.

E, por fim, ao meu esposo Kleber, por todo amor e dedicação concedidos a mim todos os dias, por aceitar cruzar o oceano e sonhar meus sonhos junto comigo.

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_\_

Nome completo: Caroline Apoloni Cionek



Assinatura:

## Durabilidade de fibras destinadas a fabricação de artigos para roupas de banho

### RESUMO

O mercado de roupas de banho tem apresentado um intenso crescimento, devido principalmente ao aumento da realização de atividades físicas motivado pela preocupação da população com a saúde e o bem-estar. Por esse motivo, procura-se o desenvolvimento de produtos que tenham alta durabilidade, principalmente em relação à deterioração das características físico-químicas e propriedades causada por agentes desinfetantes, temperatura, radiação solar e ciclos de uso. Por conseguinte, a cada dia, as malhas utilizadas para a fabricação de roupas de banho são aprimoradas, com propriedades inovadoras, a fim de garantir ao utilizador conforto, segurança e durabilidade, como por exemplo através de composições diferenciadas de polímeros, que se baseiam em poliamidas, poliésteres e elastômeros. Assim, neste trabalho foram avaliadas malhas utilizadas para a fabricação de roupas de banho, compostas por poli(tereftalato de etileno), poliamida 6 e a combinação dessas com poliuretano. As malhas em estudo foram submetidas a ensaios que simularam as características reais de uma piscina. Para a avaliação dos fatores temperatura da água, concentração de agente desinfetante, tempo de exposição à água e efeito da presença de poliuretano nas malhas, foi desenvolvido um planejamento fatorial  $2^4$  completo. Foram realizadas análises de calorimetria diferencial de varrimento, degradação térmica, espectroscopia na região do infravermelho, determinação de massa molecular média, ensaios de tensão x deformação e microscopia eletrônica de varrimento. Com o intuito de se determinar os fatores significativos e os efeitos de tais fatores nas respostas obtidas, foram realizadas análises de variância de acordo com o planejamento fatorial proposto. Foi observado que a presença de poliuretano juntamente com o poliéster ou a poliamida ocasiona diferenças significativas, tais como diminuição da cristalinidade e da resistência à tensão. Os fatores avaliados (temperatura da água, concentração de desinfetante e tempo de exposição a estes) influenciaram de forma diferente as malhas estudadas. Mas, de forma geral, observa-se que as malhas originais, não submetidas aos ensaios propostos no planejamento fatorial, quando comparadas com as amostras que foram expostas aos fatores estudados, apresentaram alterações físico-químicas pertinentes, como a ocorrência de reações de degradação por hidrólise, resultando em cadeias poliméricas das fibras constituintes das malhas de menor massa molecular média, assim como na diminuição da cristalinidade e da resistência à tensão.

Palavras-chave: degradação; malhas; poliamida 6; poliéster; poliuretano.

## Durability of fibers intended for the manufacture of articles for swimwear

### ABSTRACT

The swimwear market has shown intense growth, mainly due to the increase in physical activities practices motivated by the population's concern with health and well-being. In order to do this, increases the seek for products that have high durability, mainly because of the deterioration of the physicochemical and characteristics relation to disinfectants, temperature, solar rays and cycles of use. Therefore, every day, the knits used for making swimsuits are improved with innovative properties in order to guarantee the user comfort, safety and durability of such clothes, for example with differentiated compositions of polymers, which are based on polyamides, polyesters and elastomers. Thus, this work evaluated knits used for making swimwear, composed of poly(ethylene terephthalate), polyamide 6 and the combination of these with polyurethane. The meshes of these materials were submitted to tests that simulated real characteristics of a pool. A factorial planning (complete  $2^4$ ) was performed for evaluating the factors batch temperature, disinfectant concentration, time of exposure to aqueous-disinfectant environment and effect of the presence of polyurethane in the meshes. Differential scanning calorimetry, thermal degradation, infrared spectroscopy, molecular mass determination, stress *vs* strain tests and scanning electron microscopy were performed. In order to determine the significant factors and the effects of such factors on the obtained responses, variance analysis was performed according to the proposed factorial planning. Then, it was observed that the presence polyurethane with polyester or polyamide causes significant differences in decrease in crystallinity and tensile strength. On the other hand, the evaluated factors (water temperature, disinfectant concentration and time of exposure) influenced differently for the different evaluated meshes, but in general, it was observed that in relation to the samples that were not submitted to the tests proposed in the factorial planning, the samples that were exposed to the studied factors presented pertinent physicochemical alterations with the occurrence of degradation reactions mainly by hydrolysis, resulting in lower molar mass polymeric chains, as well as decrease of the crystallinity and the tensile strength.

Keywords: degradation; fabrics; polyamide; polyester; polyurethane.

## ÍNDICE

<b>Capítulo I</b> .....	1
Introdução Geral.....	1
1. Introdução .....	2
1.1. Objetivos .....	2
1.2. Objetivos Específicos .....	3
1.3. Estrutura do trabalho.....	3
<b>Capítulo II</b> .....	4
Estado da arte .....	4
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Classificação das fibras têxteis.....	5
2.1.1. Fibras sintéticas .....	5
2.1.1.1. Poliamida (PA).....	6
2.1.1.1.1. Características Físico-Químicas da Poliamida 6 .....	7
2.1.1.1.2. Poliéster .....	8
2.1.1.1.2.1. Características físico-químicas do PET.....	10
2.1.1.1.3. Elastano .....	11
2.1.1.1.3.1. Características físico-químicas do elastano .....	15
2.1.2. Propriedades importantes das fibras sintéticas.....	15
2.1.3. Degradação de fibras têxteis .....	17
2.1.3.1. Tipos de degradação.....	18
2.1.3.1.1. Hidrólise em poliésteres e poliamidas.....	20
2.1.3.1.1.2. Degradação de poliéster em temperatura ambiente .....	21
2.2. Condições para água de piscinas.....	21
2.2.1. Estudo em águas de piscinas.....	22
2.3. Patentes existentes.....	22

<b>Capítulo III</b> .....	24
Materiais e métodos .....	24
3. Materiais e métodos.....	25
3.1. Materiais.....	25
3.2. Metodologia.....	25
3.2.1. Planeamento fatorial de ensaios .....	26
3.2.2. Testes de degradação das malhas em meio aquoso com o agente desinfetante....	28
3.2.3. Técnicas de caracterização .....	28
<b>Capítulo IV</b> .....	31
Resultados e discussões .....	31
4. Resultados e discussões.....	32
4.1. Avaliação das propriedades físico-químicas das amostras PA100 e PA91PU9.....	32
4.2. Avaliação das propriedades mecânicas das amostras PA100 e PA91PU9.....	55
4.3. Avaliação das propriedades morfológicas das amostras PA100 e PA91PU9.....	68
4.4. Avaliação das propriedades físico-químicas das amostras PET100 e PET80PU20.....	71
4.5. Avaliação das propriedades mecânicas das amostras PET100 e PET80PU20 .....	105
4.6. Avaliação das propriedades morfológicas das amostras PET100 e PET80PU20.....	117
<b>Capítulo V</b> .....	121
4 Considerações finais e perspectivas futuras.....	122
REFERÊNCIAS .....	124



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Método de preparação da poliamida 6 (Wade, 2012).....	6
Figura 2 - Método de preparação do PET - adaptado de Romão <i>et al.</i> (2009). ....	9
Figura 3 - Esquema de síntese de polimerização em duas etapas de PU baseada em extensores de cadeias de diol (Prisacariu, 2011).....	12
Figura 4 - Estrutura química do Spandex (Oitagbes and Madbouly, 2009).....	13
Figura 5 - Reação de hidrólise do poliéster e da poliamida .....	20
Figura 6 - Curva DSC da amostra PA100.....	33
Figura 7 - Curva DSC da amostra PA100Exp8. ....	33
Figura 8 - Curva DSC da amostra PA91PU9 .....	34
Figura 9 - Curva DSC da amostra PA91PU9Exp8.....	34
Figura 10 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta entalpia, para as amostras PA100 e PA91PU9.....	38
Figura 11 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a entalpia, para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	38
Figura 12 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta cristalinidade, para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	41
Figura 13 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta cristalinidade, para as amostras PA100 e PA91PU9.....	42
Figura 14 - Curvas TG e primeira derivada (DTG) para as amostras PA100 e PA100Exp8 .....	43
Figura 15 - Curvas TG e primeira derivada (DTG) para as amostras PA91PU9 e PA91PU9Exp8. .	43
Figura 16 - Mecanismo de degradação pirolítica da poliamida. Adaptado de Holland e Hay (2000) (Holland and Hay, 2000) .....	45
Figura 17 – Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta $T_{max}$ , para as amostras PA100 e PA91PU9.....	49
Figura 18- Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta $T_{max}$ , para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	50
Figura 19 - Espectros de FTIR-ATR das amostras PA100 e submetidas aos experimentos de degradação .....	51
Figura 20 - Ampliação da região de 2000 a 1250 $cm^{-1}$ dos espectros de FTIR-ATR das amostras PA100 e submetidas aos experimentos de degradação para melhor visualização das alterações de intensidade das bandas em 1635 e 1535 $cm^{-1}$ .....	51

Figura 21 - Espectros de FTIR-ATR das amostras PA91PU9 e submetidas aos experimentos de degradação. ....	52
Figura 22 - Ampliação da região de 2000 a 1250 $\text{cm}^{-1}$ dos espectros de FTIR-ATR das amostras PA91PU9 e submetidas aos experimentos de degradação para melhor visualização das alterações de intensidade das bandas em 1635 e 1535 $\text{cm}^{-1}$ . ....	52
Figura 23 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PA100 e PA100Exp8 no sentido das fileiras. ....	56
Figura 24 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PA100 e PA100Exp8 no sentido das colunas. ....	56
Figura 25 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PA91PU9 e PA91PU9Exp8 no sentido das fileiras. ....	57
Figura 26 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PA91PU9 e PA91PU9Exp8 no sentido das colunas. ....	57
Figura 27 - Modelos morfológicos para as fibras de poliamida (Deopura et al., 2008). ....	61
Figura 28 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das fileiras), para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	63
Figura 29- Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das fileiras), para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	64
Figura 30 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das colunas), para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	67
Figura 31 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das colunas), para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	68
Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PA100 e PA100Exp3, ambas com ampliação de 5000x. ....	69
Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PA91PU9 e PA91PU9Exp2, ambas com ampliação de 5000x. ....	69
Figura 34 - Curva de DSC da amostra PET100. ....	72
Figura 35 - Curva de DSC da amostra PET100Exp8. ....	72
Figura 36 - Curva de DSC da amostra PET80PU20. ....	73
Figura 37 - Curva de DSC da amostra PET80PU20Exp8. ....	73

Figura 38 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta entalpia, para as amostras PET100 e PET90PU20.....	78
Figura 39 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta Entalpia, para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	79
Figura 40 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta cristalinidade, para as amostras PET100 e PET80PU20.....	82
Figura 41 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta Cristalinidade, para as amostras PET100 e PET80PU20.....	83
Figura 42 - Curvas TG para as amostras PET100 e PET100Exp8.....	84
Figura 43 - Curvas TG para as amostras PET80PU20 e PET80PU20Exp8 e primeira derivada (DTG) para PET80PU20. ....	85
Figura 44 - Superfície de resposta as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta perda de massa, para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	89
Figura 45 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta perda de massa, para as amostras PET100 e PET80PU20.....	90
Figura 46 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta $T_{on}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	92
Figura 47 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta $T_{on}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	93
Figura 48 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta $T_{end}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	96
Figura 49 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta $T_{end}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	97
Figura 50 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta $T_{max}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	99
Figura 51 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta $T_{max}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	100
Figura 52 - Espectros de FTIR-ATR das amostras PET100 e submetidas aos experimentos de degradação. ....	101
Figura 53 - Ampliação dos espectros de FTIR-ATR das amostras PET100 e submetidas aos experimentos de degradação para melhor visualização das alterações de intensidade das bandas em 1715 e 720 $cm^{-1}$ . ....	101

Figura 54 - Espectros de FTIR-ATR das amostras PET80PU20 e submetidas aos experimentos de degradação. ....	102
Figura 55 - Ampliação dos espectros de FTIR-ATR das amostras PET80PU20 e submetidas aos experimentos de degradação para melhor visualização das alterações de intensidade das bandas em 1715 e 720 $\text{cm}^{-1}$ . ....	102
Figura 56 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PET100 e PET100Exp8 no sentido das fileiras. ....	107
Figura 57 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PET100 e PET100Exp8 no sentido das colunas. ....	107
Figura 58 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PET80PU20 e PET80PU20Exp8 no sentido das fileiras. ....	108
Figura 59 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PET80PU20 e PET80PU20Exp8 no sentido das colunas. ....	108
Figura 60 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta Modulo de Young (sentido das fileiras) para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	112
Figura 61 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das fileiras), para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	113
Figura 62 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta Modulo de Young (sentido das colunas) para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	116
Figura 63 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das colunas), para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	117
Figura 64 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PET100 e PET100Exp7, ambas com ampliação de 5000x. ....	118
Figura 65 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PET80PU20 e PET80PU20Exp4, ambas com ampliação de 5000x. ....	118

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Características físico-químicas da poliamida 6 (Araújo and Melo e Castro, 1986).....	8
Quadro 2 - Características físico-químicas do PET (Araújo and Melo e Castro, 1986).....	11
Quadro 3 - Características físico-químicas do elastano (Araújo and Melo e Castro, 1986).....	15
Quadro 4 - Patentes referentes às roupas de banho .....	23

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Substratos utilizados no estudo, onde PET: poliéster, PU: poliuretano, PA: poliamida .....	25
Tabela 2 - Níveis dos fatores do planeamento experimental .....	26
Tabela 3 - Planeamento experimental 2 <sup>4</sup> com os fatores tempo, concentração de desinfetante e temperatura .....	27
Tabela 4 - Dados obtidos por meio das análises de DSC: entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura do pico de fusão ( $T_m$ ) e cristalinidade para as amostras PA100, PA91PU9 e amostras submetidas aos ensaios de degradação .....	35
Tabela 5 - Análise da variância (ANOVA) para o planeamento fatorial (2 <sup>4</sup> ) para a resposta variação da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	37
Tabela 6 - Análise da variância (ANOVA) para o planeamento fatorial (2 <sup>4</sup> ) para a resposta cristalinidade para as amostras PA100 e PA91PU9.....	40
Tabela 7 - Dados obtidos por meio das curvas TG para as amostras PA100, PA100Exp8, PA91PU9 e PA91PU9Exp8.....	44
Tabela 8 - Análise da variância (ANOVA) para o planeamento fatorial (2 <sup>4</sup> ) para a resposta $T_{max}$ , para as amostras PA100 e PA91PU9.....	48
Tabela 9 - Grupos funcionais observados por espectros FTIR dos tecidos PA100 e PA91PU9 antes e após as suas exposições aos Exp1 a Exp8.....	53
Tabela 10 - Massas molares numéricas médias ( $M_n$ ) das amostras de PA100 e desta após exposição ao Exp4, obtidas por meio da análise química de grupos terminais carboxilo. ....	54
Tabela 11 - Módulos de Young obtidos na direção das fileiras e das colunas para as amostras PA100, PA91PU9 e amostras submetidas aos ensaios de degradação. ....	59
Tabela 12 - Análise da variância (ANOVA) para o planeamento fatorial (2 <sup>4</sup> ) para a resposta MY Fileira, para as amostras PA100 e PA91PU9.....	63
Tabela 13 - Análise da variância (ANOVA) para o planeamento fatorial (2 <sup>4</sup> ) para a resposta MY Coluna, para as amostras PA100 e PA91PU9. ....	66
Tabela 14 - Fatores estatisticamente significantes no planeamento fatorial executado para as amostras de poliamida. ....	70
Tabela 15 - Dados obtidos por meio das análises de DSC: entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura do pico de fusão ( $T_m$ ) e cristalinidade para as amostras PET100, PET80PU20 e amostras submetidas aos ensaios de degradação .....	75

Tabela 16 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta variação da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	77
Tabela 17 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta cristalinidade para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	81
Tabela 18 - Dados obtidos por meio das curvas TG para as amostras PET100 e PET80PU20 e para os respectivos materiais submetidos às condições dos ensaios Exp1 a Exp8. ....	86
Tabela 19 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta percentagem de perda de massa para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	88
Tabela 20 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta variação da temperatura $T_m$ para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	91
Tabela 21 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta $T_{end}$ para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	95
Tabela 22 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta $T_{max}$ para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	98
Tabela 23 - Atribuição das bandas do espectro FTIR do PET (Pereira et al., 2017, Houck, 2009). ....	103
Tabela 24 - Massas molares numéricas médias das amostras de PET obtidas por meio da análise química de grupos terminais carboxilo. ....	104
Tabela 25 - Módulos de Young obtidos na direção das fileiras e das colunas para as amostras PET100, PET80PU20 e amostras submetidas aos ensaios de degradação. ....	106
Tabela 26 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta MY Fileira para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	111
Tabela 27 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta MY Coluna para as amostras PET100 e PET80PU20. ....	115
Tabela 28 - Fatores significativos para cada uma das respostas avaliadas no planejamento fatorial das amostras de PET. ....	119

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

<i>a</i>	Área da Secção
A	Fator Temperatura no Planeamento Fatorial
ANOVA	Análise de Variância
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Fator Concentração de Desinfetante no Planeamento Fatorial
BHET	Tereftalato de Bis (2-hidroxietileno)
C	Fator Tempo no Planeamento Fatorial
COOH	Grupos Ácido Carboxílico Terminais
Cp	Concentração de Desinfetante
D	Fator Composição da Amostra no Planeamento Fatorial
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
DTG	Primeira Derivada da Curva TG
EG	Etileno Glicol
F	Teste para Comparação de Variâncias
<i>f</i>	Força Exercida no Material
FTIR-ATR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada
GP	Grau de Polimerização
ISO	International Organization for Standardization
$l_0$	Comprimento Inicial da Amostra
$\overline{M}_n$	Massa Molecular Média
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
MY	Módulo de Young
p	Nível de Probabilidade de Significância
PA	Poliamida
PA100	Malhas Compostas por 100% de PA
PA91PU9	Malhas Compostas por 91% de PA e 9% de PU
PET	Poliéster
PET100	Malhas Compostas por 100% de PET
PET80PU20	Malhas Compostas por 80% de PET e 20% de PU



PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
PVA	Poli(acetato de vinilo)
t	Tempo
T	Temperatura
T <sub>end</sub>	Temperatura Final da Etapa Principal de Degradação
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
TG	Análise Termogravimétrica
T <sub>m</sub>	Temperatura de Fusão
T <sub>max</sub>	Temperatura da Máxima Velocidade da Reação de Degradação Térmica
T <sub>on</sub>	Temperatura de Início da Etapa de Maior % de Degradação
TPA	Ácido Tereftálico
UV	Ultravioleta
$\chi^c$	Grau de Cristalinidade da Amostra
$\Delta H_m$	Entalpia de Fusão
$\Delta H_m^c$	Entalpia de Fusão para o Polímero 100% Cristalino
$\Delta l$	Varição do Comprimento da Amostra

# Capítulo I

## Introdução Geral

## 1. Introdução

As primeiras roupas de banho, na década de 1930, eram confeccionadas com fibras naturais. O algodão de malha fina era usado para treinar, enquanto a seda, mais leve, porém com um maior custo, era reservada para as competições. Após a Segunda Guerra Mundial, novas fibras sintéticas, como a poliamida, o poliéster e o elastano, foram rapidamente adotadas pelas indústrias de têxteis para a prática desportiva, visando desenvolver novos tecidos de banho. Fortes, leves, de secagem rápida e elásticos, esses novos tecidos trouxeram benefícios significativos para os nadadores (Marjo et al., 2017).

A GIA (*Global Industry Analysts*), numa análise e previsões referentes a roupas de banho, constatou que esse mercado deverá alcançar US \$ 22,7 mil milhões em termos de valor e 2,2 mil milhões de unidades em termos de volume até 2022, impulsionado pela crescente prática de atividades físicas, como a natação. A preferência dos consumidores por roupas modernas, duráveis e tecnologicamente avançadas para uso na piscina ajudará a estimular o crescimento da receita no mercado (Global Industry Analysis, 2019).

Nesta perspetiva, cresceu na área de pesquisa científica o interesse pelo desenvolvimento de novas malhas e fibras, e nesse viés, há uma grande dificuldade em se estabelecer um mecanismo de degradação de mistura de fibras, uma vez que estas apresentam propriedades diferentes entre si. Por essa razão, a importância da padronização de um mecanismo de degradação dos materiais têxteis destinados à confecção de roupas de banho em condições de uso torna-se relevante, somada a uma significativa expressão destes artigos no mercado. Para tanto, neste trabalho busca-se compreender os principais fatores de degradação em condições de uso dos artigos produzidos a partir da poliamida, do poliéster e das suas misturas com fibras elastoméricas.

### 1.1. Objetivos

Estudar os principais fatores associados à degradação de fibras têxteis destinadas à fabricação de artigos de roupas de banho, propondo as melhores condições de utilização do material, com o objetivo de permitir uma maior durabilidade do produto.

## 1.2. Objetivos Específicos

- Estabelecer os fatores que podem interferir na degradação das fibras têxteis (tempo, temperatura, concentração dos produtos, entre outras);
- Caracterizar e compreender as propriedades das malhas que são utilizadas na fabricação de roupas de banho antes e após a submissão destes na água com produtos químicos;
- Determinar as alterações ocorridas nos artigos em relação às características mecânicas e químicas das fibras utilizadas;
- Propor as condições que auxiliem na durabilidade do artigo à luz da constatação dos fatores que interferem na degradação das fibras.

## 1.3. Estrutura do trabalho

A tese está organizada de forma a facilitar a leitura, conforme a seguir se apresenta:

O **Capítulo I** é dedicado à Introdução Geral do trabalho, conforme apresentado anteriormente, permitindo uma visão geral do assunto a ser tratado, contextualizando-o historicamente, além de explicitar os objetivos aos quais o trabalho se propõe.

O **Capítulo II** trata do estado da arte , com informações detalhadas acerca dos materiais e processos estudados, e ainda contextualiza o presente trabalho na situação científica e tecnológica abordada.

O **Capítulo III** apresenta a metodologia do trabalho experimental, explicitando materiais e métodos utilizados, assim como os procedimentos matemáticos e estatísticos aplicados.

O **Capítulo IV** apresenta os resultados encontrados na realização da metodologia proposta, assim como discute sobre razões, comparações e faz uma avaliação científica dos dados obtidos no presente estudo.

No **Capítulo V** são apresentadas as considerações finais do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo II

### Estado da arte

## **2. Revisão bibliográfica**

Este capítulo abrange os principais tópicos discutidos neste trabalho, na sua abordagem teórica a partir da revisão da literatura.

### **2.1. Classificação das fibras têxteis**

As fibras têxteis são materiais filamentosos, o que permite a sua transformação em fios e, posteriormente, em substratos têxteis. São caracterizados pela sua flexibilidade, finura, e possuindo um comprimento muito maior do que a sua espessura, o que resulta num produto que pode ser enrolado e desenrolado de forma organizada. As fibras têxteis são classificadas conforme a sua origem, podendo ser naturais, artificiais ou sintéticas (Romero et al., 2000). Irão ser abordados os principais aspetos destas últimas, uma vez que são o objeto de estudo desta tese.

#### **2.1.1. Fibras sintéticas**

As fibras têxteis, assim como a maioria das substâncias fibrosas, são compostas por macromoléculas. As moléculas que compõem as fibras têxteis são chamadas de polímeros (do latim poli = muitos; e mero = unidades). A unidade de um polímero é o monómero (também do latim mono = um). Ao nível molecular, o polímero é filiforme, extremamente longo e composto por uma sequência de unidades repetitivas (ou meros). Outro aspeto interessante é o fato de os polímeros serem, na sua grande maioria, quimicamente estáveis, enquanto os monómeros são quimicamente reativos. Isto explica a reação que une os monómeros para formar o polímero. Os polímeros podem ser divididos em homopolímeros e copolímeros. Os homopolímeros são compostos por apenas um tipo de monómero. Os copolímeros são polimerizados a partir de dois ou mais diferentes tipos de comonómeros. O comprimento da cadeia polimérica é muito importante. Todas as fibras, desde as naturais até às manufaturadas, possuem cadeias poliméricas extremamente longas, mas com diferentes comprimentos. O comprimento de uma cadeia polimérica pode ser obtido pela determinação do seu Grau de Polimerização (GP) (Araújo and Melo e Castro, 1986). A seguir serão abordadas as seguintes fibras têxteis: poliamida, poliéster e elastano.

### 2.1.1.1. Poliamida (PA)

A poliamida é uma fibra multifuncional utilizada nas mais diversas aplicações na indústria têxtil, como na fabricação de tecidos para automóveis, veleiros, *lingeries*, meias, linhas de costura, tapetes, estofados e roupas desportivas, tornando-se um dos polímeros mais importantes da engenharia (Evora et al., 2002). A utilização desse tipo de fibra deve-se principalmente à combinação das suas propriedades, tais como estabilidade dimensional, boa resistência à abrasão e ao impacto, excelente resistência química, baixo coeficiente de atrito e fácil processamento (Houck, 2009). As poliamidas podem ser divididas de acordo com a sua estrutura química, podendo ser 6; 6,6; 11; 6,10, dentre outras. O estudo em questão abordará o uso da poliamida 6.

Também conhecida como náilon (ou nylon) 6, a poliamida 6 é um polímero semicristalino com alto grau de cristalinidade, além de ser composta por polímeros lineares contendo ligações amida. É uma das fibras sintéticas mais fortes, na medida em que os seus grupos funcionais amida (–CO – NH–) formam ligações de hidrogénio entre as cadeias de poliamida, proporcionando alta resistência à tração, à abrasão e química. A poliamida 6 nada mais é que o produto autocondensante da caprolactama, que é uma molécula cíclica resultante da desidratação intramolecular do ácido 6-amino-capróico, como mostra a Figura 1 (Song et al., 2018).

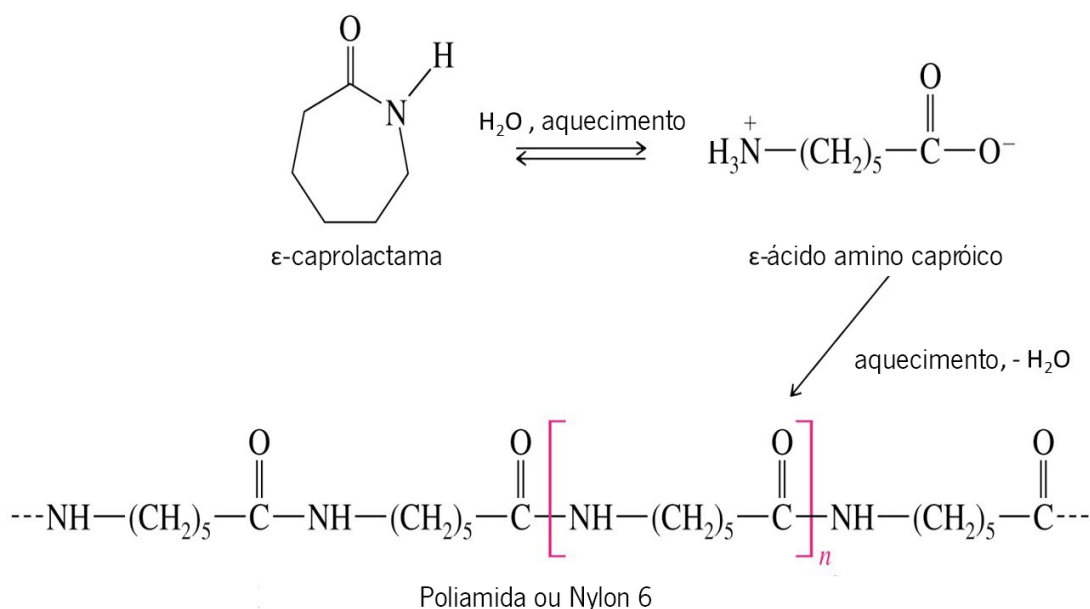


Figura 1-Método de preparação da poliamida 6 (Wade, 2012).

A degradação dos têxteis é inevitável, visto que assim que o produto é colocado em uso, está sujeito à ação de todos os agentes que podem causar mudanças moleculares, responsáveis pela degradação. O contacto de tecidos com produtos químicos de piscinas pode também causar degradação. O cloro ou outro desinfetante presente pode tornar as fibras menos resistentes, encurtando a vida útil do artigo, seja ele uma peça de vestuário, um forro ou uma capa (Pritchard et al., 2000).

A degradação nesse tipo de fibra leva a grandes modificações nas suas propriedades durante a sua utilização, pois a absorção de água na poliamida pode levar a dois tipos diferentes de degradação. O primeiro é reversível e é devido a um aumento da mobilidade da cadeia induzida por sorção de água; este tipo de degradação geralmente leva a uma diminuição do módulo elástico (módulo de Young) e a um aumento do alongamento na rutura. O segundo é irreversível e o mais conhecido é a hidrólise do polímero, que leva à cisão das cadeias na rede polimérica e a uma diminuição intensa das propriedades mecânicas (Broudin et al., 2015).

A mobilidade das cadeias leva a uma diminuição no módulo de Young e no valor da tensão para uma dada deformação, enquanto o alongamento é aumentado. Silva *et al.* (2013) encontraram um decréscimo de 80% no módulo de Young para a poliamida 6 saturada com água a 20 °C, observando-se grande mudança nas propriedades mecânicas induzida pela presença de água. Além disso, a plastificação devido à absorção de água pode reduzir a temperatura de transição vítrea do polímero, e o intumescimento pode introduzir tensões internas, causando degradação da interface fibra/matriz (Arhant et al., 2016).

Entretanto, esse efeito torna-se mais importante na PA porque as moléculas de água podem formar ligações polares com os grupos de amida. Além disso, as moléculas de água podem deslocar as moléculas de PA, o que causa plastificação do material. O intumescimento pode introduzir tensões internas que levam à diminuição das propriedades físicas do polímero (Silva et al., 2013).

#### **2.1.1.1.1. Características Físico-Químicas da Poliamida 6**

O Quadro 1 apresenta as principais características físico-químicas da poliamida 6.



Quadro 1 - Características físico-químicas da poliamida 6 (Araújo and Melo e Castro, 1986).

Parâmetros	Comportamento
Recuperação de humidade	Particularmente fraca: 4,3%.
Dilatação na água	Praticamente nula
Comportamento à chama	Próximo da chama: idêntica à poliamida 6.6, sem combustão.
Temperatura de transição vítrea (Tg)	40 °C
Ponto de fusão	220 °C.
Propriedades químicas	Ácidos clorídrico, sulfúrico e fórmico concentrados dissolvem instantaneamente. Álcalis e baixa temperatura possuem efeitos insignificantes. Fenóis e cresóis dissolvem à temperatura ambiente. É solúvel na maioria dos solventes orgânicos, hidrocarboretos, solventes clorados, cetonas, álcoois, etc.
Tenacidade (cN/ dTex)	4,2 – 5,7
Alongamento (%)	20 – 32
Densidade	1,38
Solvente específico	Fenol, m-cresol, ácido fórmico concentrado.
Módulo de Young (cN/dTex)	79 – 141

### 2.1.1.2. Poliéster

Dentre os vários poliésteres conhecidos, as fibras de poli(tereftalato de etileno) (PET), dominam a indústria mundial de fibras sintéticas, ultrapassando a produção de poliamidas e fibras acrílicas. São fibras de baixo custo, com elevada resistência, leves e fáceis de tingir. São utilizadas em muitas aplicações, misturas e fibras para vestuário, tecidos domésticos, de mobiliário e artigos desportivos (Mcintyre, 2005). O PET é um termoplástico têxtil semicristalino que possui excelente resistência química, características *easycare*, durabilidade, compatibilidade de misturas com outras fibras e muito boas características para utilização como fibra têxtil (Pritchard et al., 2000). A sua baixa absorção de humidade, a resiliência e a boa estabilidade dimensional são qualidades adicionais (Houck, 2009).

A fibra de PET é produzida em duas etapas: pré-polimerização e policondensação. Na pré-polimerização ocorre a formação do oligômero tereftalato de bis (2-hidroxi-etileno), (BHET). Para a formação desse oligômero, ocorre uma esterificação direta obtida pela reação do ácido tereftálico (TPA) com o etileno glicol (EG). Após a pré-polimerização ocorre a policondensação, na qual o BHET é aquecido a 280 °C, durante o aquecimento, a pressão interna do reator é reduzida a valores abaixo de  $1,3 \times 10^2$  Pa e, conseqüentemente, o grau de polimerização é elevado para 100, gerando assim EG como subproduto, como mostra a Figura 2 (Romão et al., 2009).

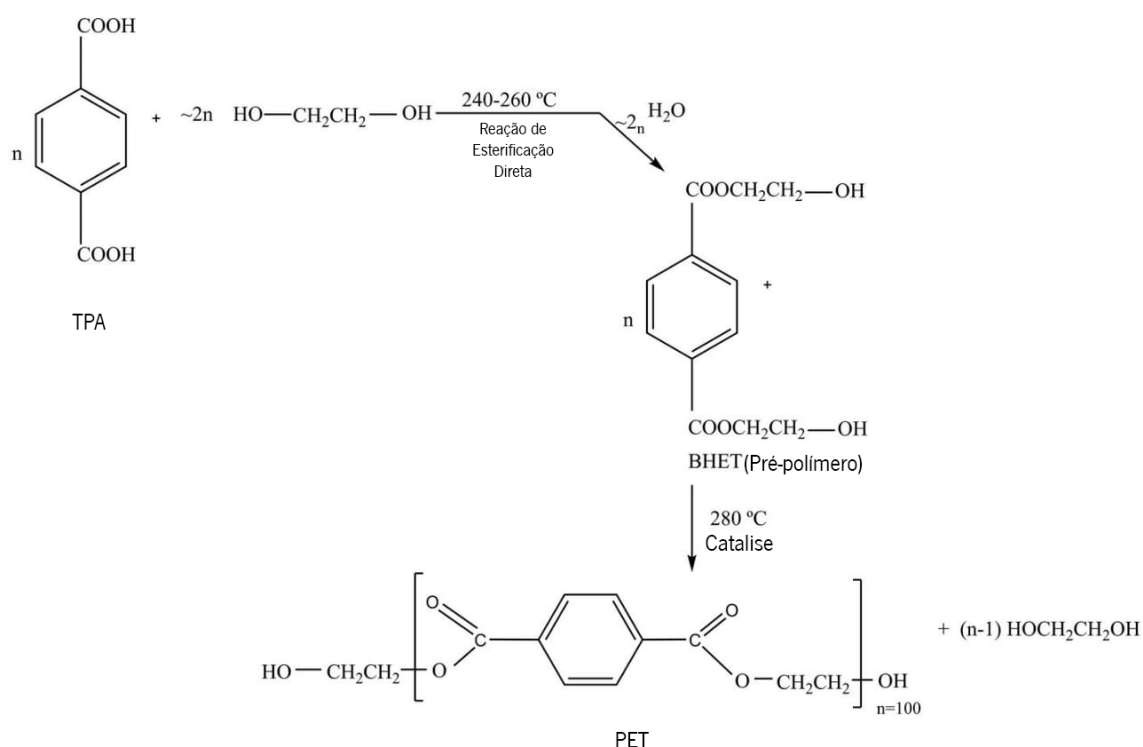


Figura 2 - Método de preparação do PET - adaptado de Romão *et al.* (2009).

Após a formação do PET, o polímero é extrudido por fusão ( $260\text{ }^\circ\text{C}$ ) e, após a extrusão, os filamentos passam por um processo de estiragem para orientar as macromoléculas segundo o eixo da fibra. É durante o processo de estiragem que se obtém a cristalinidade do PET. As cadeias macromoleculares do poliéster são bastante rígidas, como consequência da presença dos grupos ésteres do poli(tereftalato de etileno) que garantem à fibra um elevado grau de cristalinidade (Mcintyre, 2005).

O anel aromático acoplado a uma cadeia principal alifática curta torna o polímero uma molécula rígida em comparação com outros polímeros alifáticos, tais como poliolefina ou poliamida. A falta de mobilidade segmentária nas cadeias poliméricas resulta em estabilidade térmica relativamente

alta. Um polímero de qualidade têxtil terá um número médio de 100 unidades de repetição da unidade estrutural, de modo que o comprimento da cadeia polimérica típica seja de cerca de 100 nm, com um peso molecular de cerca de 20 kDa. Graus de polimerização mais elevados produzem fibras de maior resistência, porém, deve-se atentar aos processos de produção do PET, pois a humidade em todas as etapas pode contribuir para uma degradação hidrolítica (Venkatachalam et al., 2012).

Sabe-se que a hidrólise do PET, sob condições de temperatura ambiente, é extremamente lenta, sendo o processo mais importante na degradação a baixa temperatura de PET (Allen et al., 1991, Venkatachalam et al., 2012). Na hidrólise do PET ocorre rutura de grupos éster, resultando em grupos ácidos carboxílicos e álcoois. Essa cisão da cadeia corresponde diretamente a uma diminuição na massa molar média desse poliéster (Dubelley et al., 2018), além de interferir na cristalinidade do polímero (Kijchavengkul et al., 2010, Fairgrieve, 2009, Rowe et al., 2016).

A degradação do PET está associada às mudanças nas suas propriedades estruturais, causadas por reações químicas que envolvem cisões de ligações da cadeia principal da macromolécula. As reações podem ser iniciadas pela presença de resíduos catalíticos, grupos funcionais, pigmentos, insaturações, temperatura, presença de água, oxigénio, luz, entre outros (Mano et al., 2010). As degradações mais comuns no PET, e que também ocorrem em outros plásticos, durante a produção, processamento ou uso, são as oxidações térmicas (termo-oxidação), mecânicas e por ultravioleta (UV) (fotodegradação), além da hidrólise, que reverte a reação química da polimerização na direção dos reagentes (Mancini et al., 1998a, Koschevic and Bittencourt, 2016).

#### **2.1.1.2.1. Características físico-químicas do PET**

No Quadro 2 são apresentadas as principais características físico-químicas do PET.

Quadro 2 - Características físico-químicas do PET (Araújo and Melo e Castro, 1986).

Parâmetros	Comportamento
Recuperação de humidade	Extremamente fraca (0,4%) a 25 °C e 65% de humidade, explica a capacidade de secagem rápida.
Dilatação na água	Sem importância
Comportamento à chama	Próximo da chama: começa a fundir. Em contacto com a chama: queima lentamente com fusão (resulta num produto negro e duro).
Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> )	69 °C
Ponto de fusão	260 °C
Propriedades químicas	Tem boa resistência à maioria dos agentes oxidantes e redutores e não é solúvel na maior parte dos solventes orgânicos, exceto os dos grupos dos fenóis. Os ácidos mono, di e tricloroacético dissolvem o poliéster. Os hidrocarbonetos e os solventes comuns não afetam as fibras de poliéster.
Tenacidade (cN/ dTex)	3,8 – 5,3
Alongamento (%)	28 – 45
Densidade	1,38
Solvente específico	m-cresol (quente), o-clorofenol (quente), nitrobenzeno (quente), dimetilformamida (quente) e ácido sulfúrico concentrado à temperatura ambiente.
Módulo de Young (cN/dTex)	79 – 141

### 2.1.1.3. Elastano

Os elastanos originaram-se de poliamidas, como pode ser observado na Figura 3, e são conhecidos genericamente nos Estados Unidos por Spandex. Estas fibras apareceram primeiramente sob o nome comercial Lycra, em 1958, e apresentaram desenvolvimento rápido de variantes comerciais

ao longo da década de 1960. Foi produzida por um breve período nas décadas de 1930 e 1940, mas era uma fibra especial de curta duração. Atualmente, é produzido pelo RadiciGroup (RadiciSpandex™), pela Dow Plastics Co. (Pellathane®), pela Hysoung Company (Creora®) e pela DuPont Company. Ao contrário das fibras de borracha, que são produzidas como monofilamentos, estas fibras elastoméricas relativamente finas são usadas em vestuários modernos de alto conforto (Eichhorn et al., 2009).

Essas fibras são constituídas por um polímero de cadeia longa sintético composto por, pelo menos, 85% de poliuretano segmentado (Houck, 2009). Elastômeros de poliuretano (PU) são polímeros quimicamente complexos feitos em diversas formas. Os componentes usados na síntese de um elastômero de poliésteruretano ou poliéteruretano são mostrados na Figura 3.

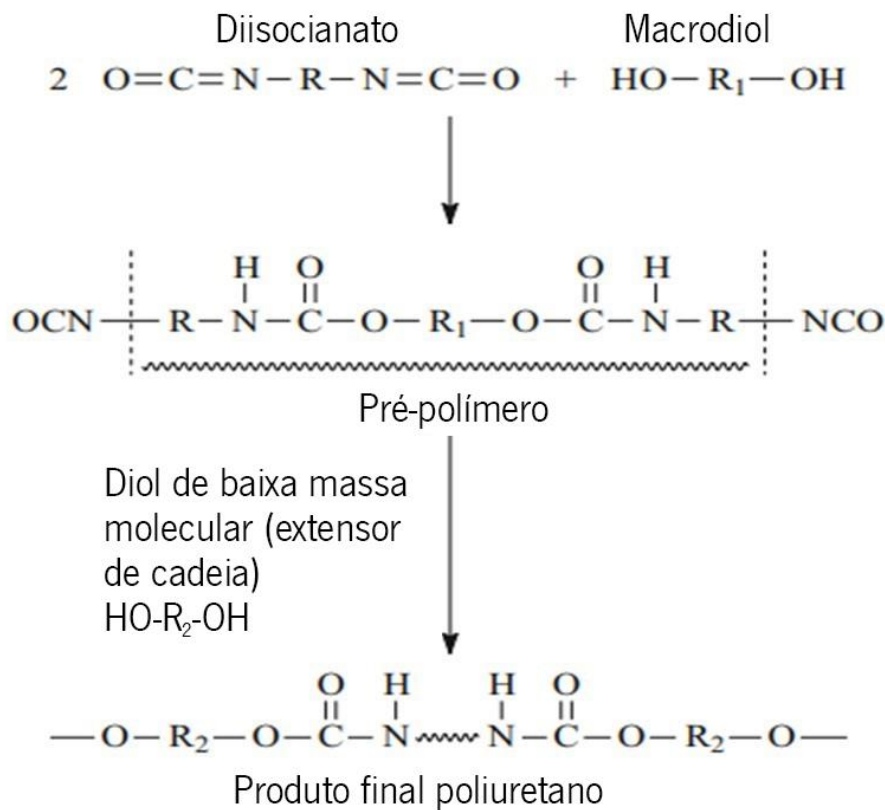


Figura 3 - Esquema de síntese de polimerização em duas etapas de PU baseada em extensores de cadeias de diol (Prisacariu, 2011).

Dois tipos de componentes dihidroxi, um extensor de cadeia de glicol e um macroglicol polimérico, são acoplados (numa etapa não mostrada aqui) usando um diisocianato. O macroglicol pode perfazer 60-80% do poliésteruretano e fornece a característica elastomérica do polímero. O macroglicol pode compreender um poliésterdiol (um “copolímero de poliuretano-poliuretano”, a

seguir designado por “poliesteruretano”) ou pode compreender apenas grupos éter (um “copolímero de poliuretano-poliéster”, adiante designado por “poliéteruretano”) ou uma mistura de ambos os grupos éster e éter (Prisacariu, 2011). Os segmentos macios amorfos dão a extensão elástica, e os segmentos rígidos cristalinos fazem a ligação cruzada da estrutura e a mantêm unida (Oitagbes and Madbouly, 2009), como mostra a Figura 4.

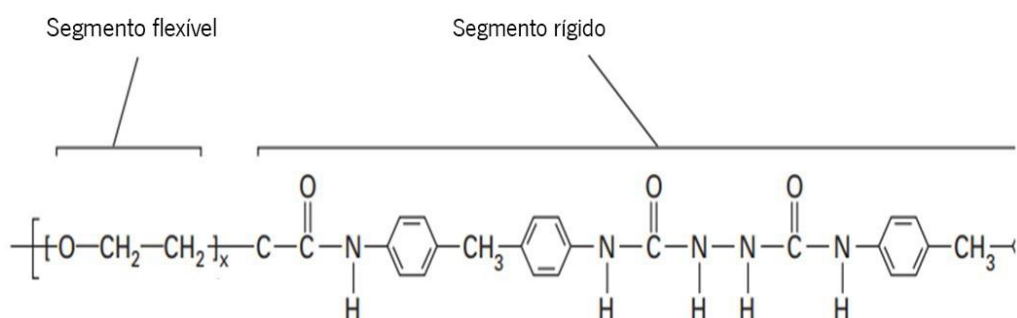


Figura 4 - Estrutura química do Spandex (Oitagbes and Madbouly, 2009).

As fibras de PU são consideradas menos resistentes, embora a tensão na quebra seja alta e possuam extensões elásticas superiores a 400%. Em uso, elas são resistentes a danos físicos e químicos e são incorporadas em tecidos quando é necessário um grande alongamento, propriedade para a qual dependem da sua composição química exata e do método de fabricação usado para produzi-las (Hearle, 2001).

Os PU são particularmente suscetíveis a danos termomecânicos (por calor e tensão) e também são atacados e degradados por hidrólise (ácidos e bases) e fotólise (especialmente pela luz UV). Quando as condições não são muito agressivas, eles são estáveis aos agentes oxidantes e redutores, exceto pelos danos pesados causados pelo cloro (Houck, 2009).

Estes polímeros são constituídos por cadeias contendo segmentos flexíveis e rígidos. Os últimos são os pontos fixos na rede, determinam a resiliência (força de recuperação), o ajuste e o comportamento perante o calor. Os segmentos rígidos são altamente cristalinos e contêm uretano e, em alguns casos, grupos adicionais de ureia, ambos os grupos formando fortes ligações de hidrogênio intermoleculares (reticulação física). Os segmentos flexíveis são estruturas de pouca ordem de grandeza, localizadas entre os pontos fixos, e são responsáveis pela extensibilidade. Com pesos moleculares médios na faixa de 1 a 3 kDa, são relativamente grandes e consistem principalmente em poliésteres alifáticos. Os segmentos rígidos contêm principalmente estruturas

aromáticas que, como as aramidadas, tornam a cadeia menos flexível devido as interações provenientes desse grupo. Por outro lado, como absorvem fortemente a luz UV, contribuem grandemente para o dano causado pela luz (Houck, 2009).

Spandex tem boa resistência química e não oxida significativamente, mas pode descolorir com a exposição prolongada à luz. Melhorias nas formulações na década de 1970 incluíram a adição de dióis e derivados alquilados. A química dos segmentos flexíveis alifáticos influencia as propriedades hidrolíticas. Poliésteres de di-isocianatos e cadeias não ramificadas entre grupos uretano são vulneráveis à hidrólise química e enzimática com poliéteresuretanos, sendo mais suscetíveis à cisão de cadeias de poliéteres. Os alvejantes à base de peróxido e perborato são preferidos em relação ao hipoclorito e ao clorito de sódio, os quais causam descoloração (Quye, 2014).

Um estudo sobre a degradação das roupas de banho foi realizado no *Powerhouse Museum*, em Sydney, na Austrália, o qual abriga a coleção mais significativa e abrangente do mundo de roupas de banho e acessórios da marca *Speedo*. Observando que as peças que continham elastano apresentavam ao longo do tempo a formação de um óleo, constataram por testes químicos e FTIR que a degradação ocorria por parte dos elastanos, ocasionada pela humidade à qual as peças estavam expostas (Marjo et al., 2017).

Os extensores de cadeia diol e diamina de baixo peso molecular desempenham um papel muito importante nas propriedades e aplicações dos poliuretanos. Sem um extensor de cadeia, um poliuretano formado pela reação direta de diisocianato e polioliol geralmente tem propriedades físicas muito pobres e, frequentemente, não exibe separação de microfases. Assim, a introdução de um extensor de cadeia pode aumentar o comprimento do segmento rígido, resultando em excelentes propriedades mecânicas, tais como aumento no módulo e um aumento na temperatura de transição vítrea do segmento rígido ( $T_g$ ) da fibra do polímero. Os extensores de cadeia de poliuretano podem ser categorizados em duas classes: diol e diamina aromáticos e o diol e diamina alifáticos. Em geral, os poliuretanos que são estendidos em cadeia com um diol ou diamina alifática produzem materiais mais macios do que as suas contrapartes estendidas de cadeia aromática (Dietrich et al., 1999). A estrutura química do Spandex® é muito complexa porque tem ligações de ureia e uretano entre as cadeias principais (Oitagbes and Madbouly, 2009).

Outro estudo por meio de espectroscopia FTIR-ATR foi realizado numa calça usada pelo cantor Freddie Mercury. Constatou-se a presença de uma fina camada de elastano, tornando o tecido

pegajoso, com rachaduras na camada contendo poliuretano. A deterioração do poliuretano foi provavelmente devido a uma combinação de oxidação e migração do plastificante (Houck, 2009).

### 2.1.1.3.1. Características físico-químicas do elastano

O Quadro 3 apresenta as principais propriedades físico-químicas do elastano.

Quadro 3 - Características físico-químicas do elastano (Araújo and Melo e Castro, 1986)

Parâmetros	Comportamento
Recuperação de humidade	De 0,8 a 1,2%.
Dilatação na água	-
Comportamento à chama	Próximo da chama: queimam com fusão.
Temperatura de transição vítrea (Tg)	-35 °C
Ponto de Fusão	230 °C.
Propriedades Químicas	É solúvel em ácido sulfúrico, clorídrico e nítrico.
Tenacidade (cN/ dTex)	0,5 – 1,1
Alongamento (%)	450 – 800
Densidade	1,0 – 1,3
Solvente específico	Piridina (quente), fenol e fenóis.
Módulo de Young (cN/dTex)	-

### 2.1.2. Propriedades importantes das fibras sintéticas

Algumas propriedades têm grande importância para a compreensão do comportamento das fibras sintéticas, essas propriedades são:

- a) **Cristalinidade:** os polímeros podem conter parte cristalina e parte amorfa. Para fibras, as regiões cristalinas precisam dominar, visto que elas são necessárias para a resistência das fibras por meio da interação intermolecular entre cadeias poliméricas. Como regra geral, à medida que um polímero se torna mais cristalino, a fibra resultante tornar-se-á menos flexível, isto é, mais rígida. Unidades repetitivas



bifuncionais regulares no polímero ajudam na cristalização, mas não os grupos trifuncionais, que tendem a fazer ligações cruzadas para formar redes mais rígidas. As regiões cristalinas e amorfas precisam de se alinhar ao longo do eixo da fibra na direção da orientação, de forma a aumentar a força. Numa fibra altamente orientada, a cristalinidade pode diminuir em direção ao núcleo de uma fibra, com um concomitante aumento na fibrilação amorfa, mas isso não afeta a orientação. A presença da parte amorfa está associada à temperatura de transição vítrea, ( $T_g$ ), que é o limiar de temperatura entre um polímero existente num estado rígido semelhante a vidro e um estado visco-elástico com mais movimento em cadeia. Interações intermoleculares e flexibilidade afetam a  $T_g$ , como consequência dos efeitos da oxidação no envelhecimento. Uma vantagem com fibras sintéticas como poliamida, poliácrlonitrilo e poliéster é que diferentes grupos de monómeros podem ser utilizados para alterar propriedades, tal como a  $T_g$ . A liberdade da cadeia também pode ser influenciada pelos grupos químicos nas extremidades laterais, além disso, a presença de grupos aromáticos na cadeia principal também influenciam em segmentos menos flexíveis ao longo da cadeia polimérica, resultando, por conseguinte, numa fibra mais rígida. As ligações na cadeia principal e na química do grupo lateral afetam a energia potencial para alterar a conformação, enquanto as ligações intermoleculares que são mais fortes que Van der Waals, ou seja, dipolo-dipolo e ligação de hidrogénio, aumentam a força de adesão, aumentando a resistência e a rigidez das fibras (Quye, 2014).

- b) Grau de polimerização (GP): um parâmetro que reflete o comprimento de uma cadeia polimérica é o grau de polimerização, que é o número médio de unidades de repetição entre as cadeias poliméricas. A faixa de grau de polimerização médio para fibras é de cerca de 500 a 10.000. As cadeias poliméricas precisam ter um comprimento médio apropriado para permitir uma ligação de cadeia intermolecular suficiente para alcançar efeitos desejáveis. Em termos de processamento, se as cadeias são muito curtas, o polímero não pode ser extrudido ou os filamentos extrudidos são muito fracos. No entanto, se as cadeias são muito longas, a fibra pode tornar-se demasiada amorfa e não suficientemente cristalina para resultar num filamento suficientemente forte (Quye, 2014).

- c) **Orientação:** as cadeias poliméricas lineares precisam de se alinhar para maximizar as interações intermoleculares para estabilidade e flexibilidade. O alinhamento através da orientação das cadeias poliméricas é uma propriedade chave da fibra e uma etapa essencial no processamento de todas as fibras sintéticas. A orientação é obtida pela extrusão do polímero solvatado ou fundido através de feiras de pequenos orifícios, estirando os filamentos resultantes. Esta ação física orienta as cadeias poliméricas ao longo do eixo longitudinal na direção do eixo da fibra. Essa orientação é a diferença fundamental entre as fibras e as suas contrapartes plásticas mais desorientadas. Polímeros com um alto grau de polaridade e grupos polares uniformemente espaçados podem suportar essa orientação induzida por causa da coesão por meio de interação intermolecular, como ligações de hidrogénio entre grupos hidroxilo. O processo de extrusão induz uma ordenação com orientação da camada externa da fibra para o núcleo interno (Quye, 2014).
- d) **Tenacidade:** a tenacidade da fibra é uma propriedade que relaciona força e alongamento sob força aplicada. É influenciada pela cristalinidade, orientação e GP, bem como pela força das ligações intermoleculares entre as cadeias. A extensão da rutura é determinada pela deformação dos segmentos amorfos dentro do filamento. A extensão de quebra para poliamida e poliéster é alta porque as suas regiões amorfas, não ordenadas, têm poucas ligações cruzadas. Então, sob tensão, as ligações moleculares não são quebradas imediatamente, mas em vez disso a estrutura da molécula vai desenrolar como uma mola ou escorregar numa deformação conhecida como fluência (Quye, 2014).
- e) **Extensibilidade:** a recuperação imediata da extensão para fibras visco-elásticas está associada à recuperação de moléculas deslocadas em regiões amorfas, onde as cadeias passam umas pelas outras. Mas, os produtos químicos que os detêm não estão permanentemente quebrados. Isso é conhecido como fluência primária e é recuperável após a remoção da carga. Deformação permanente pode ocorrer quando moléculas visco-elásticas são deslocadas (Quye, 2014).

### **2.1.3. Degradação de fibras têxteis**

Degradação pode ser manifestada como um efeito visual ou físico em que o material se desintegra de alguma forma sob uma carga. Em ambos os casos, o resultado é a desaprovação do produto

final pelo consumidor em busca de uma aplicação útil. A degradação dos têxteis em uso é universal e inevitável. Assim que o produto é colocado em serviço, está sujeito à ação de todos os agentes que podem provocar as mudanças moleculares responsáveis pela degradação. O ar atmosférico, por si só, aparentemente não causa nenhuma mudança perceptível nos materiais têxteis na ausência de outros fatores de estresse, mas é raro que todas as outras fontes potencialmente prejudiciais de degradação, como humidade, luz ou agentes microbiológicos, estejam ausentes.

Existem muitas maneiras pelas quais as mudanças estruturais e de propriedades nas fibras têxteis ocorrem. Calor e luz, separadamente ou em combinação, podem trazer problemas. Cada um deles pode danificar materiais, e a sua combinação pode causar fragilidade ou descoloração, inutilizando os tecidos. O contacto de tecidos com produtos químicos de piscinas também pode causar degradação. O cloro ou outro desinfetante presente, que por exemplo gere cloro ativo, podem tornar as fibras menos resistentes ou quebradiças, encurtando a vida útil do artigo, seja uma peça de vestuário, um revestimento ou uma cobertura (Pritchard et al., 2000).

A degradação de polímeros é um processo ocasionado por fatores distintos e responsáveis pela perda de algumas propriedades físicas. Nesse processo pode ocorrer a cisão da cadeia polimérica, reticulação, quebra do retículo cristalino, auto oxidação e até a despolimerização. Os fatores correspondentes a essa degradação podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre os mesmos. Em geral, a velocidade de degradação depende de condições ambientais como radiação solar, temperatura, humidade, poluentes atmosféricos, incidência de chuvas, ciclos térmicos, conteúdo de oxigénio no ar, além das características específicas de cada polímero, sendo que os polímeros amorfos tendem a degradar-se mais rapidamente em resultado do menor empacotamento das cadeias (De Paoli, 2009).

#### **2.1.3.1. Tipos de degradação**

Qualquer que seja a forma de degradação, a primeira etapa consiste no rompimento ou cisão de uma ligação covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração destas espécies, ou seja, a iniciação do processo de degradação, pode ocorrer por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, etc. (Assis, 2012). A seguir, descrevem-se os principais tipos de degradação:

- a) Fotólise: é o rompimento de ligação química por reação fotoquímica causada por absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador no seu estado excitado (De Paoli, 2009).
- b) Radiólise: ocorre por rompimento de ligações químicas com radiação de alta energia. Não é específica e ocorre de forma totalmente aleatória (De Paoli, 2009).
- c) Termólise: consiste no rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia da ligação dependerá, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereoregularidade, da existência ou não de defeitos originados da polimerização, etc. Dependerá também da forma como esta energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente (De Paoli, 2009).
- d) Mecânica: a cisão de ligações químicas em polímeros pode ocorrer por ação mecânica quando estes são submetidos a um esforço de cisalhamento. Poderia ser chamada de mecanólise ou triboquímica. No caso de poliolefinas, que são obtidas por processos de polimerização por reações de adição, a quebra de ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. Para os polímeros obtidos por reações de condensação (poliamidas, poliésteres ou policarbonato, entre outros), a cisão na cadeia principal também pode ocorrer por estes processos, mas o efeito causador principal poderá ser a hidrólise (De Paoli, 2009).
- e) Hidrólise: consiste na reação de uma molécula de água com um determinado grupo químico, com quebra da ligação e adição de oxigênio e de hidroxilo a cada um dos grupos remanescentes. Pode ser causada por enzimas (hidrolases) ou por processo químico comum. A reação de hidrólise é acelerada em meio ácido ou básico. Por exemplo, a celulose experimenta cisão hidrolítica da ligação éster em presença de ácidos fortes ou na presença de celulase (enzima que atua especificamente na hidrólise de celulose). Poliamidas ou poliésteres se hidrolisem na presença de ácido, base ou alta temperatura. A hidrólise também pode ser vista como um tipo específico de ataque químico (De Paoli, 2009).

### 2.1.3.1.1. Hidrólise em poliésteres e poliamidas

Nos poliésteres e poliamidas, a cisão da cadeia principal poderá também ocorrer por hidrólise (Figura 5). Neste caso, a reação de hidrólise é a reação reversa da polimerização por condensação. A molécula de água reage com a ligação C-O-C do poliéster ou com a ligação C-N-C da poliamida, regenerando o ácido carboxílico e o hidroxilo ou a amina, respetivamente. Esta reação ocorre na presença de humidade e quando o material é aquecido até atingir a temperatura de amolecimento. Portanto, para o processamento, esses materiais devem ser rigorosamente secos. Além disso, a presença de traços de ácido ou de base pode catalisar a reação de hidrólise. Por esta razão é que se deve evitar ao máximo a contaminação dos equipamentos de processamento de poli(tereftalato de etileno), PET, com resíduos de poli(cloreto de vinilo), PVC, ou de poli(acetato de vinilo), PVAc, (os mecanismos de degradação destes serão discutidos abaixo).

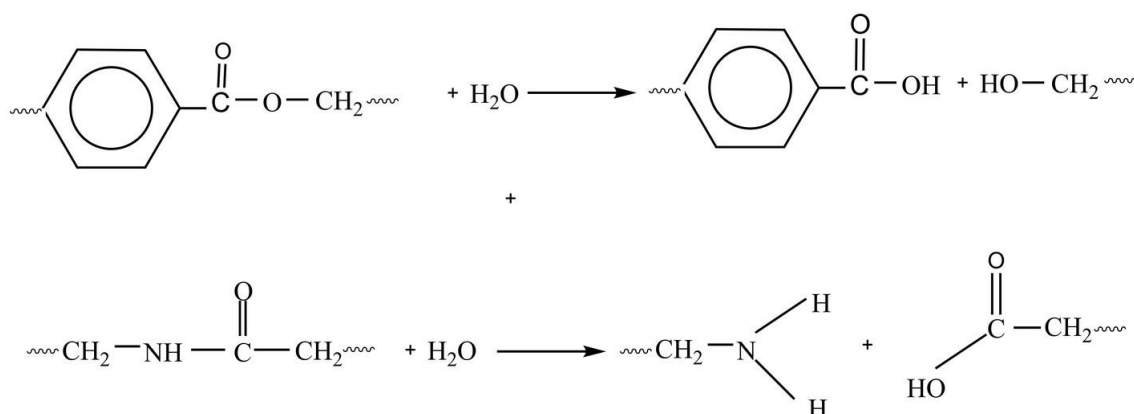


Figura 5 - Reação de hidrólise do poliéster e da poliamida

Apesar de estes polímeros, obtidos em reações de condensação, serem mais suscetíveis à hidrólise, nestes também podem ocorrer cisão homolítica das ligações C-H, C-C ou C-O, por efeito de termólise, fotólise, radiólise ou cisalhamento mecânico. Segundo Scott (1995), cada poliéster pode ter o seu próprio mecanismo de degradação, porém, a etapa inicial será a quebra da ligação alquil-oxigénio com a formação de estado de transição com um anel de seis membros, em todos os casos onde há hidrogénios em posição β. Segundo Fachine *et al.* (2004), no caso da degradação fotoquímica do poli(tereftalato de etileno), PET, o efeito inicial será a quebra da ligação C-H no carbono metilénico, gerando um macrorradical alquila e um radical H.

Segundo Zeronian e Collins (1989) muitos estudos mostram que a massa molecular média de resíduos de poliéster hidrolisados (determinados por viscosidade, grupos finais ou viscosidade

intrínseca) diminuem de forma discreta em relação aos polímeros não hidrolisados. Tais dados fortalecem a hipótese de que a hidrólise ocorre na fronteira entre as diferentes fases (hidrólise topoquímica).

#### **2.1.3.1.2. Degradação de poliéster em temperatura ambiente**

Três estágios foram descritos por Farrow *et al.* (1962) na reação de metilamina aquosa com filamento de fibra de poliéster à temperatura ambiente. Ocorre uma certa redução no peso molecular nos primeiros estágios da reação com pouca perda de peso. Isto sugere que há uma rápida diminuição no peso molecular devido ao ataque nas regiões amorfas, mas pouco material de baixo peso molecular é formado e, portanto, o peso da amostra e a cristalinidade são quase inalterados. Na segunda fase, a cisão da cadeia produz uma quantidade muito maior de materiais extraíveis (baixo peso molecular) e há uma queda rápida no peso da amostra e um aumento no grau de cristalinidade. Durante o terceiro estágio há uma diminuição gradual na taxa de reação e isso pode ser atribuído a um ataque muito mais lento em ambas as regiões, amorfas e cristalinas, na amostra. Estas evidências se basearam na observação de que, na fase final, embora a cristalinidade do produto nunca ultrapasse os 72%, a perda de peso seria maior que a esperada se apenas o material amorfo fosse atacado. Como as regiões amorfas e cristalinas foram atacadas, evidencia-se que não se pode separar ambas.

### **2.2. Condições para água de piscinas**

A água, mesmo que aparentemente esteja limpa, pode conter microrganismos transmissores de doenças. Os mais comuns estão relacionados com as doenças intestinais, irritações da pele ou dos olhos e até infecções pulmonares. Assim, é necessário manter permanentemente a água livre de potenciais riscos para a saúde humana. Por este motivo, é necessário desinfetá-la a fim de eliminar todos os microrganismos da água. Segundo Carvalho *et al.* (2015), o método mais económico e, provavelmente, mais eficaz para prevenir a contaminação microbiológica é a adição doseada de cloro, geralmente disponível na forma de hipoclorito de sódio líquido (lixívia comercial concentrada), ou de outro produto comercial líquido ou em pó. É recomendável que o teor de cloro residual livre esteja compreendido entre 0,5 e 1,2 ppm para valores de pH entre 6,9 e 7,4; e entre 1,0 e 2,0 ppm para valores de pH entre 7,5 e 8,0 (Ministério da Saúde de Portugal, 2009).

### **2.2.1. Estudo em águas de piscinas**

Diversos estudos têm vindo a ser realizados em relação à degradação UV de roupas de banho, como é o caso do de Kursun e Ozcan (2010), no qual tecidos para roupas de banho são expostos principalmente à luz solar durante os dias de verão, de modo que se espera que eles forneçam mais proteção UV do que outros tecidos. Neste estudo, tecidos para banho com a mesma construção de tricô e diferentes composições de fibras (80% PET + 20% elastano, 80% PA + 20% elastano) foram tratados com corantes adequados e absorventes de UV em diferentes concentrações. O estudo mostrou que quanto mais corante houver, melhor é a proteção UV, e que em relação à composição, os tecidos constituídos de poliamida apresentavam uma melhor proteção.

Epps (1987) estudou três malhas de roupas de banho de poliamida/elastano tingidos com corantes ácidos, e submetidos a luz de xénon, água do mar e água da piscina. Os efeitos destes tratamentos nas alterações de cor e propriedades de tração foram comparados. Os três tecidos utilizados no estudo representaram cores claras e escuras. A maior mudança de cor e a maior perda de resistência à tração foram exibidas pelo tecido colorido mais leve, enquanto o tecido mais escuro exibiu a melhor firmeza de cor e retenção de força. Verificou-se que a água do mar e os tratamentos de água da piscina clorada aceleraram a degradação por luz de xénon dos tecidos.

### **2.3. Patentes existentes**

Uma boa ideia é o começo para se chegar a um bom invento. Conhecimento e investimento financeiro são necessários para o seu desenvolvimento e o produto, pronto e comprovadamente bom, dificilmente não tem aceitação garantida no mercado. Entretanto, para que o seu idealizador garanta o retorno dos seus investimentos, precisa patenteá-lo. Nesta direção, a título de exemplo, no Quadro 4 são informados alguns dados de patentes de produtos têxteis, cujo objetivo era melhorar/estender a durabilidade de roupas de banho.

Quadro 4 - Patentes referentes às roupas de banho

NOME DA PATENTE	NÚMERO DA PATENTE	PAÍS	ANO	REFERÊNCIA
Tecido elástico com resistência química melhorada e durabilidade	0164577	Estados Unidos	2005	(Reid et al., 2005)
Fio de poliuretano utilizado para roupas de banho	0109280A1	Estados Unidos	2014	(Suzuki and Tanaka, 2014)
Tecido para roupa de banho super-resistente ao cloro	103380995A	China	2013	(Kāng, 2013)
Tecidos de malha de urdume	6668598	Estados Unidos	2003	(Miyake et al., 2002)

Reid et al. (2005) obtiveram tecidos a partir da combinação de fibras elásticas resistentes ao calor (algodão, poliéster e poliamida) e fibras inelásticas (copolímero etileno-octeno), que apresentaram altas durabilidades em relação a tratamentos como lavagem com pedras e a tratamentos químicos com percloroetileno, cloretos e brometos, e ainda a processos têxteis de tingimento e secagem. Já Suzuki and Tanaka (2014) desenvolveram um fio de poliuretano combinado com um carbonato sintético de um metal alcalino, como sódio ou potássio, ou alcalino terroso, como cálcio ou magnésio, com desempenho excepcional em termos de resistência à fragilização por cloro, para aplicações em roupas de banho. No mesmo viés, Kāng (2013) reportou a invenção de um tecido de banho super-resistente ao cloro, em que o conteúdo de fibras de poliamida é de 82% e o teor de fibras de spandex é de 18%. O tecido super-resistente ao cloro possibilita a confecção de roupa de banho com resistência à corrosão pelo cloro ou pelo excesso de sal da água marinha, e que apresenta ainda desempenho mecânico melhorado. Por fim, Miyake et al. (2002) criaram um tecido de malha de urdidura contendo uma fibra crimpada (em ziguezague) composta de dois tipos de poliésteres, onde pelo menos um desses é o poli(tereftalato de trimetileno), mas sem a presença de nenhuma fibra elástica, porém, mostrando uma elasticidade de 60% ou mais nas direções de colunas e fileiras. O tecido de malha de urdidura da presente invenção mostrou pouca redução das funções elastoméricas durante o tingimento a alta temperatura, lavagens repetidas e alongamentos repetidos devido à alta elasticidade, suavidade de superfície e retenção de forma.



## Capítulo III

### Materiais e métodos

### 3. Materiais e métodos

Apresenta-se neste capítulo toda a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho, assim como as especificações dos materiais estudados.

#### 3.1. Materiais

Os substratos utilizados nesta Tese foram gentilmente doados pela Diklatex Indústria Têxtil S.A., Joinville, Brasil. Na Tabela 1 estão apresentadas os respectivos dados técnicos e as nomenclaturas dos substratos utilizados, as quais serão tratadas ao longo do texto.

Tabela 1 - Substratos utilizados no estudo, onde PET: poliéster, PU: poliuretano, PA: poliamida

Nomenclatura utilizada	PET100	PET80PU20	PA100	PA91PU9
Cor	Branco	branco	branco	branco
Composição	100% poliéster	80% poliéster e 20% poliuretano	100% poliamida	91% poliamida 9% poliuretano
Gramatura (g m <sup>-2</sup> )	142	246	164	168
Densidade	22 fileiras/cm 17 colunas/cm	22 fileiras/cm 17 colunas/cm	23 fileiras/cm 18 colunas/cm	36 fileiras/cm 25 colunas/cm
Título do filamento	83,33 dtex	83,33 dtex (PET) 77,78 dtex (PU)	78 dtex	88 dtex (PA) 22,22 dtex (PU)
Entrelaçamento	Jersey	Jersey	Jersey	Jersey
Comprimento da laçada (cm)	0,23	0,25	0,12	0,22
Largura da malha (m)	1,82	1,60	1,60	1,55
Fator de cobertura	15,10	19,26	14,71	14,65

Também, foi utilizado o produto comercial de desinfecção de piscinas Dicloro isocianurato de sódio di-hidratado (C<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Na), adquirido da empresa Hidroall do Brasil Ltda.

#### 3.2. Metodologia

As malhas anteriormente descritas foram submetidas a processos de degradação sob condições comuns ao ambiente de piscina, como exposição à solução do desinfetante acima mencionado

por diferentes períodos e em diferentes temperaturas. Para a avaliação destes fatores, foram realizados planejamentos fatoriais de ensaios, para os quais se utilizou, para análise estatística, a resposta % de perda de massa da análise termogravimétrica. Além disso, as amostras foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varrimento, análises mecânicas (tensão x deformação), espectroscopia na região do infravermelho, massa molecular média e microscopia eletrônica de varrimento.

### 3.2.1. Planejamento fatorial de ensaios

Os fatores selecionados para o estudo do processo de degradação das malhas, considerando-se um ambiente cotidiano de piscina comum, foram: tempo [t], concentração do desinfetante [Cp], temperatura [T] e composição (PET ou PA puros, ou contendo fração de PU) à luz de um planejamento fatorial do tipo 2<sup>4</sup>. Na Tabela 2 são apresentados os níveis altos (+) e baixos (-) para o respectivo planejamento.

Tabela 2 - Níveis dos fatores do planejamento experimental

Fatores	Nível alto (+)	Nível baixo (-)
A-Tempo [t] (h)	168	72
B-Concentração de desinfetante [Cp] (ppm)	20	10
C-Temperatura [T] (°C)	38	28
D-Composição	PA100 ou PET100	PA91PU9 ou PET80PU20

Das curvas de TG foram avaliadas as respostas: valores de perda de massa expressa (em %), a  $T_{in}$  (temperatura de início da etapa de maior % de degradação) e a  $T_{end}$  (temperatura final da etapa principal de degradação). Das curvas de DSC foram avaliadas as respostas: cristalinidade (%); variação da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ). Finalmente, foram avaliadas também as respostas módulo de Young (para fileiras e colunas), obtidas por meio da análise de tensão *vs* deformação. Com o objetivo de explicar os dados experimentais, foram obtidos modelos empíricos a partir dos planejamentos estudados. Serão apresentados apenas os parâmetros dos modelos que possuem significância estatística ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,005$ ). Cada planejamento fatorial foi avaliado por meio do *software* Design-Expert versão (7.0), Minneapolis, MN, USA, como mostrado na Tabela 2. As amostras submetidas ao processo de degradação foram

então rotuladas de acordo com a nomenclatura utilizada na Tabela 1 seguida pelo experimento realizado, como por exemplo PET100Exp5.

Tabela 3 - Planejamento experimental 2<sup>4</sup> com os fatores tempo, concentração de desinfetante e temperatura

Experimentos	Tempo (h)	Fatores de entrada		Composição
		Concentração de desinfetante (ppm)	Temperatura (°C)	
PET100Exp1	-	-	-	+
PA100Exp1				
PET100Exp2	+	-	-	+
PA100Exp2				
PET100Exp3	-	+	-	+
PA100Exp3				
PET100Exp4	+	+	-	+
PA100Exp4				
PET100Exp5	-	-	+	+
PA100Exp5				
PET100Exp6	+	-	+	+
PA100Exp6				
PET100Exp7	-	+	+	+
PA100Exp7				
PET100Exp8	+	+	+	+
PA100Exp8				
PET80PU20Exp1	-	-	-	-
PA91PU9Exp1				
PET80PU20Exp2	+	-	-	-
PA91PU9Exp2				
PET80PU20Exp3	-	+	-	-
PA91PU9Exp3				
PET80PU20Exp4	+	+	-	-
PA91PU9Exp4				
PET80PU20Exp5	-	-	+	-
PA91PU9Exp5				
PET80PU20Exp6	+	-	+	-
PA91PU9Exp6				
PET80PU20Exp7	-	+	+	-
PA91PU9Exp7				
PET80PU20Exp8	+	+	+	-
PA91PU9Exp8				

### 3.2.2. Testes de degradação das malhas em meio aquoso com o agente desinfetante

Os provetes de malhas foram cortados nas medidas de 3 cm x 7 cm e imersos em erlenmeyers contendo 250 mL de solução de dicloro isocianurato de sódio (nas concentrações estabelecidas no planeamento) em pH 7. Este valor de pH foi fixado uma vez que, segundo Rowe *et al.* (2016), não há qualquer interferência do pH na degradação por hidrólise em períodos semelhantes ao que a malha ficou exposta na solução.

Os provetes de malha com 250 mL de solução foram agitados a 60 rpm nas condições estabelecidas no planeamento fatorial, numa incubadora orbital West tune ZWY-103B, durante 24 horas, seguindo-se posteriormente 24 horas de secagem à temperatura ambiente. Esses ciclos aconteciam sucessivamente até que se atingisse o tempo de contacto do material no banho estabelecido no planeamento fatorial (70 ou 168 h).

### 3.2.3. Técnicas de caracterização

#### a) Análise termogravimétrica

O termograma foi obtido num equipamento modelo STA7200 da marca Hitachi, operando a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e atmosfera de  $200\text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  no intervalo de temperatura de  $0\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em porta amostra de platina e massa de amostra de aproximadamente 15 mg. As temperaturas de início e final da etapa principal de degradação ( $T_{\text{on}}$  e  $T_{\text{end}}$ ) foram determinadas por meio do início e final da inflexão da primeira derivada da curva TG (DTG), de acordo com a norma ASTM E 2550-11 (ASTM International, 2011).

#### b) Análise de Calorimetria Diferencial de Varrimento

Neste trabalho, foram analisadas as amostras num DSC-822 Mettler Toledo. Uma amostra de aproximadamente 3,0 mg foi colocada num cadinho de alumínio a um gradiente de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , no intervalo de 0 a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  e atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ . A partir das análises foram obtidos os valores de variação de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e, posteriormente, calculados os valores de cristalinidade considerando a entalpia de fusão para amostras de PET 100% cristalino como sendo  $\Delta H_m^c = 140\text{ J/g}$  (Bimestre and Saron, 2012) e para PA 100% como  $\Delta H_m^c = 230\text{ J/g}$  (Penel-Pierron et al., 2001). Foi possível também calcular o grau de cristalinidade da amostra  $\chi_c$  (%) usando a Equação 1 (Khanna and Kuhn, 1997):

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^c} \cdot 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Em que  $\Delta H_m$  é a entalpia de fusão para a amostra e  $\Delta H_m^c$  é a entalpia de fusão do PET ou PA 100% cristalino (Libano et al., 2012).

c) Análise mecânica (Resistência à tração e alongamento)

As malhas ensaiadas foram avaliadas por testes de tração num dinamómetro Hounsfield modelo H 100 KS, no qual se mediu a força máxima por alongamento dos provetes, tanto no sentido das fileiras (filamentos transversais ao comprimento) como no das colunas (filamentos paralelos ao comprimento do tecido). O procedimento foi realizado em triplicata, a partir de uma adaptação do Método da Tira ISO 13934-1 (International Organization for Standardization, 2013), a uma velocidade de 15 cm min<sup>-1</sup>, com faixa de carga de 1000 N. Após a análise da força (N) pelo descolamento (mm), com o intuito de determinar a medida de rigidez do material, o módulo de Young (MY) foi calculado de acordo com a Equação 2 (Callister and Rethwisch, 2013, Silva et al., 2013).

$$MY = \frac{f/a}{\Delta l/l_0} = \frac{f \cdot l_0}{a \cdot \Delta l} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo:

$f$  = força exercida no material (N);

$a$  = área da secção (mm<sup>2</sup>) na qual foi exercida a força;

$\Delta l$  = variação do comprimento da amostra (mm);

$l_0$  = comprimento inicial da amostra (mm);

d) Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier no modo Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR utilizados para caracterizar as estruturas químicas do substrato têxtil, inicialmente e após os tratamentos, foram registados utilizando um equipamento da marca

*Shimadzu Irtaffinity-1S*, com cristal de diamante, na faixa de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  operando a 64 varrimentos  $\text{min}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

e) Determinação da massa molecular média numéricas ( $\overline{M}_n$ )

A determinação da massa molecular média numérica dos polímeros estudados (degradados e não degradados) foi realizada por titulação dos grupos terminais carboxilo, conforme descrito por O'Neill (2003), Feng *et al.* (2012) e Lucas *et al.* (2001). Dissolveram-se aproximadamente 0,25 g de PA ou PET em 25 mL de álcool benzílico, aquecendo-se à temperatura de 175 °C até o tecido se dissolver completamente. Depois da dissolução completa do material, completou-se o volume até 30 mL com álcool benzílico. A solução titulante foi preparada com 90% de álcool benzílico, 10% de metanol (álcool metílico) e KOH para uma concentração final de 0,01 M. A titulação efetuou-se com 10 mL da solução polimérica num becker de 50 mL, adicionando 2 gotas de fenolftaleína como indicador. A solução polimérica foi titulada triplicado com a solução de KOH, calculando-se depois o volume médio. Com o volume médio da solução titulante, a massa molecular média numérica do polímero foi calculada por meio da Equação 3.

$$\overline{M}_n = \frac{1}{n^{\circ} \text{ mol COOH por grama de polímero}} \quad \text{Equação 3}$$

f) Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada por meio de um Microscópio Eletrônico de Varrimento *Shimadzu* modelo SS550 *Superscan*. As imagens foram obtidas a uma aceleração de 15,0 kV. As amostras foram previamente revestidas por uma fina camada de ouro e observadas com uma ampliação de 500, 1000 e 5000 vezes.

## Capítulo IV

### Resultados e discussões



#### 4. Resultados e discussões

As amostras PA100, PA91PU9, PET100 e PET80PU20 não degradadas e submetidas as experiências de degradação (Exp1 a Exp8) foram avaliadas quanto às suas propriedades (análises térmicas: TG e DSC, análise mecânica: tensão *vs.* deformação, avaliação das características químicas: FTIR-ATR e morfologia: MEV), e os resultados são apresentados a seguir. Serão apresentados os resultados das amostras PA100 e PA91PU9 conjuntamente, de forma a se avaliar a influência da presença do PU nas propriedades estudadas, assim como os diferentes ensaios de degradação realizados para tais amostras. Da mesma forma, serão apresentados conjuntamente os resultados das amostras PET100 e PET80PU20, em sequência.

##### 4.1. Avaliação das propriedades físico-químicas das amostras PA100 e PA91PU9

São apresentadas as curvas DSC da amostra PA100 antes de a mesma ser submetida ao experimento 8 (Figura 6) e após ser submetida às condições do ensaio de degradação do experimento 8 [níveis altos (+) dos fatores tempo, concentração de desinfetante e temperatura], definidas no planejamento fatorial, PA100Exp8 (Figura 7).

Na Figura 6, observa-se que a amostra PA100 apresenta um pico em temperaturas abaixo de 100 °C, que indica a presença de água adsorvida na amostra. A referida amostra foi analisada no seu primeiro aquecimento, e devido a isso, apresentou tal comportamento. Já as demais amostras foram previamente aquecidas a 100 °C para eliminação da água e, após resfriadas, foram então analisadas quanto ao DSC. As curvas de DSC das amostras PA100 e PA100Exp8 (Figura 7) apresentam transição vítrea em aproximadamente 0 °C e fusão em 219,5 °C e 217,7 °C, respectivamente, valores que estão de acordo com os estudos de Klata et al. (2003). Já a entalpia de fusão da PA100 é de aproximadamente 86 J/g, enquanto que para a amostra PA100Exp8 é de 79 J/g, indicando que nas condições do experimento 8 pode ter ocorrido degradação da amostra, o que ocasionou diminuição do seu grau de cristalinidade.

As curvas de DSC indicam que as amostras PA91PU9 (Figura 8) e PA91PU9Exp8 (Figura 9) apresentam comportamento térmico bastante semelhante à PA100%. O processo de transição vítrea é observado em temperaturas de cerca de 0 °C, enquanto a temperatura de fusão se mantém em torno de 219 °C. As entalpias de fusão para estas amostras são de 76,64 J/g e de 70,89 J/g para PA91PU9 e PA91PU9Exp8, respectivamente. Assim, observa-se que o processo de

degradação também diminui a cristalinidade neste caso. Também, comparando-se as amostras PA100 e PA91PU9, pode-se observar que a entalpia de fusão para a amostra contendo 9% de PU é inferior àquela da amostra contendo 100% de PA. Isso é esperado, visto que o PU é um elastômero, portanto apresenta menor cristalinidade, assim, é maior o percentual de material amorfo na amostra.

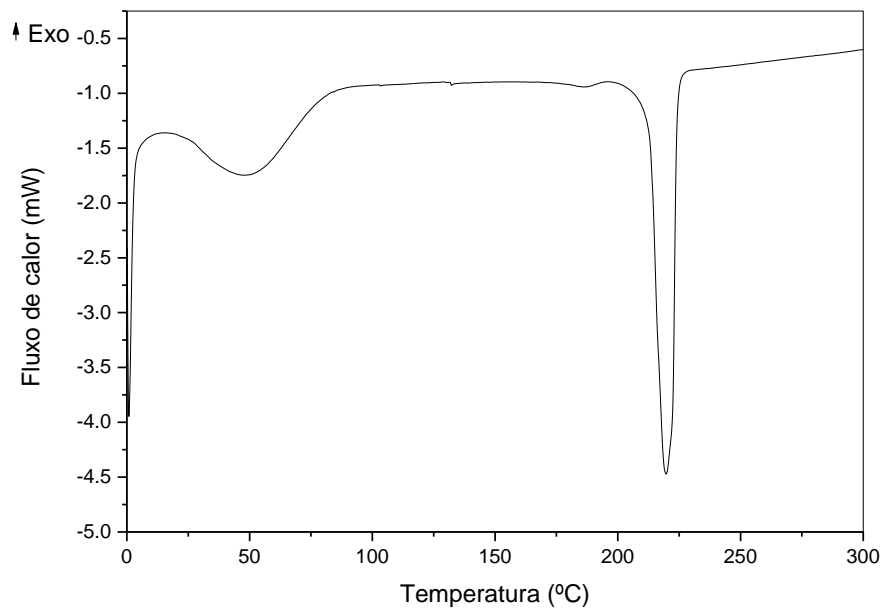


Figura 6 - Curva DSC da amostra PA100

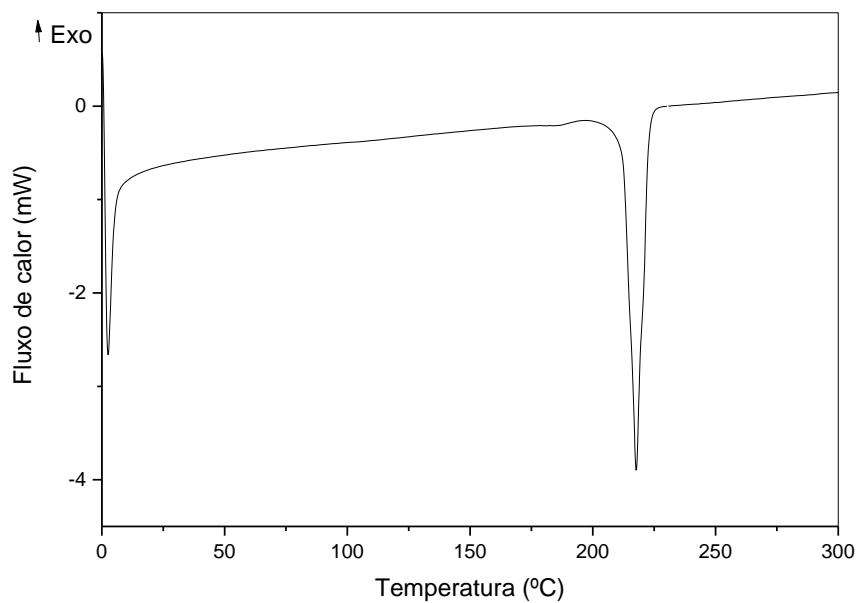


Figura 7 - Curva DSC da amostra PA100Exp8.

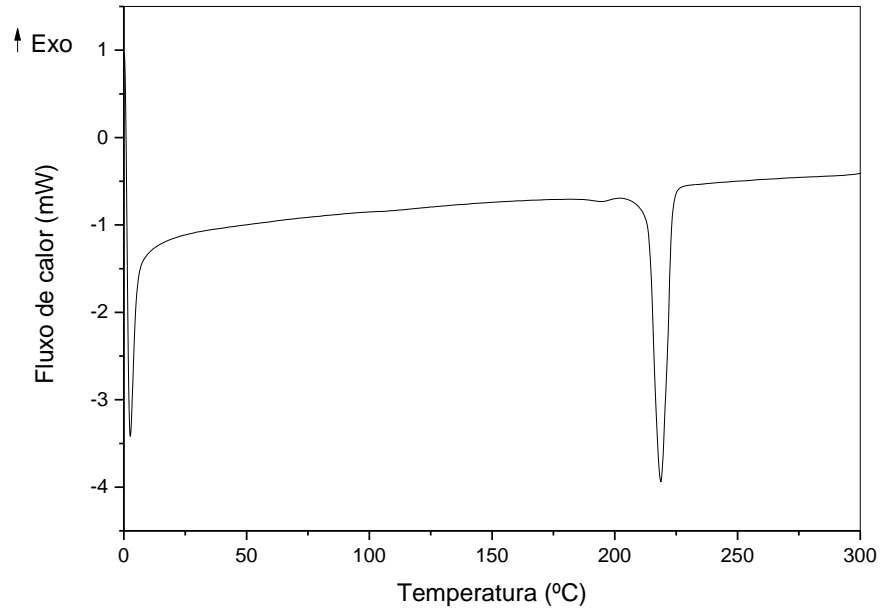


Figura 8 - Curva DSC da amostra PA91PU9

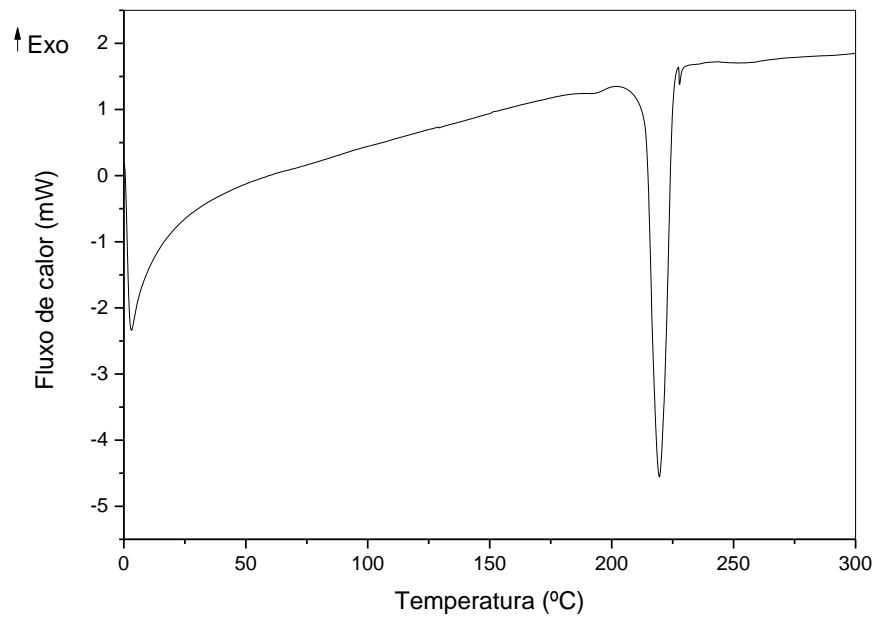


Figura 9 - Curva DSC da amostra PA91PU9Exp8

Na Tabela 4 são apresentados os valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), variação da entalpia de fusão e cristalinidade das amostras PA100, PA91PU9, e dessas submetidas aos ensaios de degradação nos diferentes níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial (Exp1 a Exp8). De uma forma geral, as amostras submetidas aos ensaios de degradação apresentam cristalinidade pouco inferior à das amostras não expostas à solução contendo o agente de desinfecção. Porém,

ainda se mantêm muito próximas, com variações de cerca de 4%. Tais variações podem ser decorrentes de erros inerentes à técnica de caracterização, como diferença das massas utilizadas, realização ou não de pré-aquecimento para eliminação de umidade, além da possível heterogeneidade das amostras.

Tabela 4 - Dados obtidos por meio das análises de DSC: entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura do pico de fusão ( $T_m$ ) e cristalinidade para as amostras PA100, PA91PU9 e amostras submetidas aos ensaios de degradação

Amostra	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	Cristalinidade* (%)
PA100	86,68	219,5	37,69
PA100Exp1	80,63	219,3	35,06
PA100Exp 2	80,28	213,4	34,90
PA100Exp 3	84,02	219,0	36,53
PA100Exp 4	79,94	218,1	34,76
PA100Exp 5	84,08	218,4	36,56
PA100Exp 6	91,44	218,3	39,76
PA100Exp 7	80,02	217,0	34,79
PA100Exp 8	79,08	217,7	34,38
PA91PU9	76,64	218,8	33,32
PA91PU9Exp1	72,12	218,4	31,35
PA91PU9Exp 2	72,65	219,0	31,58
PA91PU9Exp 3	62,41	218,8	27,10
PA91PU9Exp 4	61,79	217,9	26,86
PA91PU9Exp 5	74,15	220,0	32,24
PA91PU9Exp 6	71,71	219,1	31,18
PA91PU9Exp 7	75,30	217,7	32,74
PA91PU9Exp 8	70,39	219,5	30,60

\*Considerando a composição da amostra PA91PU9 (91% PA e 9% PU), e o fato de o PU não apresentar fusão, calcula-se a % de cristalinidade com base apenas na entalpia de fusão do PA 100% cristalino, porém, considerando-se a massa total de amostra (PA+PU).

Para avaliar a extensão dos efeitos causados pelas exposições das amostras às condições descritas nas Tabelas 2 e 3 (efeitos principais), assim como os efeitos de interação que pode ocorrer entre os fatores estudados ( $C_p$ ,  $T$ ,  $t$  e composição) e prever a ação desses efeitos nas

propriedades dos materiais, foi aplicado o planejamento fatorial  $2^4$ , tendo como respostas os dados obtidos por meio da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), como entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura do pico de fusão ( $T_m$ ) e cristalinidade.

Na Tabela 5 é mostrada a ANOVA obtida por meio do tratamento dos dados recolhidos a partir desse planejamento fatorial, considerando a resposta entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ). Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, são também apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 4 para esses fatores, codificados, e em termos de valores reais, a Equação 5 para a composição PA100 e a Equação 6 para PA91PU9.

$$\Delta H_m = +76,25 - 0,34A - 2,13B + 2,02C - 6,19D \quad \text{Equação 4}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição.

Para PA100:

$$\Delta H_m = +82,44 - 0,34 * \text{tempo} - 2,13 * \text{concentração} + 2,02 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 5}$$

Para PA91PU9:

$$\Delta H_m = +70,06 - 0,34 * \text{tempo} - 2,13 * \text{concentração} + 2,02 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 6}$$

O coeficiente de determinação ( $R^2=0,8223$ ) foi obtido pela divisão da soma das médias quadráticas do modelo (752,09) pela soma das médias quadráticas da correlação total (914,6). O valor de  $R^2$  indica ser um bom modelo para os dados experimentais, mas que a modelagem poderia ser ainda melhorada. A análise de variância também foi utilizada para estimar a significância estatística dos efeitos principais e de interação dos fatores com a resposta, com grau de confiança de 95%. Os valores de média quadrática da Tabela 5 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, fatores e interação entre os fatores) com 95% de confiança. O valor

obtido de  $F$ , de 12,73, implica que o modelo é significativo, com  $p = 0,0004$ , e nesse caso, os termos B (concentração) e D (composição) são ambos estatisticamente significantes.

Tabela 5 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta variação da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), para as amostras PA100 e PA91PU9.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	752,09	4	188,02	12,73	0,0004	
A-Tempo	1,86	1	1,86	0,13	0,7297	0,20
B-Concentração	72,72	1	72,72	4,92	0,048	7,95
C-Temperatura	65,33	1	65,33	4,42	0,059	7,14
D-Composição	612,19	1	612,19	41,44	0,0001	66,94
Residual	162,51	11	14,77			
Total correl.	914,60	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a composição das malhas (66,94%) teve o maior efeito na variação da entalpia de fusão, seguida pela concentração de desinfetante (7,95 %), temperatura (7,14%) e tempo (0,20%) dos ensaios de degradação. Além disso, observa-se na superfície de resposta, apresentada na Figura 10, a influência da concentração de desinfetante nos ensaios de degradação no sistema, onde fica evidente o maior módulo da variação de entalpia de fusão para a concentração de 10 ppm.

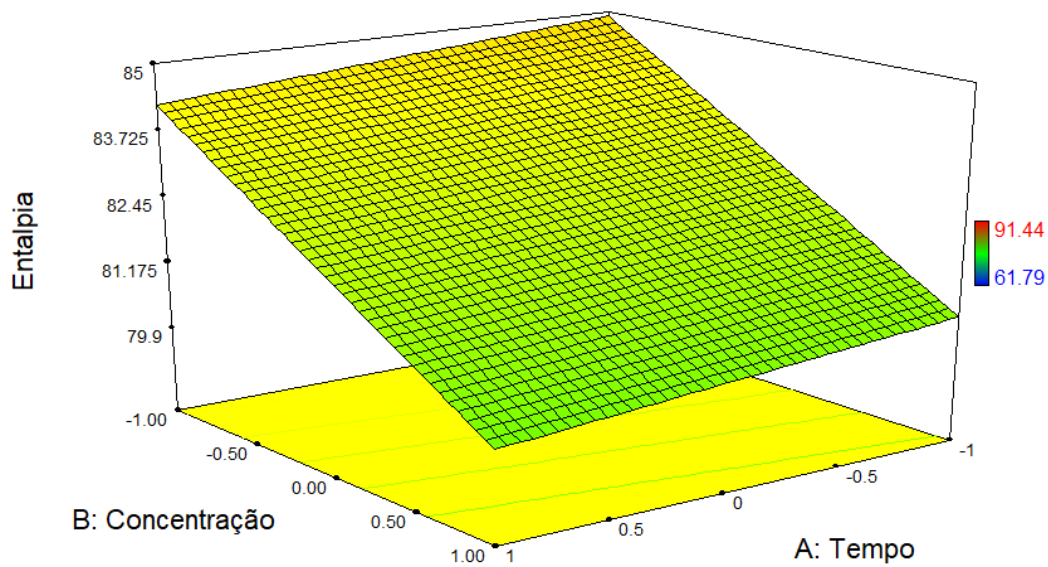


Figura 10 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta entalpia, para as amostras PA100 e PA91PU9.

A Figura 11 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta entalpia para validar o modelo apresentado nas equações 4, 5 e 6, mostrando um bom ajuste do modelo.

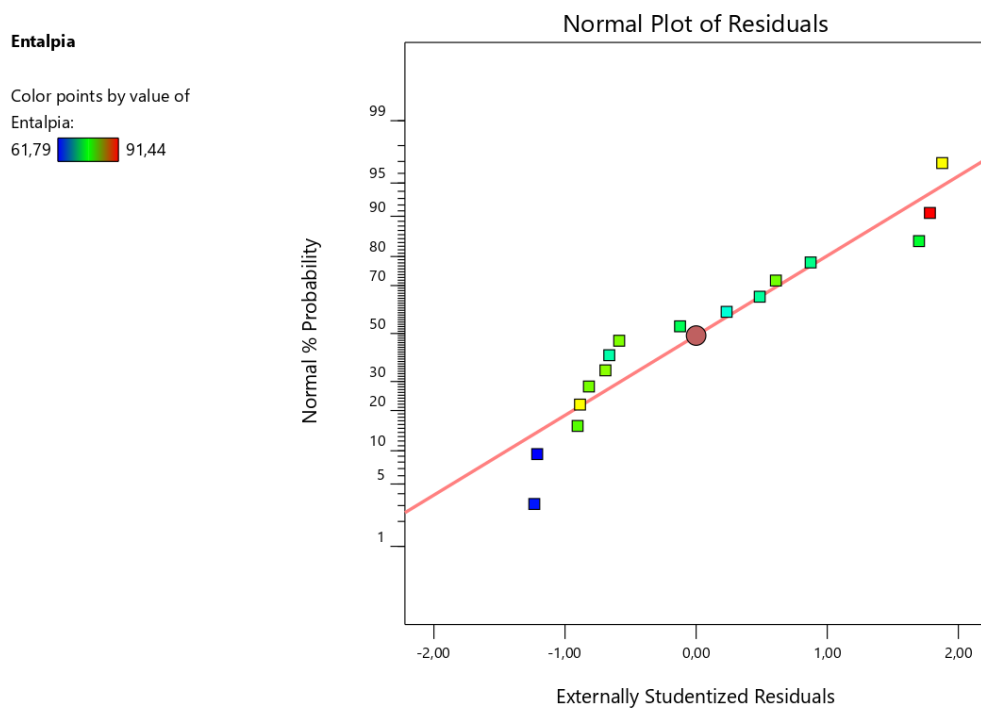


Figura 11 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a entalpia, para as amostras PA100 e PA91PU9.

Em relação à temperatura de fusão ( $T_m$ ), o modelo obtido por meio da ANOVA tendo essa variável como resposta foi não estatisticamente significativa, com  $p=0,3795$ , o que indica que as variações dos fatores avaliados no planejamento (temperatura, tempo, concentração de desinfetante e composição) não exercem efeitos sobre esta resposta. De facto, os valores de  $T_m$  para todos os ensaios estão na faixa entre 217 e 220 °C, com exceção de uma amostra, o que representa variação muito pequena para este fator.

Na Tabela 6 é mostrada a ANOVA obtida por meio do tratamento dos dados recolhidos a partir do planejamento fatorial, considerando a resposta cristalinidade. Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, são também apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 7 para os fatores codificados, e em termos de fatores reais, a Equação 8 para a composição PA100 e a Equação 9 para PA91PU9.

$$\text{Cristalinidade} = 33,15 - 0,15A - 0,93B + 0,88C - 2,69D \quad \text{Equação 7}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição.

Para a composição PA100:

$$\begin{aligned} \text{Cristalinidade} = & +38,84 - 0,15 * \text{tempo} - 0,93 * \text{concentração} \\ & + 0,88 * \text{temperatura} \end{aligned} \quad \text{Equação 8}$$

Para a composição PA91PU9:

$$\begin{aligned} \text{Cristalinidade} = & +30,46 - 0,15 * \text{tempo} - 0,93 * \text{concentração} \\ & + 0,88 * \text{temperatura} \end{aligned} \quad \text{Equação 9}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2=0,8222$ ) foi obtido pela divisão da soma das médias quadráticas do modelo (142,65) pela soma das médias quadráticas da correlação total (173,50). O valor de  $R^2$  igual a 0,8222 indica ser um bom modelo para os dados experimentais, mas que, novamente, tal modelagem pode ser melhorada. A análise de variância também foi utilizada para estimar a



significância estatística dos efeitos principais e de interação dos fatores com a resposta. Os valores de média quadrática da Tabela 6 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, fatores e interação entre fatores) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 12,72, implica que o modelo é significativo, com  $p = 0,0004$ , e nesse caso, os termos B (concentração do desinfetante) e D (composição) são estatisticamente significantes.

Tabela 6 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta cristalinidade para as amostras PA100 e PA91PU9.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	142,65	4	35,66	12,72	0,0004	
A-Tempo	0,35	1	0,35	0,12	0,7323	0,20
B-Concentração	13,82	1	13,82	4,93	0,0484	7,97
C-Temperatura	12,44	1	12,44	4,4	0,058	7,17
D-Composição	116,05	1	116,05	41,38	0,0001	66,89
Residual	30,85	11	2,80			
Total correl.	173,50	15				

A análise dos dados apresentados indica que a composição das malhas (66,89%) teve o maior efeito na cristalinidade, seguida pela concentração de desinfetante (7,97%), temperatura (7,17%) e tempo (0,20%) dos ensaios de degradação. Além disso, observa-se na superfície de resposta, apresentada na Figura 12, a influência da concentração de desinfetante nos ensaios de degradação no sistema, onde é notável que na concentração de 10 ppm, as amostras mantêm maior percentual de cristalinidade, indicando assim que a concentração do desinfetante é, possivelmente, um dos fatores que ocasiona a degradação da fase cristalina das amostras.

As equações modelo obtidas para a resposta cristalinidade seguem a mesma tendência que aquelas obtidas para a resposta entalpia, com ambas apresentando decréscimo do valor da resposta com o aumento do tempo de exposição e da concentração do desinfetante, enquanto a temperatura acarreta no aumento dos valores das respostas. Ainda, os coeficientes obtidos para cada fator estudado são influenciados numa mesma proporção para ambas as respostas (entalpia de fusão e cristalinidade), que são decorrentes da proporcionalidade existente entre os valores

dessas respostas para cada experimento. Como exemplo, pode-se observar a entalpia de fusão (86,68 J/g) e cristalinidade (37,69%) para a amostra PA100, onde estes resultados apresentam uma razão de 2,29, mesma razão que acontece para os coeficientes das equações modelo obtidas pela ANOVA.

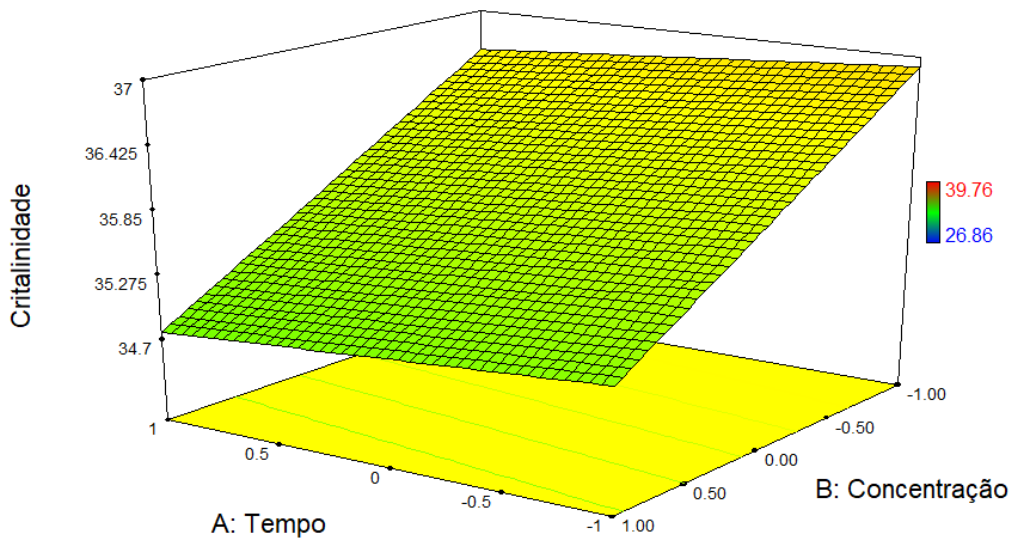


Figura 12 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta cristalinidade, para as amostras PA100 e PA91PU9.

Na Figura 13 é apresentado o gráfico normal plot, referente ao erros residuais na resposta cristalinidade, para validar o modelo apresentado nas equações 7, 8 e 9, mostrando um bom ajuste do modelo.

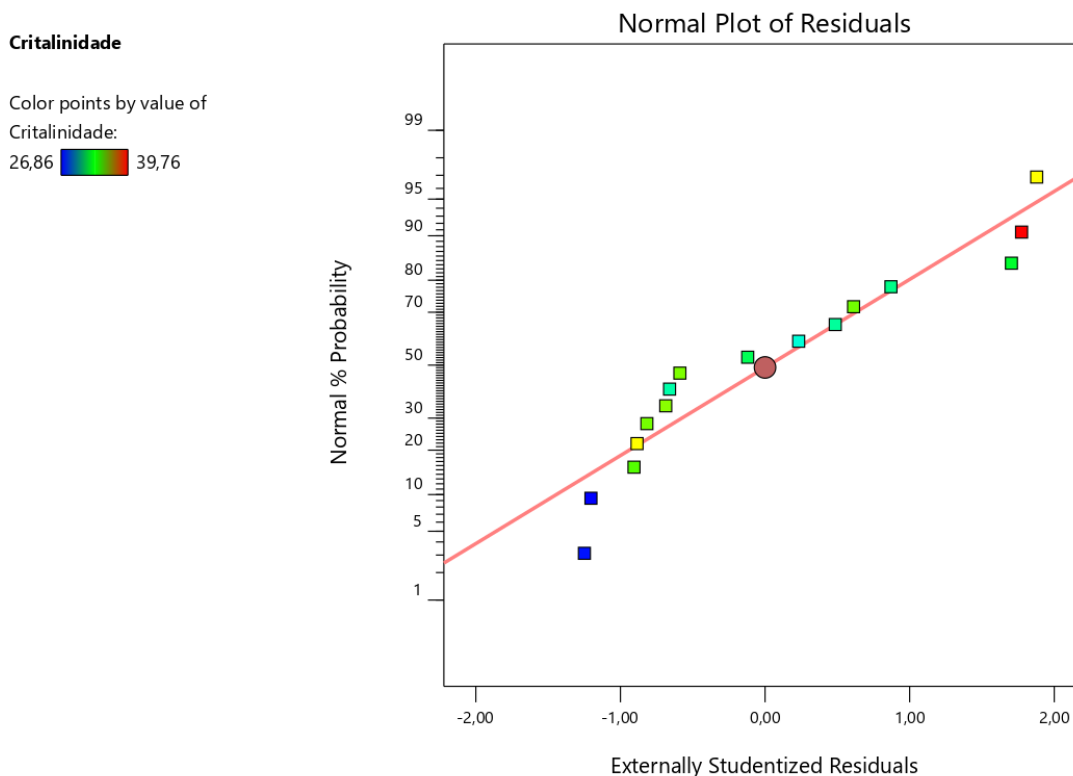


Figura 13 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta cristalinidade, para as amostras PA100 e PA91PU9.

Os resultados pela técnica de TG das amostras PA100 e PA91PU9 e destas após serem submetidas às condições de ensaio Exp8 (Tabelas 2 e 3) são apresentadas nas

Figura 14 e 13, respetivamente. Amostras de ambas as composições apresentam comportamento bastante similar frente às análises termogravimétricas, assim como quando submetidas às condições dos demais experimentos de degradação (Exp1 a Exp7, curvas de TG não apresentadas). Os valores para o percentual total de degradação, assim como as temperaturas de início ( $T_{on}$ ) e final ( $T_{end}$ ) da etapa principal de degradação, são apresentados na Tabela 7. Pode-se observar que em temperaturas abaixo de 100 °C ocorre um evento de perda de massa, devido à humidade da amostra (visto que a poliamida é relativamente higroscópica). Em seguida, há o processo de degradação térmica que ocorre em duas etapas, sendo que a etapa principal de degradação se inicia entre 300 e 370 °C e termina entre 495 e 531 °C. A massa residual no final da análise (900 °C) é de, no máximo, 3%.

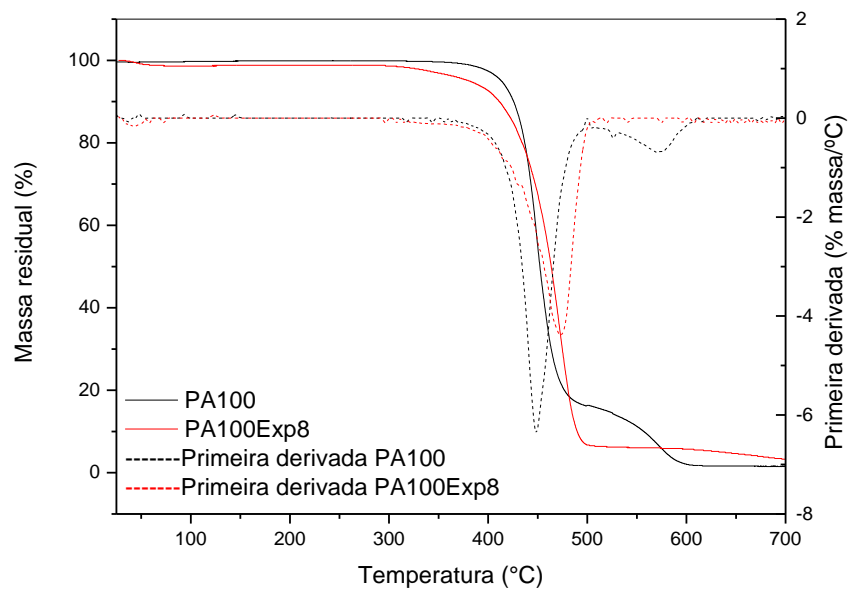


Figura 14 - Curvas TG e primeira derivada (DTG) para as amostras PA100 e PA100Exp8

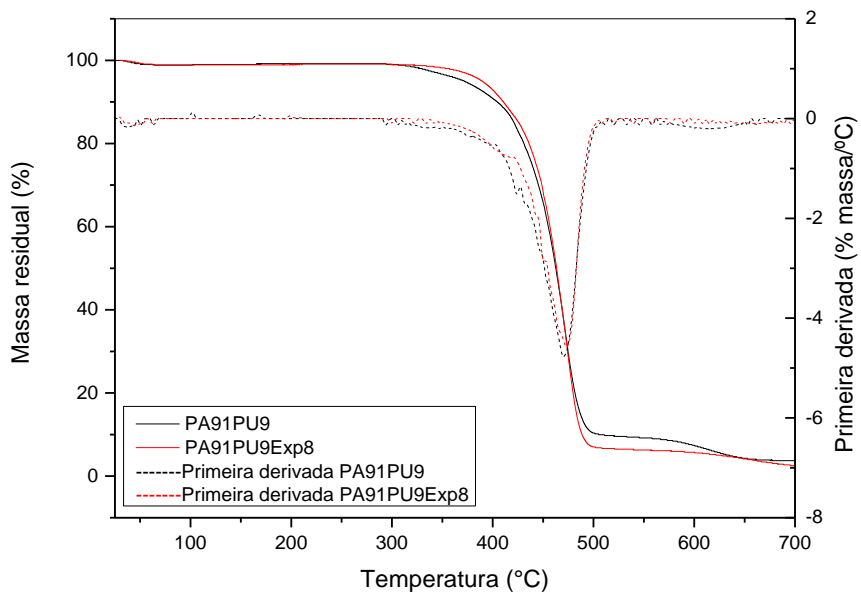


Figura 15 - Curvas TG e primeira derivada (DTG) para as amostras PA91PU9 e PA91PU9Exp8.

Tabela 7 - Dados obtidos por meio das curvas TG para as amostras PA100, PA100Exp8, PA91PU9 e PA91PU9Exp8

Amostra	Perda de massa (%)	T <sub>on</sub> (°C)	T <sub>end</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
PA100	98,37	375	500	448
PA100Exp1	96,64	354	498	468
PA100Exp2	95,88	365	506	475
PA100Exp3	95,5	360	512	465
PA100Exp4	96,88	347	502	467
PA100Exp5	96,29	364	502	471
PA100Exp6	97,18	344	506	472
PA100Exp7	94,64	361	501	473
PA100Exp8	96,72	354	504	474
PA91PU9	96,29	324	524	470
PA91PU9Exp1	96,5	346	513	472
PA91PU9Exp2	98,07	321	504	471
PA91PU9Exp3	95,82	361	508	474
PA91PU9Exp4	97,6	318	507	465
PA91PU9Exp5	97,48	358	504	474
PA91PU9Exp6	94,51	363	504	474
PA91PU9Exp7	97,47	353	502	479
PA91PU9Exp8	96,19	358	510	472

Na pirólise da poliamida, dois processos de degradação estão envolvidos (Figura 14), nomeadamente um processo intramolecular de ciclização (a) formando a caprolactama, e uma reação de transferência de hidrogénio que leva à cisão da ligação C – N  $\beta$  ao grupo amida (b) (Holland and Hay, 2000, Herrera et al., 2000). Como se pode observar na Figura 12 a presença de 9% de PU não influenciou de forma relevante as curvas de degradação térmica das amostras, visto que as duas principais etapas de degradação térmica do PU (degradação dos segmentos rígidos e flexíveis) ocorrem na faixa de temperatura de 300 a 500 °C (Mothé e Araujo, 2004), ou seja, no mesmo intervalo de temperatura observado para a degradação da PA.

Em relação à ação dos ensaios de degradação, observa-se que as amostras PA91PU9 submetidas aos ensaios nos níveis altos dos fatores temperatura, tempo e concentração de desinfetante (Exp8) apresentam a temperatura de início da etapa principal de degradação ( $T_{on}$ ) em valores inferiores às amostras não submetidas aos ensaios onde se simula as condições de uma piscina, indicando assim que o ensaio efetuado (Exp8) possivelmente ocasionou alterações no material que levaram à diminuição da estabilidade térmica das amostras. Tal resultado corrobora os resultados de cristalinidade apresentados anteriormente, onde as amostras submetidas aos ensaios Exp1 – Exp8 apresentaram cristalinidade inferior àquelas não submetidas a estes ensaios, o que indica que a degradação das porções cristalinas do material leva à redução da sua estabilidade térmica.

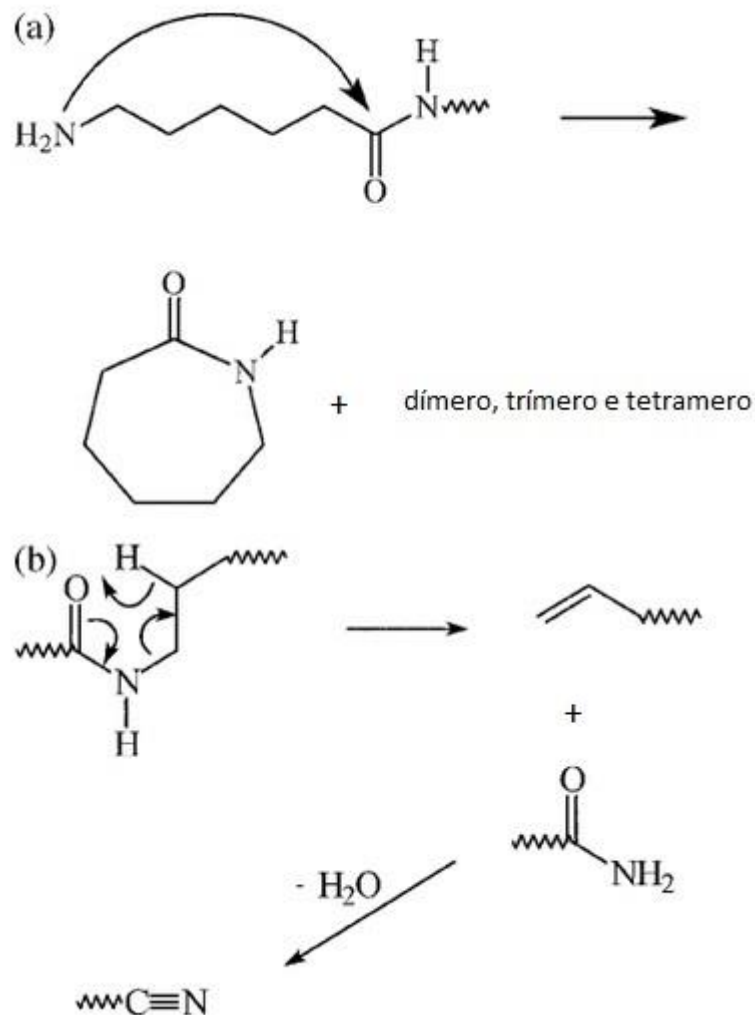


Figura 16 - Mecanismo de degradação pirolítica da poliamida. Adaptado de Holland e Hay (2000) (Holland and Hay, 2000)

Da análise de variância para os planejamentos realizados tendo como respostas a percentagem de perda de massa,  $T_{on}$  e  $T_{end}$  (dados estes obtidos por TG), resultaram modelos estatisticamente não

significantes, com valor de  $p$  de 0,5271 (percentagem de perda de massa), 0,0959 ( $T_{on}$ ) e 0,6875 ( $T_{end}$ ), que indicam que os fatores avaliados nos ensaios de degradação (tempo, concentração de desinfetante, temperatura e composição das amostras) não apresentam influência que seja significativa sobre estas respostas, indicando, novamente, que não há evidências de que o processo de degradação seja alterado pela variação das condições utilizadas nos ensaios (Exp1 a Exp8).

Já a resposta  $T_{max}$ , que representa a temperatura onde ocorre a máxima velocidade da reação de degradação térmica, obtida por TG, apresentou um modelo estatisticamente significativo. A Tabela 8 apresenta a ANOVA obtida por meio do tratamento dos dados recolhidos a partir do planeamento fatorial considerando a resposta  $T_{max}$ . Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 10 para os fatores codificados, e em termos de fatores reais, a Equação 11 para a composição PA100 e a Equação 12 para PA91PU9.

$$T_{max} = 471,63 - 0,37A - 0,50B + 2,00C + 1,00D - 1,25AB - 0,25AC - 1,75AD + 1,37BC + 0,37BD \quad \text{Equação 10}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição;

$AB$  = interação entre tempo e concentração;

$AC$  = interação entre tempo e temperatura;

$AD$  = interação entre tempo e composição;

$BC$  = interação entre concentração e temperatura;

$BD$  = interação entre concentração e composição.

Para PA100:

$$T_{max} = 470,62 + 1,37 * \text{tempo} - 0,87 * \text{concentração} + 2,00 \quad \text{Equação 11}$$

$$* \text{temperatura} - 1,25 * \text{tempo} * \text{concentração} - 0,25$$

$$* \text{tempo} * \text{temperatura} + 1,37 * \text{concentração}$$

$$* \text{temperatura}$$

Para PA91PU9:

$$T_{max} = 472,62 - 2,12 * \text{tempo} - 0,12 * \text{concentração} + 2,00 \quad \text{Equação 12}$$

$$* \text{temperatura} - 1,25 * \text{tempo} * \text{concentração} - 0,25$$

$$* \text{tempo} * \text{temperatura} + 1,37 * \text{concentração}$$

$$* \text{temperatura}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,9064$ ) obtido pela divisão da soma das médias quadráticas do modelo (193,75) pela soma das médias quadráticas da correlação total (213,75). O valor de  $R^2$  igual a 0,9064 indica ser um bom modelo para os dados experimentais. A análise de variância (ANOVA) também foi utilizada para estimar o significado dos efeitos principais e de interação dos efeitos com a resposta  $T_{max}$ . Os valores de média quadrática da Tabela 8 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, fatores e interação entre fatores) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 6,46, implica que o modelo é estatisticamente significativo, com  $p = 0,0171$ , e nesse caso, os termos C (temperatura), AB (interação entre tempo e concentração), AD (interação entre tempo e composição) e BC (interação entre concentração e temperatura) são também estatisticamente significantes.



Tabela 8 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta  $T_{max}$ , para as amostras PA100 e PA91PU9.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	193,75	9	21,53	6,46	0,0171	
A-Tempo	2,25	1	2,25	0,67	0,4427	1,05
B-Concentração	4,00	1	4,00	1,20	0,3153	1,87
C-Temperatura	64,00	1	64,00	19,20	0,004	29,94
D-Composição	16,00	1	16,00	4,80	0,071	7,49
AB	25,00	1	25,00	7,5	0,038	11,70
AC	1,00	1	1,00	0,30	0,6036	0,47
AD	49,00	1	49,00	14,70	0,0086	22,92
BC	30,25	1	30,25	9,07	0,0236	14,15
BD	2,25	1	2,25	0,67	0,4427	1,05
Residual	20	6	3,33			
Total correl.	213,75	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a temperatura foi o fator que teve o maior efeito na  $T_{max}$  (29,94%), seguida pela interação entre tempo e composição (22,92 %), interação entre concentração e temperatura (14,15%) e interação entre tempo e concentração (11,70%). Além disso, observa-se na superfície de resposta, apresentada na Figura 17, a influência da interação entre tempo e concentração nos ensaios de degradação no sistema, onde observa-se o maior valor da  $T_{max}$  para a concentração de 10 ppm de desinfetante e tempo de 168 h. A contribuição da temperatura de reação para o valor de  $T_m$  (em que ocorre a máxima velocidade de degradação) pode ser explicada pela equação de Arrhenius (Brown and Bursten, 2016), na qual num aumento de 10 °C na temperatura há um aumento de 100% na velocidade da reação.

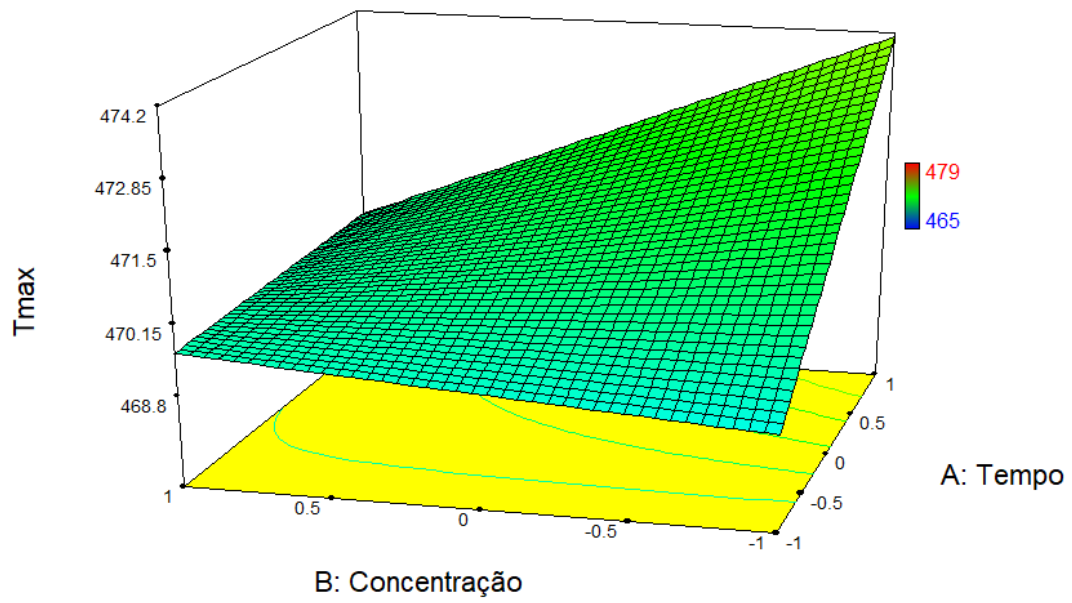


Figura 17 – Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta  $T_{max}$ , para as amostras PA100 e PA91PU9.

A Figura 18 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta  $T_{max}$  para validar o modelo apresentado nas equações 10, 11 e 12, mostrando um bom ajuste do modelo.

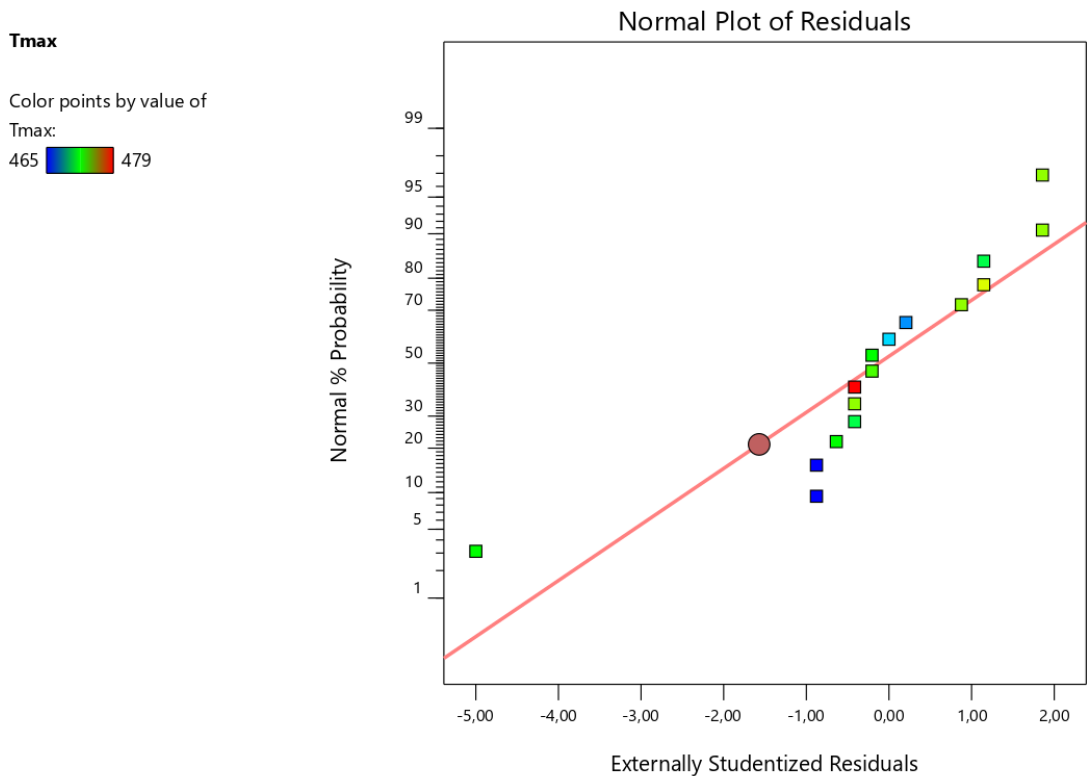


Figura 18- Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta  $T_{max}$ , para as amostras PA100 e PA91PU9.

Os grupos funcionais presentes nos tecidos de poliamida (PA100 e PA91PU9) antes e após os ensaios de degradação (Exp1 a Exp8) foram analisados por meio de FTIR-ATR, cujos espectros são mostrados nas Figuras 16 a 19. A Figura 19 apresenta os espectros completos da amostra PA100 juntamente com os espectros obtidos após as amostras terem sido submetidas aos ensaios Exp1 a Exp8. Já a Figura 20 destaca a região das bandas em  $1535$  e  $1635\text{ cm}^{-1}$ , onde se observa melhor a variação na intensidade dos grupos carbonilo dos grupos amida. A amostra PA91PU9 tem o seu espectro completo apresentado na Figura 21, juntamente com os espectros obtidos após a amostra PA91PU9 ter sido submetida aos ensaios Exp1 a Exp8, enquanto na Figura 22 é destacada a região das bandas em  $1535$  e  $1635\text{ cm}^{-1}$ . As principais bandas observadas nestes espectros e os respetivos grupos funcionais atribuídos são apresentados na Tabela 9.

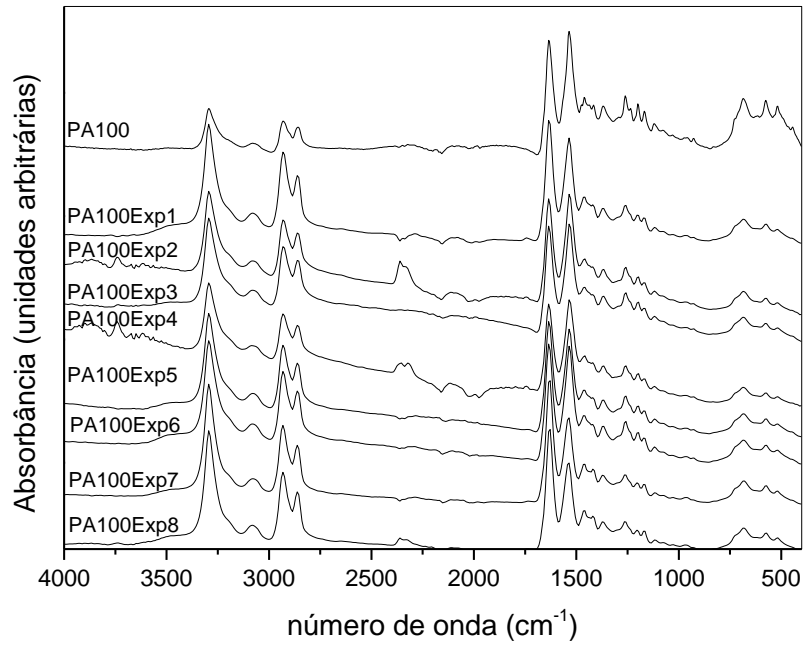


Figura 19 - Espectros de FTIR-ATR das amostras PA100 e submetidas aos experimentos de degradação

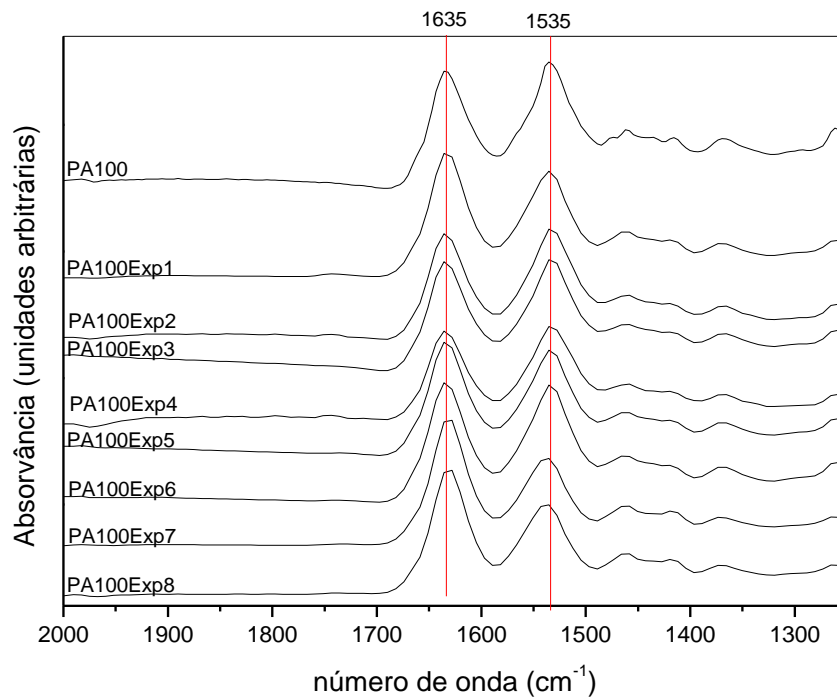


Figura 20 - Ampliação da região de 2000 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros de FTIR-ATR das amostras PA100 e submetidas aos experimentos de degradação para melhor visualização das alterações de intensidade das bandas em 1635 e 1535  $\text{cm}^{-1}$

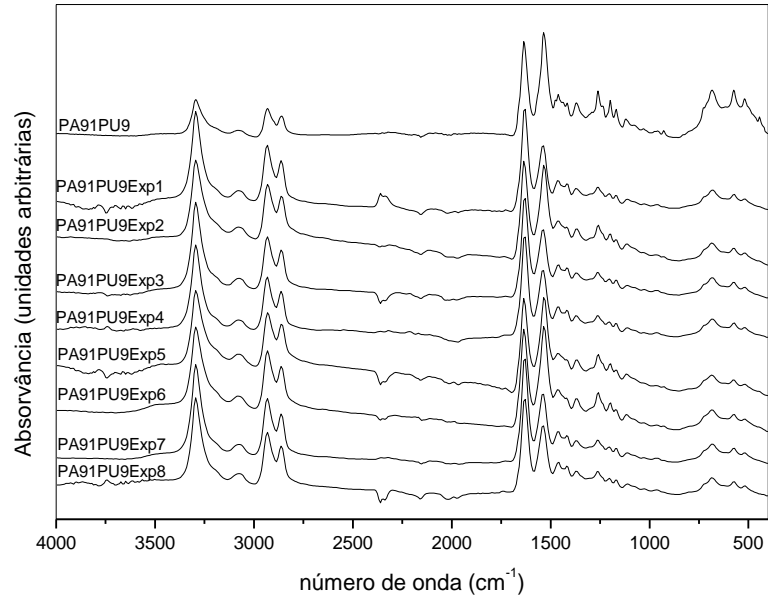


Figura 21 - Espectros de FTIR-ATR das amostras PA91PU9 e submetidas aos experimentos de degradação.

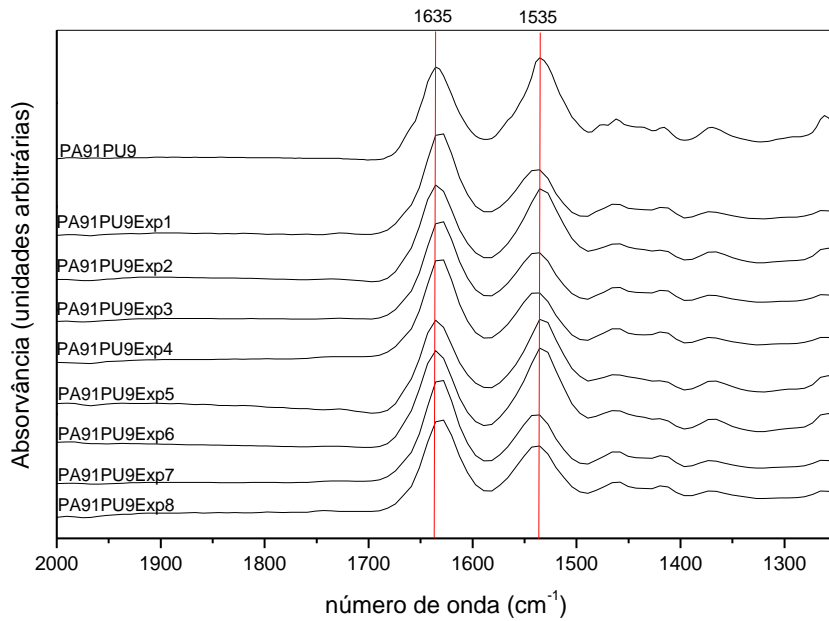


Figura 22 - Ampliação da região de 2000 a 1250 cm<sup>-1</sup> dos espectros de FTIR-ATR das amostras PA91PU9 e submetidas aos experimentos de degradação para melhor visualização das alterações de intensidade das bandas em 1635 e 1535 cm<sup>-1</sup>.

Tabela 9 - Grupos funcionais observados por espectros FTIR dos tecidos PA100 e PA91PU9 antes e após as suas exposições aos Exp1 a Exp8.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Função
3293	estiramento axial assimétrico N-H livre
3078	estiramento axial simétrico N-H livre
2931	estiramento de C-H em CH <sub>2</sub>
2858	estiramento de C-H em CH <sub>2</sub>
1635	alongamento de C=O e C-N de amida I
1535	deformação angular do grupo da NH + estiramento da CN – amida II
1367	estiramento C-N com deformação N-H
1260	modo de vibração de carbonila em fase cristalina
1194	torção CH <sub>2</sub>
1135	regiões amorfas
1032	alongamento C-C
934	regiões cristalinas
512	grupo C=O

As absorções em 1630 e 1540 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às amidas I e II, respectivamente (Duan et al., 2014). Pode-se observar que as amostras PA100 e PA91PU9 apresentam a banda em 1535 cm<sup>-1</sup> mais intensa que a banda em 1635 cm<sup>-1</sup>. Porém, observa-se uma tendência de inversão da intensidade destas bandas após as amostras PA100 e PA91PU9 serem submetidas aos ensaios de degradação Exp1 a Exp8, ou seja, ocorreu uma diminuição da banda em 1535 cm<sup>-1</sup> (amida II) e um aumento da banda de amida I.

Segundo Duan et al. (2014), o modo amida I (banda em 1635 cm<sup>-1</sup>) pode ser considerado como constituído por contribuições do alongamento C = O, alongamento C – N e deformação em vibrações de C – C – N, enquanto a banda da amida II (1535 cm<sup>-1</sup>) é um modo misto contendo contribuições de flexões no plano de N – H, alongamento C – N e vibrações de estiramento C-C. Ainda segundo tal estudo, a distribuição de energia potencial da amida I é composta por 77% C = O e 14% C – N, enquanto que a amida II é composta por 43% N-H e 26% C – N. Ambos os modos, amida I e amida II, são conformacionalmente sensíveis e têm sido amplamente usados para se

investigar as alterações químicas na poliamida. Assim, possivelmente, o aumento da intensidade da banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  deve-se à degradação dos grupos amida, com formação de grupos carboxilos e aminas terminais; e/ou a permeação de moléculas de água para o interior da fase cristalina da poliamida, devido às temperaturas (28 e 38 °C) utilizadas no estudo.

De acordo com Ogunsona et al. (2017), as poliamidas são bem conhecidas pela sua hidrofiliabilidade; elas absorvem a humidade do ambiente circundante. Também são vulneráveis à degradação na presença de humidade em temperaturas elevadas, por hidrólise das ligações amida na cadeia principal. A dissociação das ligações amidas leva à geração de cadeias mais curtas e, subsequentemente, a uma menor massa molar. As moléculas de água dissociam-se em íons de hidrogénio ( $\text{H}^+$ ) e hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), que reagem com as amidas e levando à cisão destas em temperaturas acima da ambiente. Isso resulta numa redução nas propriedades mecânicas e térmicas (Ogunsona et al., 2017). Assim, os ensaios de degradação Exp1 a Exp8 possivelmente levam à hidrólise ou alterações na fase cristalina dos materiais avaliados, o que corrobora os dados observados pelas análises de DSC e TG, assim como os dados de massa molecular média numérica e das análises mecânicas, apresentados a seguir.

A massa molecular média numérica ( $\overline{M}_n$ ) das cadeias poliméricas de poliamida constituintes das amostras PA100 e PA100Exp4 foi analisada por meio da concentração de grupos químicos terminais (carboxilo) e os resultados são apresentados na Tabela 10. A massa molar é um fator de extrema importância, pois afeta diretamente a resistência mecânica do polímero, a capacidade de intumescimento, a capacidade de sofrer hidrólise e, conseqüentemente, a taxa de degradação, a qual está relacionada com a sua cristalinidade (Montoro et al., 2010).

Tabela 10 - Massas molares numéricas médias ( $\overline{M}_n$ ) das amostras de PA100 e desta após exposição ao Exp4, obtidas por meio da análise química de grupos terminais carboxilo.

Amostra	Concentração de COOH (mol de COOH por grama de amostra)	$\overline{M}_n$ (g/mol)
PA100	$3,96366 \cdot 10^{-5}$	25229
PA100Exp4	$4,6352 \cdot 10^{-5}$	21574

Observa-se que para a amostra submetida ao Exp4, proposto no planeamento fatorial (PA100Exp4), o valor de  $\overline{M}_n$  é menor do que aquele para a amostra inicial. Assim, conforme

inferência feita por meio das análises anteriormente relatadas (TG, DSC, FTIR), a ação do agente desinfetante, da temperatura e da solução aquosa no tempo de exposição do Exp4 acarretaram no processo de hidrólise das cadeias poliméricas, resultando em cadeias poliméricas com massas moleculares médias cerca de 15% menores. É possível que a diminuição da massa das cadeias poliméricas esteja relacionada com a erosão progressiva da fase cristalina da PA, com libertação progressiva de unidades monoméricas presentes próximas da superfície em contacto com a água, ou ainda por ataque hidrolítico das cadeias localizadas na interface cristal-água (Chaupt et al., 1998). Ainda segundo estes autores, a massa molar média numérica para a poliamida 6 passou de cerca de 25.000 g/mol para 23.000 g/mol em poucos dias de exposição à água em temperatura de 90 °C, valores estes de massa molares bastante aproximados dos obtidos no presente estudo.

#### **4.2 Avaliação das propriedades mecânicas das amostras PA100 e PA91PU9**

Sendo conhecida a ação do tempo de exposição, temperatura e ação dos produtos no material, ou seja, as alterações ocasionadas pelo processo de degradação, foram avaliadas também as respectivas propriedades mecânicas, tensão e deformação das amostras ensaiadas de PA100 no sentido das fileiras, Figura 20, e no sentido das colunas, Figura 21, assim como das amostras PA91PU9 no sentido das fileiras Figura 22 e colunas Figura 23.



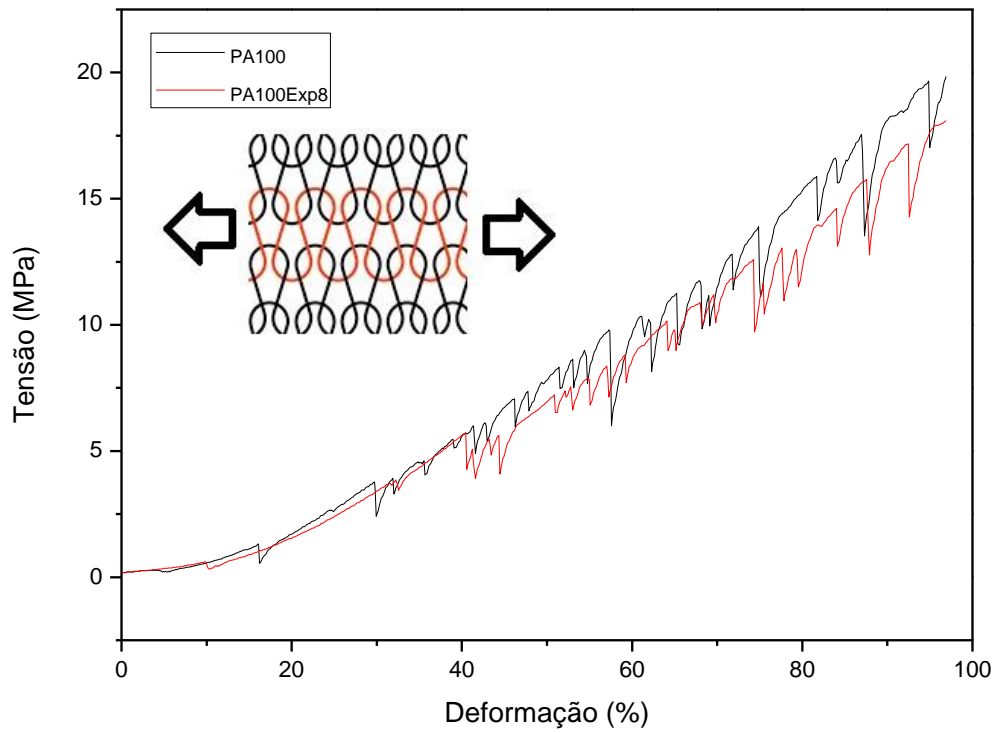


Figura 23 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PA100 e PA100Exp8 no sentido das fileiras.

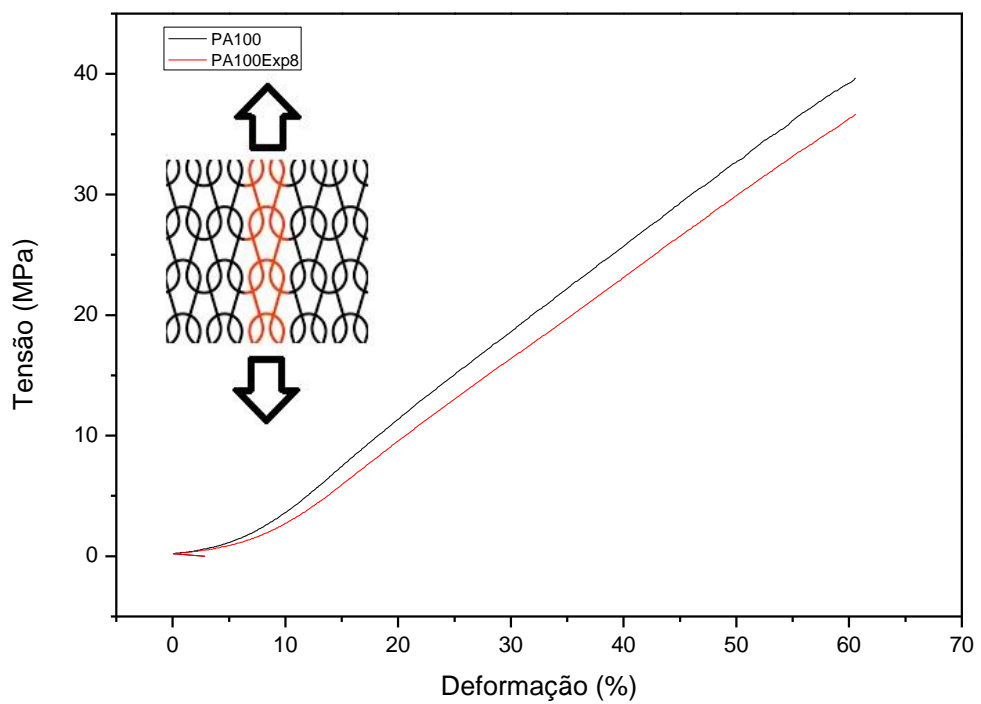


Figura 24 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PA100 e PA100Exp8 no sentido das colunas.

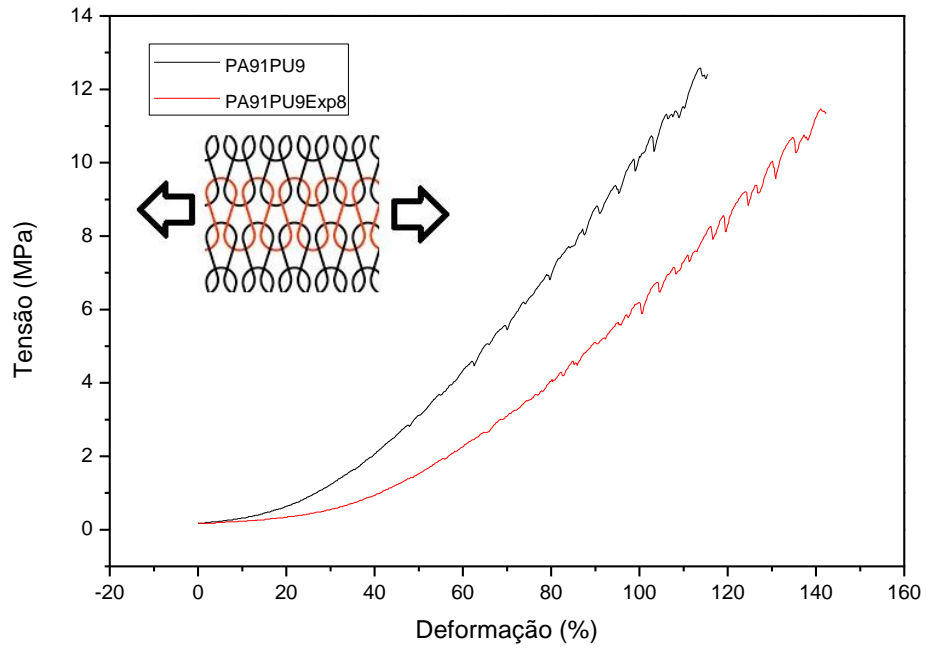


Figura 25 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PA91PU9 e PA91PU9Exp8 no sentido das fileiras.

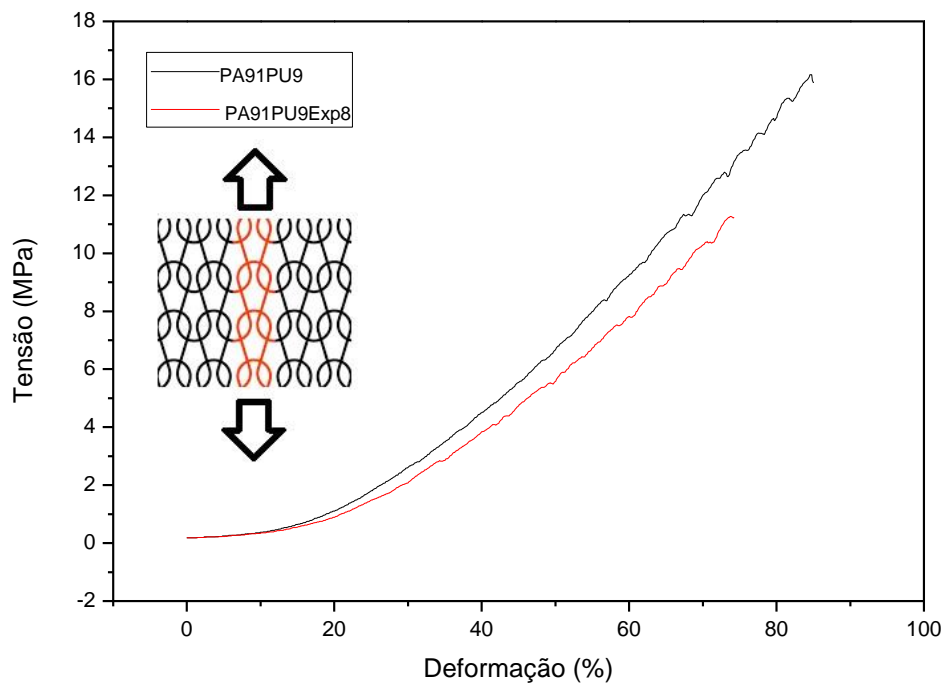


Figura 26 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PA91PU9 e PA91PU9Exp8 no sentido das colunas.

Por meio das Figuras 20, 21, 22 e 23 é possível verificar que as malhas apresentaram uma característica de anisotropia, ou seja, apresentaram características físicas diferentes considerando ambas as direções (fileiras e colunas). É importante ressaltar que os valores de deformação são maiores em relação as fileiras, como observado nas Figuras 20 e 22, com 97 e 110% respectivamente, quando comparado a deformação no sentido das colunas nas Figuras 21 e 23, com 60 e 75%, respectivamente. De acordo com Leong et al.(2000), essa característica se dá devido a diferença na proporção das fibras em ambos os sentidos, sendo característica das estruturas de malhas. Outros parâmetros como tamanho das laçadas e a densidade também interfere nas propriedades físicas do material.

As malhas apresentam um comportamento linear nos estágios iniciais (5 a 10% da deformação), mas se transforma rapidamente em pseudo-plástico antes de atingir o estresse máximo, seguida pelo rompimento da malha, comportamento semelhante ao observado por Leong et al.(1999) em artigos de malha. Outro aspecto importante que pode ser analisado é o módulo de Young dos materiais, como demonstrado por meio da Tabela 11.

Tabela 11 - Módulos de Young obtidos na direção das fileiras e das colunas para as amostras PA100, PA91PU9 e amostras submetidas aos ensaios de degradação.

Amostra	Valor médio do Módulo de Young (MPa) Fileira	Desvio Padrão do Módulo de Young (Fileira)	Valor médio do Módulo de Young (MPa) Coluna	Desvio Padrão do Módulo de Young (Coluna)
PA100	11,12	1,22	39,90	4,32
PA100Exp1	11,69	1,20	46,99	4,71
PA100Exp 2	6,47	0,56	39,85	14,41
PA100Exp 3	9,36	1,11	33,02	6,09
PA100Exp 4	8,55	0,37	33,02	1,79
PA100Exp 5	11,26	1,62	41,16	3,54
PA100Exp 6	5,54	0,54	44,51	8,65
PA100Exp 7	8,90	0,63	36,36	3,87
PA100Exp 8	5,78	0,90	45,82	7,45
PA91PU9	6,51	0,70	20,85	1,89
PA91PU9Exp1	6,24	0,53	16,73	3,10
PA91PU9Exp 2	8,42	0,70	17,44	2,39
PA91PU9Exp 3	8,27	0,32	20,69	1,71
PA91PU9Exp 4	7,32	0,59	22,47	2,20
PA91PU9Exp 5	8,04	0,41	19,75	2,74
PA91PU9Exp 6	6,55	0,14	21,77	5,21
PA91PU9Exp 7	10,21	0,70	18,82	3,13
PA91PU9Exp 8	5,85	0,47	19,31	4,34

O valor do módulo de Young das amostras PA100 e PA91PU9 no sentido das fileiras foi de, respectivamente, 11,12 e 6,51 MPa, já no sentido das colunas foi de 39,9 e 20,85 MPa. Nota-se que, de forma geral, houve variação de tais valores de acordo com as condições às quais os tecidos eram submetidos, verificando-se que os que permaneciam por maior tempo sob as condições de temperatura e desinfetante dos ensaios (Exp2, Exp4, Exp6 e Exp8) foram os que demonstraram um menor módulo de Young, como mostra a Tabela 11. Segundo Dhakal et al. (2007a), o comportamento de absorção de água é alterado com o aumento da temperatura. Isto é, o processo

deve-se à degradação induzida pela humidade presente, resultando em quedas significativas nas propriedades de tração e flexão devido à degradação.

De acordo com Ogunsona et al. (2017), a diminuição do módulo de Young pode ocorrer devido à hidrólise da poliamida na presença de humidade e temperatura acima da ambiente. A redução da resistência da poliamida pode ser atribuída à plastificação da matriz polimérica.

É interessante notar que o valor inicial do módulo de Young da poliamida é bastante baixo. Isto é seguido por um ponto de escoamento e um tipo de deformação sigmoidal, como mostrado nas curvas tensão-deformação (Figura 23 a Figura 26). Este comportamento das poliamidas é único e está relacionado com a microcombinação de seções flexíveis  $-(CH_2)-$ , quebra ocasional de ligações de hidrogénio em regiões amorfas e ligação física oferecida pela presença de regiões cristalinas. Além disso, as poliamidas têm grandes extensões de cadeias, o que facilita a ocorrência de quebras, que combinadas com uma resistência relativamente alta, resultam em alto trabalho de rutura (Deopura et al., 2008). Comportamento semelhante ao observado neste estudo foi reportado por Glaser e Caccese (2013) em tecidos ortotrópicos de poliamida revestidas por poliuretano.

Ao analisar-se os diagramas de tensão-deformação, nota-se que nas Figura 23 e 22, referentes à força por alongamento das fileiras, apresenta-se maior presença de ruídos, o que se refere ao facto de as estruturas da malha no sentido das fileiras serem menos resistentes, em comparação com a força no sentido das colunas, como observado na Tabela 11. Ainda, comparando-se nestas figuras citadas as curvas obtidas para PA100 e PA100Exp8, assim como para PA91PU9 e PA91PU9Exp8, pode-se observar que numa mesma tensão aplicada, a deformação da amostra submetida ao ensaio de degradação [com os fatores tempo, temperatura e concentração de desinfetante mantidos nos níveis altos] é maior do que a observada para a amostra não degradada. Isto indica que a exposição às condições dos Exp1 a Exp8 ocasionam a perda da resistência dos materiais avaliados, sendo a perda mais intensa no Exp8, onde os níveis dos fatores estudados eram maiores.

Segundo Deopura et al. (2008), a força dos filamentos de poliamida pode ser avaliada com base nos modelos de morfologia de fibras, como mostra a Figura 27. A fase interfibrila é o elemento mais forte da fibra. Por outro lado, a deformação das microfibras é dominada pela presença de uma região amorfa em série com as regiões cristalinas. Porém, o dobramento regular das cadeias

torna as microfibrilas relativamente menos resistentes. Os domínios amorfos representam o elemento mais fraco e a iniciação das fissuras é esperada ocorrer a partir deles. Segundo Balea et al. (2014) , a força do material está diretamente relacionada ao tipo de fibra, fio e contextura utilizada.

Uma importante conclusão dessas observações é que as microfissuras que surgem das regiões amorfas não crescem, mas tornam-se instáveis e levam a falhas maiores. Além disso, a falha está associada ao número mínimo de cisões da cadeia. Modelos morfológicos para baixa razão de tração e alta razão de estiramento ilustram esses fatos, como mostrado na Figura 27. Assim, a resistência depende de: (a) função de volume das dimensões das cadeias interfibrilares estendidas; (b) dimensão lateral de microfissuras; e (c) distância entre os cristalitos (Deopura et al., 2008).

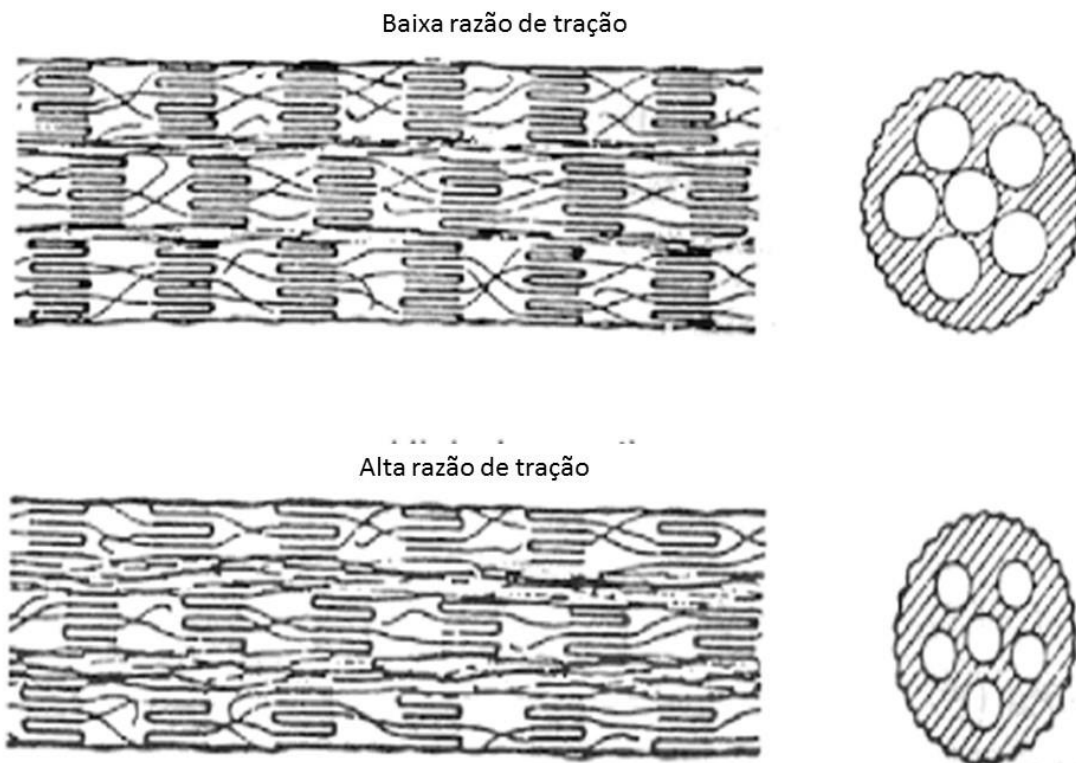


Figura 27 - Modelos morfológicos para as fibras de poliamida (Deopura et al., 2008).

A Tabela 12 apresenta a análise ANOVA obtida por meio dos dados recolhidos no planejamento fatorial considerando a resposta módulo de Young no sentido das fileiras (MY Fileira). Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados. Foi também aplicado o

modelo linear, obtendo-se a Equação 13 para os fatores codificados, e em termos de fatores reais, a Equação 14 para a composição PA100 e a Equação 15 para PA91PU9.

$$\text{MY Fileira} = +8,03 - 1,22A + 1,87 * 10^{-3}B - 0,26C - 0,42D \quad \text{Equação 13} \\ - 0,62AC + 0,64AD$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição;

AC = interação entre tempo e temperatura;

AD = interação entre tempo e composição.

Para PA100:

$$\text{MY Fileira} = +8,44 - 1,88 * \text{tempo} + 1,87 * 10^{-3} * \text{concentração} \quad \text{Equação 14} \\ - 0,26 * \text{temperatura} - 0,62 * \text{tempo} * \text{temperatura}$$

Para PA91PU9:

$$\text{MY Fileira} = +7,61 - 0,58 * \text{tempo} + 1,87 * 10^{-3} * \text{concentração} \quad \text{Equação 15} \\ - 0,26 * \text{temperatura} - 0,62 * \text{tempo} * \text{temperatura}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2=0,7202$ ) foi obtido pela divisão da soma da média quadrática do modelo (40,28) pela soma das médias quadráticas da correlação total (55,93). A análise de variância também foi utilizada para estimar o significado dos efeitos principais e de interação dos efeitos para a resposta estudada. Os valores de média quadrática da Tabela 12 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, efeitos e interação entre os efeitos) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 3,86, implica que o modelo é significativo, com  $p = 0,0346$ , e nesse caso, apenas o termo  $A$  (tempo) foi estatisticamente significativo para o modelo.

As análises dos dados apresentados sugerem que o tempo de exposição ao ambiente aquoso contendo o agente desinfetante e à temperatura que foram executados os ensaios teve o maior efeito na variação do módulo de Young no sentido das fileiras, com 42,45% de contribuição. A

Figura 28 apresenta a influência do tempo na resposta módulo de Young para as fileiras, onde fica evidente que o aumento do tempo de exposição das amostras ao desinfetante e à temperatura ocasiona diminuição da variável resposta em questão.

Tabela 12 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta MY Fileira, para as amostras PA100 e PA91PU9.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	40,28	6	6,71	3,86	0,0346	
A-Tempo	23,74	1	23,74	13,65	0,0050	42,45
B-Concentração	$5,625 \cdot 10^{-5}$	1	$5,625 \cdot 10^{-5}$	$3,234 \cdot 10^{-5}$	0,9956	$1,006 \cdot 10^{-4}$
C-Temperatura	1,10	1	1,10	0,63	0,4475	1,96
D-Composição	2,76	1	2,76	1,59	0,239	4,94
AC	6,11	1	6,11	3,52	0,0936	10,93
AD	6,57	1	6,57	3,78	0,0839	11,74
Residual	162,51	11	14,77			
Total correl.	914,60	15				

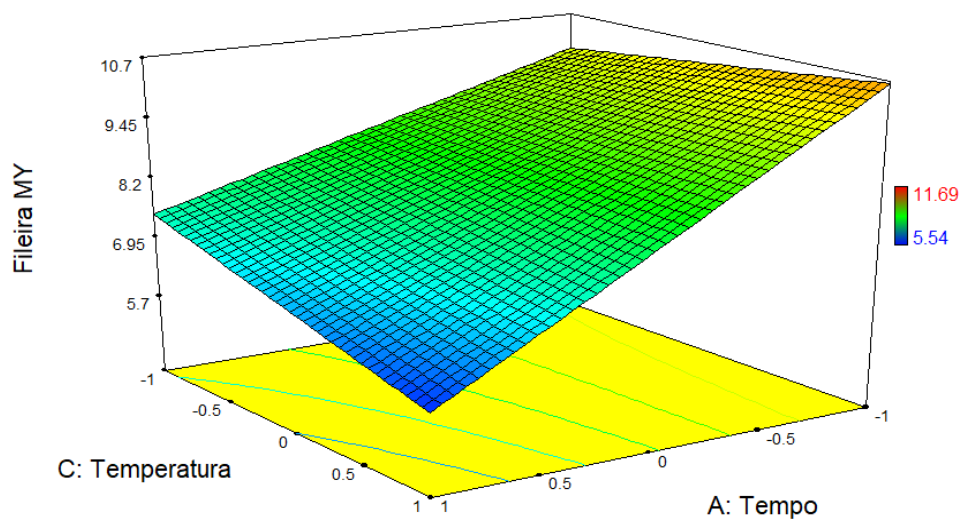


Figura 28 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das fileiras), para as amostras PA100 e PA91PU9.



A Figura 29 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta módulo de Young para as fileiras para validar o modelo apresentado nas equações 13, 14 e 15, mostrando um bom ajuste do modelo.

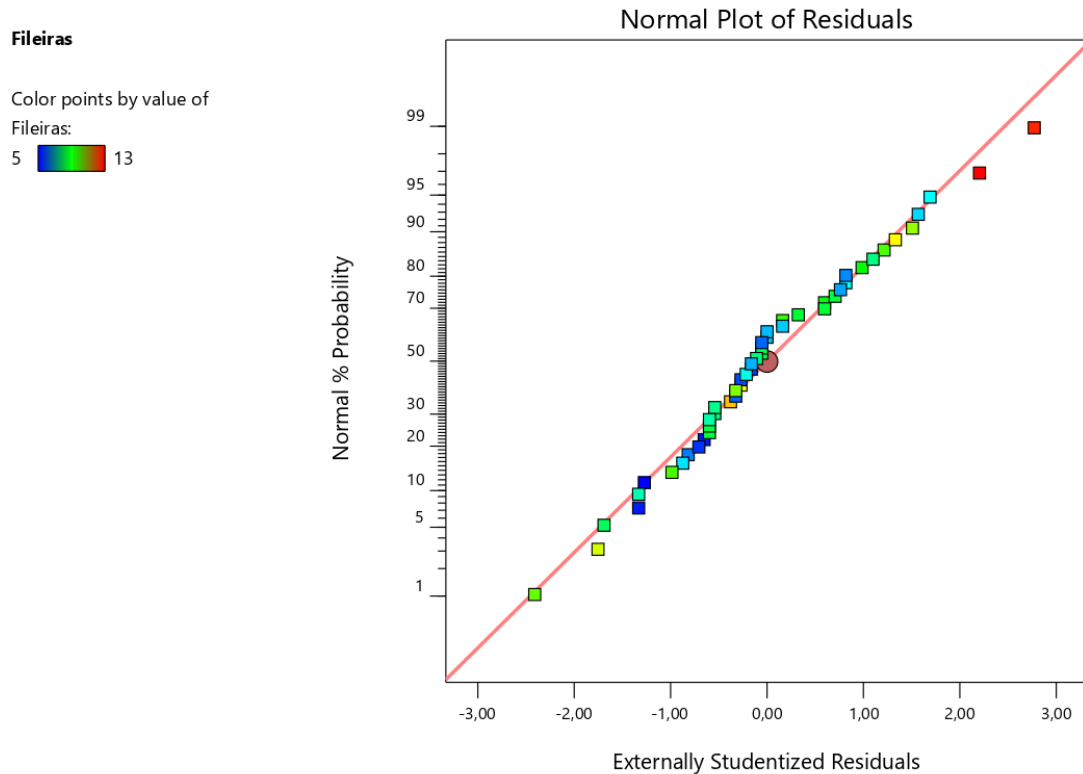


Figura 29- Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das fileiras), para as amostras PA100 e PA91PU9.

Também foi avaliada a resposta módulo de Young no sentido das colunas (MY Coluna), por meio da análise de variância, apresentada na Tabela 13. Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 16 para os fatores codificados, e em termos de fatores reais, a Equação 17 para a composição PA100 e Equação 18 para PA91PU9.

$$\text{MY Coluna} = +29,86 + 0,67A - 1,17B + 1,08C - 10,23D \quad \text{Equação 16}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição.

Para PA100:

$$\text{MY Coluna} = +40,09 + 0,67 * \text{tempo} - 1,17 * \text{concentração} + 1,08 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 17}$$

Para PA91PU9:

$$\text{MY Coluna} = +19,62 + 0,67 * \text{tempo} - 1,17 * \text{concentração} + 1,08 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 18}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2=0,8983$ ) foi obtido pela divisão da soma da média quadrática do modelo (1723,51) pela soma da média quadrática da correlação total (1918,69). O valor de  $R^2$  indica ser um bom modelo para os dados experimentais. A análise de variância também foi utilizada para estimar o significado dos efeitos principais e de interação dos efeitos para a resposta estudada. Os valores de média quadrática da Tabela 13 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, efeitos e interação entre os efeitos) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 24,28, implica que o modelo é significativo, com  $p < 0,0001$ , e nesse caso, apenas o termo  $D$  (composição) foi estatisticamente significativo para o modelo.

Tabela 13 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta MY Coluna, para as amostras PA100 e PA91PU9.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão <i>F</i>	Valor <i>P</i>	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	1723,51	4	430,88	24,28	<0,0001	
A-Tempo	7,12	1	7,12	0,40	0,5395	0,37
B-Concentração	21,83	1	21,83	1,23	0,2910	1,14
C-Temperatura	18,68	1	18,68	1,05	0,3269	0,97
D-Composição	1675,88	1	1675,88	94,45	<0,0001	87,34
Residual	195,18	11	17,74			
Total correl.	1918,69	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a composição das amostras foi o fator que teve o maior efeito na variação do módulo de Young no sentido das colunas, com 87,34% de contribuição, visto que as contribuições para tempo, concentração e temperatura foram, respectivamente, 0,37%, 1,14% e 0,97%. A Figura 30 apresenta a influência do tempo e da concentração (visto que composição não é um fator numérico) na resposta módulo de Young para as colunas, onde se pode notar uma tendência no sentido do aumento da resposta para o maior tempo de exposição ao desinfetante na menor concentração avaliada.

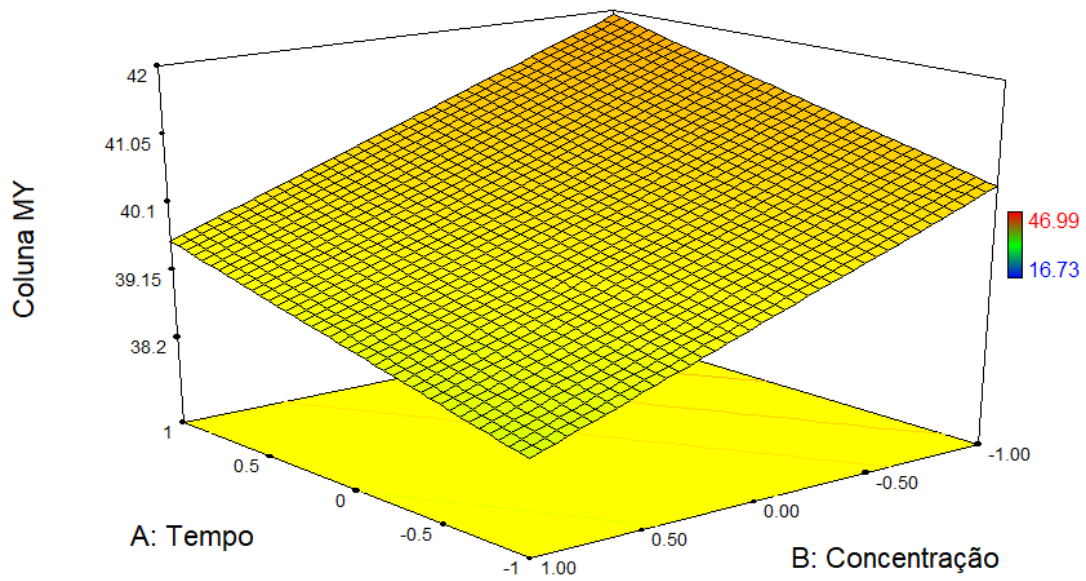


Figura 30 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das colunas), para as amostras PA100 e PA91PU9.

A Figura 31 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta módulo de Young para as colunas para validar o modelo apresentado nas equações 16, 17 e 18, mostrando um bom ajuste do modelo.

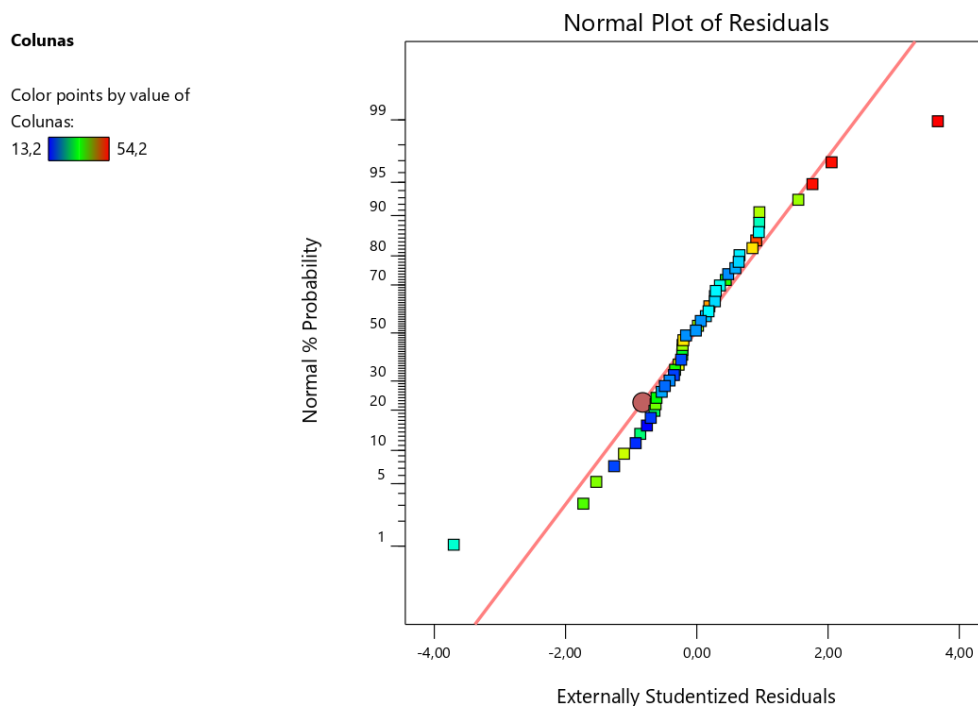
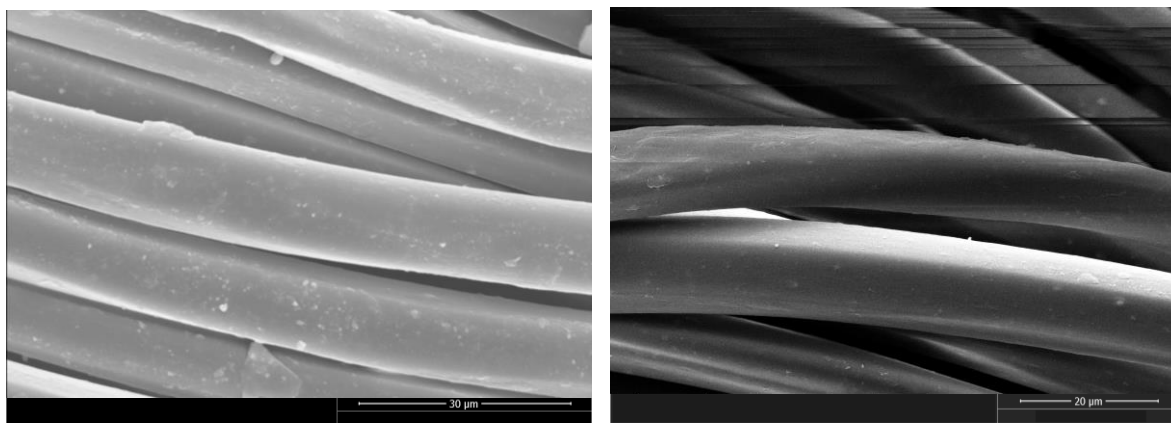


Figura 31 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das colunas), para as amostras PA100 e PA91PU9.

#### 4.3 Avaliação das propriedades morfológicas das amostras PA100 e PA91PU9

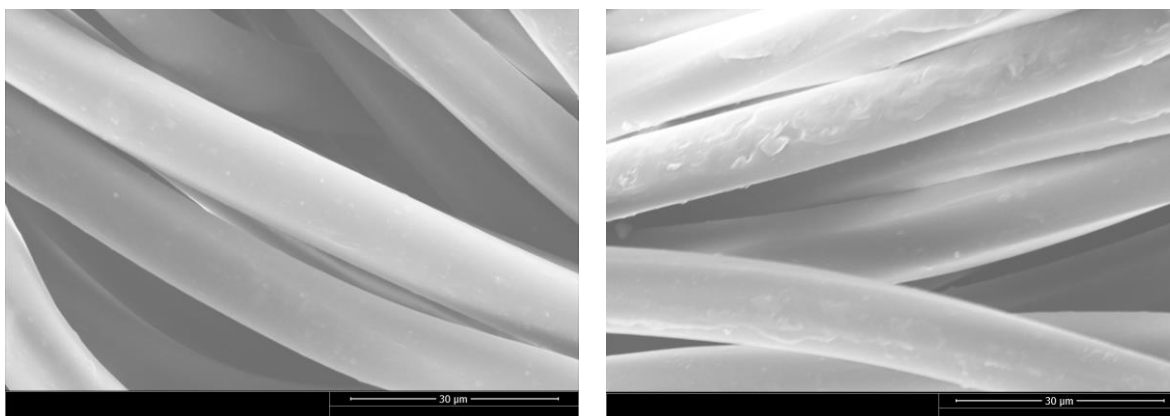
A fim de se avaliar as alterações ocorridas nas amostras submetidas aos ensaios de degradação sob os fatores tempo, temperatura e concentração de agente desinfetante, foram obtidas imagens por microscopia eletrónica de varrimento, que são apresentadas na Figura 32 (PA100 e PA100 Exp3) e na Figura 33 (PA91PU9 e PA91PU9Exp2). Como as amostras submetidas aos ensaios Exp1 a Exp8 apresentaram morfologias bastante semelhantes, foi apresentada apenas uma única imagem de cada composição para termos de ilustração.



PA100

PA100Exp3

Figura 32 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PA100 e PA100Exp3, ambas com ampliação de 5000x.



PA91PU9

PA91PU9Exp2

Figura 33 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PA91PU9 e PA91PU9Exp2, ambas com ampliação de 5000x.

Pode-se observar que as fibras de poliamida não submetidas aos ensaios de degradação (PA100 e PA91PU9) têm a superfície relativamente mais lisa. Pode ser notado que as amostras submetidas aos ensaios de degradação (PA100Exp3 e PA91PU9Exp2) apresentam superfícies com presença de rachaduras e ranhuras, o que indica que pode ter ocorrido hidrólise na superfície das fibras. Segundo Parvinzadeh Gashti et al. (2013), a hidrólise da superfície das fibras de poliamida pode ser a responsável pelo aumento da molhabilidade do material. Comportamentos semelhantes ao observado no presente estudo foram reportados no tratamento de poliamida 6,6 e poliamida 6 devido à catálise hidrolítica usando tratamento enzimático com proteases

(Parvinzadeh Gashti et al., 2013, Periyasamy et al., 2017, El-bendary, 2012) e ainda por tratamentos em meios ácidos e básicos (Wang et al., 2011, Begum et al., 2016).

Finalizando a discussão sobre os resultados encontrados para as amostras PA100 e PA91PU9, foram avaliados de forma conjunta os fatores que foram significativos para cada uma das respostas consideradas no planejamento fatorial realizado, conforme apresentado na Tabela 14.

Tabela 14 - Fatores estatisticamente significantes no planejamento fatorial executado para as amostras de poliamida.

Fatores	A	B	C	D	AB	AD	BC
Respostas							
Entalpia de fusão		X		X			
Cristalinidade		X		X			
$T_{max}$			X		X	X	X
MY Fileira	X						
MY Coluna				X			

Neste caso, a entalpia de fusão e a cristalinidade, são influenciadas pela concentração do desinfetante (B) e composição das amostras (D). Assim, supõe-se que características intrínsecas aos polímeros que compõem as amostras, como a presença de PU, levam a diferenças na entalpia de fusão (e por consequência, da cristalinidade), visto que o PU é polímero de baixa cristalinidade e ainda o efeito do desinfetante ao qual as amostras são expostas no meio. Ainda, o módulo de Young no sentido das colunas também é influenciado pela composição (D) das amostras, o que indica que a presença de PU altera de forma significativa as características mecânicas de elasticidade, o que é esperado, visto que este polímero é um elastômero. Possivelmente, devido ao fato de as malhas serem constituídas por fibras elastômericas, possibilitam uma maior deformação das malhas.

Já o módulo de Young no sentido das fileiras é alterado significativamente pelo tempo (A) durante o qual as amostras são expostas ao desinfetante e à temperatura. Assim, quanto maior o tempo de exposição, menor o módulo de Young no sentido das fileiras, para ambas as composições estudadas.

Por fim, a temperatura de máxima velocidade de degradação térmica ( $T_{max}$ ) é influenciada pela temperatura (C) e pelas interações entre tempo e concentração de desinfetante (AB), tempo e composição (AD) da amostra e ainda pela interação entre concentração de desinfetante e temperatura (BC). Neste caso, observa-se que o fator temperatura do ensaio de degradação (C), sozinho e em interação com a concentração de desinfetante (BC), além das interações do tempo com concentração de desinfetante (AB) e composição da amostra (AD), de maneira conjunta, influenciam as características do material, alterando a temperatura de máxima velocidade da reação de degradação térmica ( $T_{max}$ ).

#### **4.4 Avaliação das propriedades físico-químicas das amostras PET100 e PET80PU20**

As amostras PET100 e PET100Exp8 foram caracterizadas por DSC e as curvas são apresentadas nas Figura 34 e Figura 35, respetivamente. A temperatura de fusão do PET100 é 254,1 °C e a do PET100 após ser submetido ao ensaio de degradação Exp8 (níveis altos dos fatores tempo, temperatura e concentração do desinfetante, amostra rotulada como PET100Exp8) é 252,9 °C, variação praticamente nula. A entalpia de fusão do PET100 é 70,95 J/g e a do PET100Exp8 é 55,88 J/g. A diminuição evidente da entalpia de fusão caracteriza a diminuição da cristalinidade do material.

Quando se compara a temperatura de fusão ( $T_m$ ) da amostra contendo 100% de PET (PET100) com a daquela contendo 20% de PU (PET80PU20), observa-se que a presença de poliuretano não ocasiona alteração no valor da  $T_m$  (254,0 °C para PET80PU20). Em relação à entalpia, a presença de poliuretano na amostra PET80PU20 em comparação com a amostra 100% PET ocasiona diminuição da entalpia de fusão, devido ao facto de o PU ser amorfo. Da mesma forma, quando tal amostra é submetida ao ensaio de degradação em meio simulando condições reais de uma piscina (PET80PU20Exp8), a sua temperatura de fusão mantém-se muito próxima (254,9 °C). Já a entalpia de fusão do PET80PU20 é 53,09 J/g enquanto para o PET80PU20Exp8 é de 60,28 J/g. Esse aumento da entalpia pode ser decorrente da degradação da fase amorfa durante o ensaio Exp8. Assim, proporcionalmente, há maior quantidade de material cristalino, por unidade de massa, no PET80PU20Exp8 em relação à respetiva amostra não exposta ao Exp8.



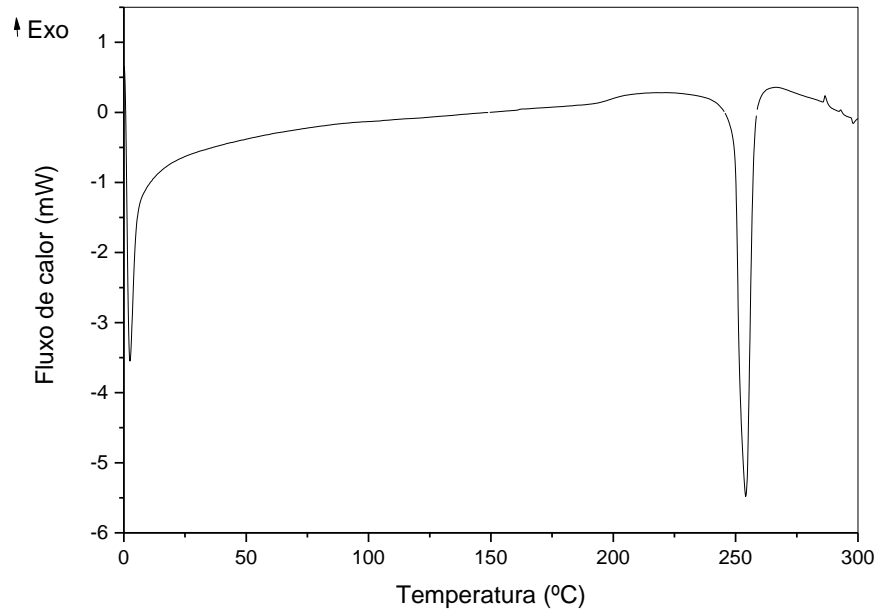


Figura 34 - Curva de DSC da amostra PET100.

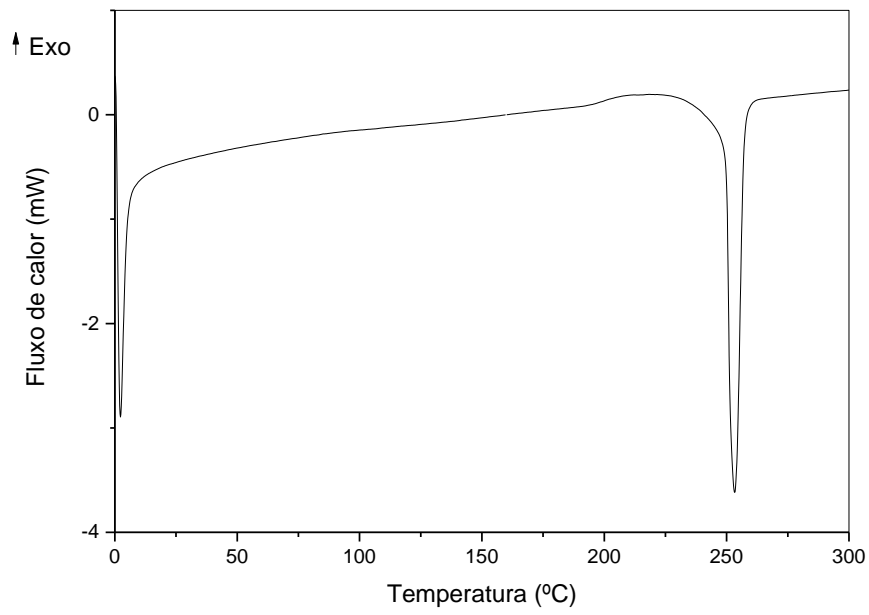


Figura 35 - Curva de DSC da amostra PET100Exp8.

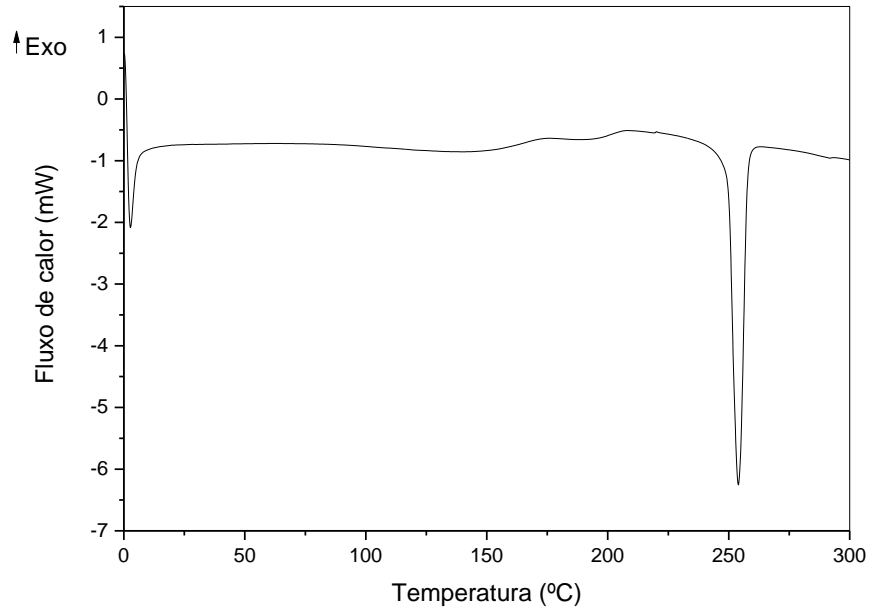


Figura 36 - Curva de DSC da amostra PET80PU20.

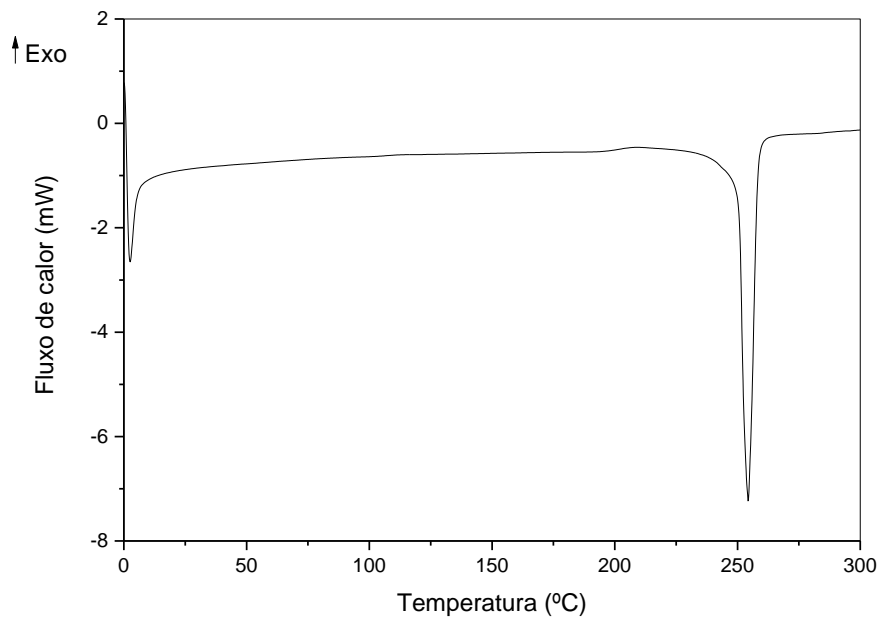


Figura 37 - Curva de DSC da amostra PET80PU20Exp8.

Na Tabela 15 são apresentados os valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalinidade obtidos por DSC das amostras PET100, PET80PU20 e após essas amostras serem submetidas aos ensaios de degradação nos diferentes níveis dos fatores estudados no planejamento fatorial (Exp1 a Exp8). Há uma tendência para a diminuição da cristalinidade após o

PET ser submetido aos ensaios de degradação (PET100Exp1 a PET100Exp8). Assim, pode-se supor que nesta amostra a degradação ocorra preferencialmente na fase cristalina, devido ao processo de hidrólise ocasionado pela temperatura, humidade e presença do agente desinfetante, conforme reportado por Alves (2016).

Por outro lado, para a amostra PET80PU20, observa-se que existe uma tendência para o aumento da cristalinidade (ou não há alteração, em alguns casos) quando ela é submetida aos ensaios de degradação Exp1 a Exp8. Segundo McIntyre (2005), para polímeros parcialmente cristalinos, ocorre um aumento percentual da porção cristalina devido à absorção dos fragmentos pela rede cristalina e pela formação de novos cristais, por meio do rearranjo das cadeias de menor massa molar originadas no processo de degradação. Possivelmente, a diferença de comportamento nos ensaios de degradação do PET100 e do PET80PU20 deve-se à presença do PU, polímero completamente amorfo. Assim, pode-se supor ainda que a fase cristalina do PET se mantém intacta, enquanto a degradação ocorre preferencialmente na fase amorfa, seja do PET ou do PU, assim, o aumento da percentagem de cristalinidade deve-se ao maior percentual da fase cristalina em relação ao total do material (Yu et al., 2013) por unidade de massa do material ensaiado.

Tabela 15 - Dados obtidos por meio das análises de DSC: entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ), temperatura do pico de fusão ( $T_m$ ) e cristalinidade para as amostras PET100, PET80PU20 e amostras submetidas aos ensaios de degradação

Amostra	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_m$ (°C)	Cristalinidade* (%)
PET100	70,95	254,1	50,68
PET100Exp1	66,00	253,6	47,14
PET100Exp2	67,31	253,3	48,08
PET100Exp3	76,42	253,8	54,59
PET100Exp4	67,92	253,8	48,51
PET100Exp5	62,60	253,6	44,71
PET100Exp6	66,21	253,2	47,29
PET100Exp7	62,39	253,0	44,56
PET100Exp8	55,88	252,9	39,91
PET80PU20	53,09	254,0	37,92
PET80PU20Exp1	55,97	254,2	39,97
PET80PU20Exp 2	53,80	254,2	38,42
PET80PU20Exp 3	45,78	253,7	32,70
PET80PU20Exp 4	54,75	253,8	39,11
PET80PU20Exp 5	55,25	254,5	39,46
PET80PU20Exp 6	52,16	254,8	37,25
PET80PU20Exp 7	53,04	254,4	37,88
PET80PU20Exp 8	60,28	254,4	43,06

\* Considerando a composição da amostra PET80PU20 (80% PET e 20% PU), e o fato de o PU não apresentar fusão, calcula-se a % de cristalinidade com base apenas na entalpia de fusão do PET 100% cristalino, porém, considerando-se a massa total de amostra (PET+PU).

As respostas % de cristalinidade, variação da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) foram aplicadas ao planejamento fatorial  $2^4$  proposto, a fim de se avaliar a significância estatística dos fatores estudados em relação a tais respostas.

A ANOVA obtida por meio do tratamento dos dados recolhidos a partir do planejamento fatorial considerando a resposta variação da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) é mostrada na Tabela 16. Também são apresentados os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas avaliadas. Foi também aplicado

o modelo linear, obtendo-se a Equação 19 para os fatores codificados, e em termos de fatores reais, a Equação 20 para a composição PET100 e Equação 21 para PET80PU20.

$$\begin{aligned} \Delta H_m = & +59,57 - 0,48A - 0,46B - 1,42C - 6,02D - 0,55AB & \text{Equação 19} \\ & + 0,79AD - 0,68BC - 0,52BD + 2,4CD + 1,94ABD \\ & + 2,01BCD \end{aligned}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição;

$AB$  = interação entre tempo e concentração;

$AD$  = interação entre tempo e composição;

$BC$  = interação entre concentração e temperatura;

$BD$  = interação entre concentração e composição;

$CD$  = interação entre temperatura e composição;

$ABC$  = interação entre tempo, concentração e temperatura;

$BCD$  = interação entre concentração, temperatura e composição;

Para PET100:

$$\begin{aligned} \Delta H_m = & +65,59 - 1,26 * \text{tempo} + 0,06 * \text{concentração} - 3,82 & \text{Equação 20} \\ & * \text{temperatura} - 2,49 * \text{tempo} * \text{concentração} - 2,70 \\ & * \text{concentração} * \text{temperatura} \end{aligned}$$

Para PET80PU20:

$$\begin{aligned} \Delta H_m = & +53,55 + 0,31 * \text{tempo} - 0,98 * \text{concentração} + 0,98 & \text{Equação 21} \\ & * \text{temperatura} + 1,39 * \text{tempo} * \text{concentração} + 1,33 \\ & * \text{concentração} * \text{temperatura} \end{aligned}$$

O coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,9628$ ) foi obtido pela divisão da soma da média quadrática do modelo (862,95) pela soma da média quadrática da correlação total (896,29). O valor de  $R^2$  indica ser um bom modelo para os dados experimentais. A análise de variância também foi

utilizada para estimar a significância estatística dos efeitos principais e de interação dos fatores com a resposta. Os valores de média quadrática apresentados na Tabela 16 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, fatores e interação entre os fatores) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 9,41, implica que o modelo é significativo, com  $p = 0,0221$ , e nesse caso, os termos composição (D), interação entre temperatura e composição (CD) e interação entre concentração do desinfetante, temperatura e composição da amostra (BCD) são estatisticamente significantes.

Tabela 16 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta variação da entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) para as amostras PET100 e PET80PU20.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	862,95	11	78,45	9,41	0,0221	
A-Tempo	3,63	1	3,63	0,44	0,5454	0,40
B-Concentração	3,35	1	3,35	0,40	0,5606	0,37
C-Temperatura	32,38	1	32,38	3,88	0,120	3,61
D-Composição	579,85	1	579,85	69,57	0,0011	64,69
AB	4,84	1	4,84	0,58	0,4885	0,54
AD	9,86	1	9,86	1,18	0,3379	1,10
BC	7,43	1	7,43	0,89	0,3987	0,83
BD	4,31	1	4,31	0,52	0,5120	0,48
CD	92,06	1	92,06	11,05	0,0293	10,27
ABD	60,30	1	60,30	7,23	0,0547	6,73
BCD	64,96	1	64,96	7,79	0,0492	7,25
Residual	33,34	4	8,33			
Total correl.	896,29	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a composição das malhas (64,69%) teve o maior efeito na variação da entalpia de fusão, seguida pela interação entre composição das malhas e temperatura (10,27%) e interação entre concentração do agente desinfetante, temperatura e composição (7,25%). Além disso, observa-se na superfície de resposta, apresentada na Figura 38,

a influência do tempo de exposição ao desinfetante e da concentração deste nos ensaios de degradação no sistema, onde se nota maior variação de entalpia de fusão em módulo para a concentração de 20 ppm e tempo de 72 horas.

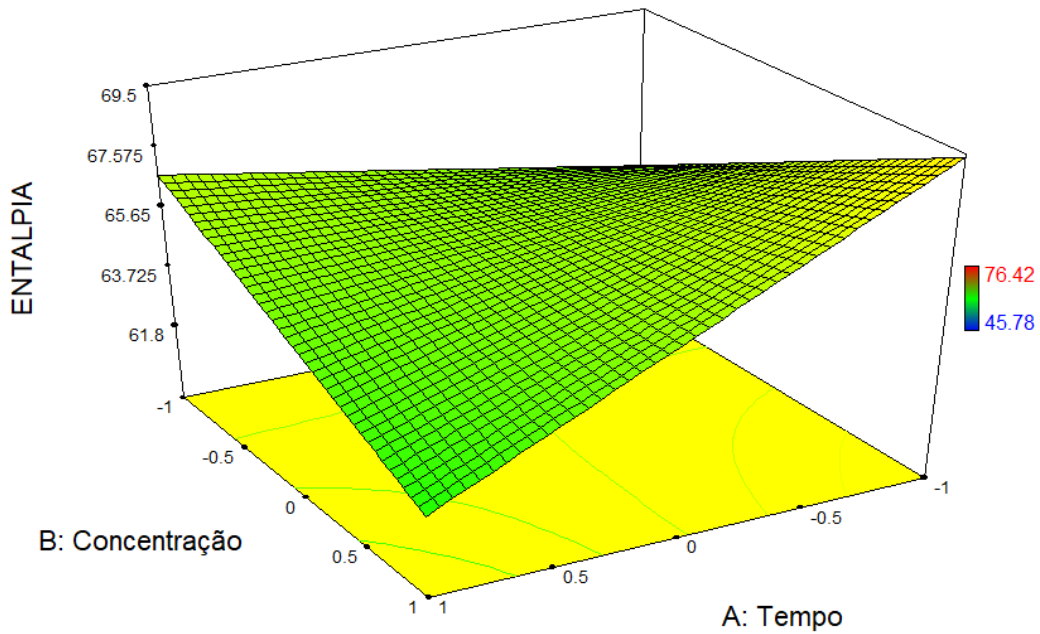


Figura 38 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta entalpia, para as amostras PET100 e PET90PU20.

A Figura 39 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta entalpia para validar o modelo apresentado nas equações 19, 20 e 21, mostrando um bom ajuste do modelo.

### ENTALPIA

Color points by value of  
ENTALPIA:  
45,78 76,42

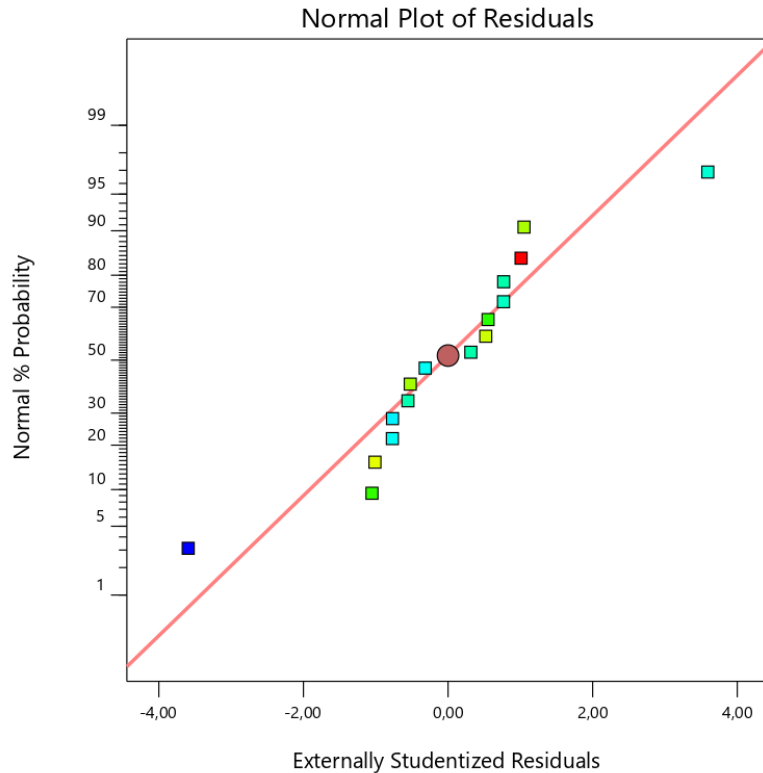


Figura 39 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta Entalpia, para as amostras PET100 e PET80PU20.

Em relação à temperatura de fusão ( $T_m$ ), o modelo obtido por meio da ANOVA, tendo essa variável como resposta, foi estatisticamente não significativa, com  $p = 0,6744$ , o que indica que as níveis fixados dos fatores avaliados no planeamento (temperatura, tempo, concentração de desinfetante e composição) não exercem efeitos significativos sobre essa resposta avaliada. De facto, os valores de  $T_m$  para todos os ensaios estão na faixa entre 252,9 e 254,9 °C, o que representa variação muito pequena, quase dentro do próprio erro do equipamento:  $\pm 0,8$  °C.

A ANOVA obtida por meio do tratamento dos dados recolhidos a partir do planeamento fatorial considerando a resposta cristalinidade para as amostras PET100 e PET80PU20 é mostrada na Tabela 17. Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados nesta tabela. Para essa análise, foi aplicado o modelo linear, obtendo-se para os valores codificados dos fatores a Equação 22 e, em termos de valores reais, as Equação 23 e 24 para PET100 e PET80PU20, respetivamente.



$$\text{Cristalinidade} = 42,55 - 0,34A - 0,33B + -1,02C - 4,30D + 1,71CD \quad \text{Equação 22}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição;

CD = interação entre temperatura e composição.

Para a composição PET100:

$$\text{Cristalinidade} = +46,85 - 0,34 * \text{tempo} - 0,33 * \text{concentração} - 2,73 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 23}$$

Para a composição PET80PU20:

$$\text{Cristalinidade} = +38,25 - 0,34 * \text{tempo} - 0,33 * \text{concentração} + 0,70 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 24}$$

O coeficiente de determinação ( $R^2=0,7936$ ) foi obtido pela divisão da soma da média quadrática do modelo (363,12) pela soma da média quadrática da correlação total (457,54). A análise de variância também foi utilizada para estimar a significância estatística dos efeitos principais e de interação dos fatores com a resposta. Os valores de média quadrática da Tabela 17 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, fatores e interação entre fatores) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 7,69, implica que o modelo é significativo, com  $p = 0,0033$ , e nesse caso, os termos  $D$  (composição) e  $CD$  (interação entre temperatura e composição) são significantes.

Tabela 17 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial (2<sup>4</sup>) para a resposta cristalinidade para as amostras PET100 e PET80PU20.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão <i>F</i>	Valor <i>P</i>	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	363,12	5	72,62	7,69	0,0033	
A-Tempo	1,85	1	1,85	,20	0,6675	0,40
B-Concentração	1,70	1	1,70	0,18	0,6801	0,37
C-Temperatura	16,56	1	16,56	1,75	0,2148	3,62
D-Composição	296,01	1	296,01	31,35	0,0002	64,70
CD	46,99	1	46,99	4,98	0,0498	10,27
Residual	94,42	10	9,44			
Total correl.	457,54	15				

As análises dos dados apresentados na Tabela 17 sugerem que a composição das malhas teve o maior efeito na variação (64,70%) da resposta entalpia de fusão, seguida pela interação entre temperatura e composição (10,27%). Pode-se observar, por meio da superfície de resposta apresentada na Figura 40, a influência da concentração de desinfetante nos ensaios de degradação no sistema PET100 e PET80PU20, onde é notável que na concentração de 10 ppm e menor tempo de exposição ao desinfetante, as amostras mantêm maior percentual de cristalinidade, indicando assim que a presença do desinfetante é possivelmente um dos fatores que ocasionam (ou que iniciam) a degradação da fase cristalina das amostras.

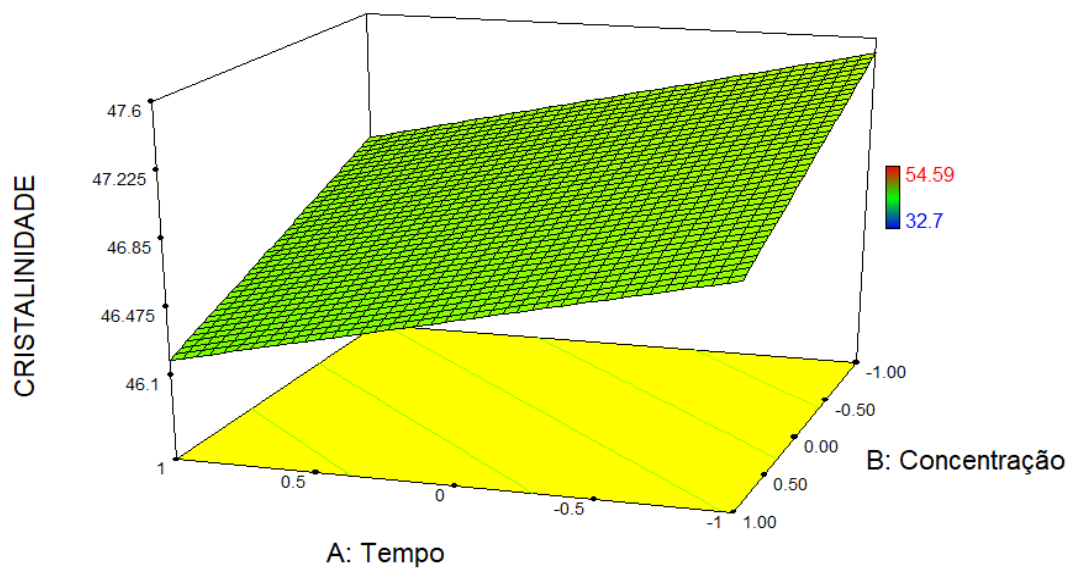


Figura 40 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta cristalinidade, para as amostras PET100 e PET80PU20.

A Figura 41 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta cristalinidade para validar o modelo apresentado nas equações 22, 23 e 24, mostrando um bom ajuste do modelo.

### Critalinidade

Color points by value of

Critalinidade:

26,86  39,76

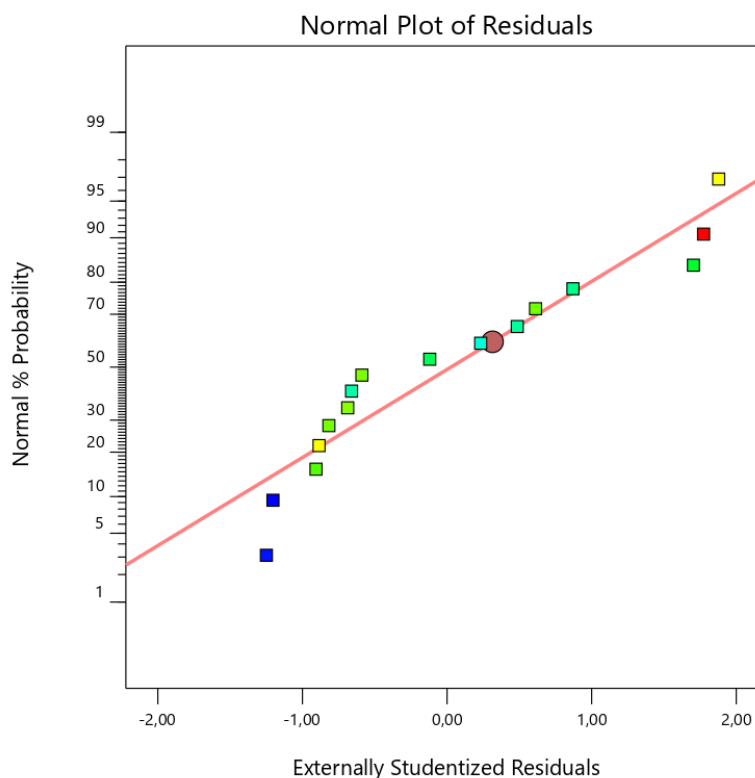


Figura 41 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta Cristalinidade, para as amostras PET100 e PET80PU20.

Considerando a degradação térmica das malhas, apresentada para as amostras PET100 e PET100Exp8 (Figura 42) e PET80PU20 e PET80PU20Exp8 (Figura 43), para o estudo da degradação térmica das malhas sob atmosfera de  $N_2$ , pode ser observado que depois de uma longa faixa termoestável (de até aproximadamente 380 °C para PET100 e 315 °C para PET80PU20), o material se decompõe rapidamente desta temperatura até aproximadamente 450 °C, consumindo a maior parte da massa inicial da amostra. Subsequentemente, o resíduo remanescente continua sendo decomposto lentamente até ao final do experimento (a 700 °C). Porém, o processo dos ensaios a que se submeteram as amostras ocasionou alterações na massa final residual das amostras, onde, para o PET100 a 700 °C, a massa residual é nula, e para a amostra PET100Exp8 é de aproximadamente 9%. Por meio de estudos de propriedades mecânicas, é amplamente conhecido que a decomposição térmica de PET pode ocorrer principalmente via (i) reação intramolecular, levando a dímeros ou trímeros cíclicos; e (ii) por cisão de cadeias, que ocorre por meio de uma reação de transferência de hidrogénio levando a grupos de ésteres vinílicos e grupos terminais ácidos. Outras reações podem ocorrer, devido à alta reatividade e variedade de grupos químicos presentes no PET (Badia et al., 2013).

Comparando as amostras de PET 100% com aquelas contendo PU (Tabela 18 e Figura 43), pode-se observar que as últimas apresentam perda da estabilidade térmica, sendo que o início de perda de massa ocorre em temperaturas aproximadamente 60 °C abaixo da temperatura das amostras de PET puro. Isso ocorre devido à degradação térmica da fração de PU contida na amostra, etapa que ocorre anteriormente, mas de maneira sobreposta, e em partes, à etapa principal da degradação da amostra, conforme pode ser observado na curva DTG (primeira derivada da TG), apresentada na Figura 43. No PU, a primeira etapa de perda de massa é relativa à degradação dos grupos uretanos que ocorre na faixa de 215 °C a 350 °C. O segundo estágio refere-se à degradação dos resíduos da primeira decomposição que ocorre na faixa de 400 °C a 620 °C (Ferreira et al., 2017, Duquesne et al., 2001). Em relação ao efeito dos ensaios de degradação Exp1 a Exp8 para a amostra PET80PU20, observa-se que, para a amostra não submetida aos ensaios descritos nas Tabelas 2 e 3, a massa residual é de 12,4%, enquanto que para aquelas submetidas àqueles ensaios, a massa residual situa-se entre 8,9% e 1,7%.

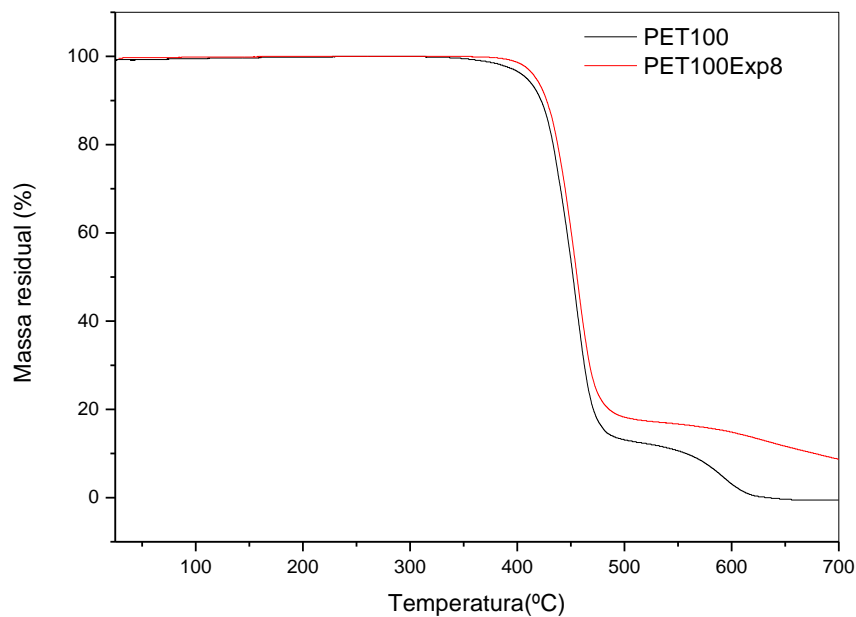


Figura 42 - Curvas TG para as amostras PET100 e PET100Exp8.

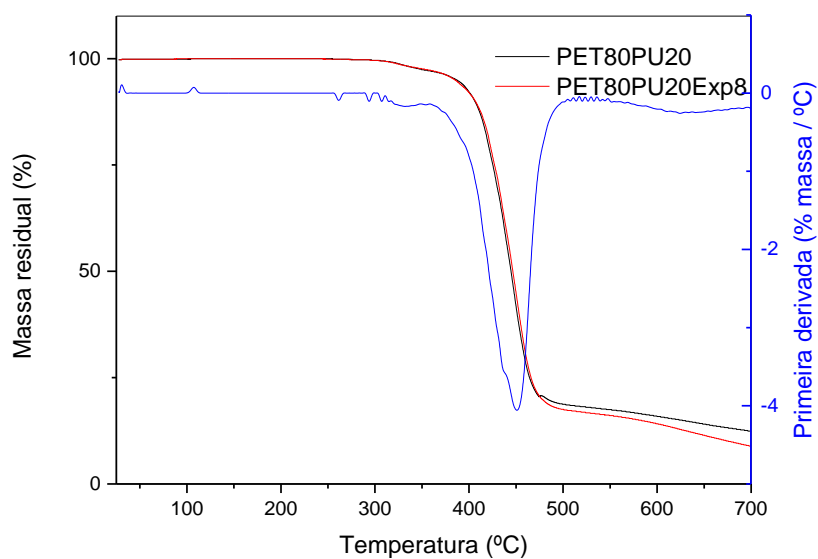


Figura 43 - Curvas TG para as amostras PET80PU20 e PET80PU20Exp8 e primeira derivada (DTG) para PET80PU20.

Considerando as respostas obtidas na avaliação da degradação térmica, tendo como resposta a % de perda de massa obtida pelas curvas de TG, foi realizada a análise de variância, cujos dados são apresentados na Tabela 19. Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados nessa tabela. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 25 para os fatores com valores codificados, e em termos de fatores com valores reais, as Equação 26 e 27 para a composição PET100 e PET80PU20, respectivamente.

Tabela 18 - Dados obtidos por meio das curvas TG para as amostras PET100 e PET80PU20 e para os respectivos materiais submetidos às condições dos ensaios Exp1 a Exp8.

Amostra	Perda de massa (%)	T <sub>on</sub> (°C)	T <sub>end</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
PET100	100,0	376	502	455
PET100Exp1	98,5	375	499	448
PET100Exp2	99,5	379	494	458
PET100Exp3	98,0	383	509	457
PET100Exp4	96,2	377	504	455
PET100Exp5	95,6	387	504	457
PET100Exp6	95,9	387	507	457
PET100Exp7	86,3	389	504	455
PET100Exp8	91,0	389	509	456
PET80PU20	87,6	313	475	446
PET80PU20Exp1	98,3	312	497	450
PET80PU20Exp2	93,9	320	497	451
PET80PU20Exp3	97,9	317	498	447
PET80PU20Exp4	96,7	314	503	449
PET80PU20Exp5	93,7	314	508	451
PET80PU20Exp6	97,9	320	504	447
PET80PU20Exp7	93,9	321	497	451
PET80PU20Exp8	91,1	312	502	451

Perda de massa

Equação 25

$$= +95,28 - 1,39B - 2,1C + 0,15D + 0,80AC \\ - 0,53AD - 1,21BC + 0,86BD + 0,83CD$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição;

$AC$  = interação entre tempo e temperatura;

$AD$  = interação entre tempo e composição;

$BC$  = interação entre concentração e temperatura;

$BD$  = interação entre concentração e composição;

$CD$  = interação entre temperatura e composição.

Para PET100:

Perda de massa

Equação 26

$$= +95,12 + 0,52 * \text{tempo} - 2,25 * \text{concentração} \\ - 2,92 * \text{temperatura} + 0,80 * \text{tempo} * \text{temperatura} \\ - 1,21 * \text{concentração} * \text{temperatura}$$

Para PET80PU20:

Perda de massa

Equação 27

$$= +95,42 - 0,52 * \text{tempo} - 0,52 * \text{concentração} \\ - 1,27 * \text{temperatura} + 0,80 * \text{tempo} * \text{temperatura} \\ - 1,21 * \text{concentração} * \text{temperatura}$$

O coeficiente de determinação ( $R^2=0,8817$ ) foi obtido pela divisão da soma da média quadrática do modelo (162,69) pela soma da média quadrática da correlação total (184,51). A análise de variância também foi utilizada para estimar o significado dos efeitos principais e de interação dos efeitos com a resposta. Os valores de média quadrática da Tabela 19 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, fatores e interação entre os fatores) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 4,97, implica que o modelo é significativo, com  $p =$



0,0321, e nesse caso, os termos B (concentração do desinfetante), C (temperatura), e BC (interação entre concentração e temperatura) são significantes.

Tabela 19 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta percentagem de perda de massa para as amostras PET100 e PET80PU20.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão <i>F</i>	Valor <i>P</i>	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	162,69	9	18,08	4,97	0,0321	
A-Tempo	0	1	0	0	1	0
B-Concentração	30,80	1	30,80	8,47	0,027	16,69
C-Temperatura	70,56	1	70,56	19,40	0,0045	38,24
D-Composição	0,36	1	0,36	0,099	0,7637	0,20
AC	10,24	1	10,24	2,82	0,1444	5,55
AD	4,41	1	4,41	1,21	0,3130	2,39
BC	23,52	1	23,52	6,47	0,0439	12,75
BD	11,90	1	11,90	3,27	0,1204	6,45
CD	10,89	1	10,89	2,99	0,1343	5,90
Residual	21,82	6	3,64			
Total correl.	184,52	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a temperatura dos ensaios teve o maior efeito (38,24%) na percentagem de perda de massa, seguida pela concentração de desinfetante (16,69%) e interação entre temperatura e concentração (12,75%). Além disso, observa-se na superfície de resposta, apresentada na Figura 44, a influência do tempo e da temperatura nos ensaios de degradação no sistema, sendo observado que os maiores valores de perda de massa são obtidos para as amostras ensaiadas a 28 °C e com 72 horas de exposição ao agente desinfetante nas condições que simulam a uma piscina em real uso.

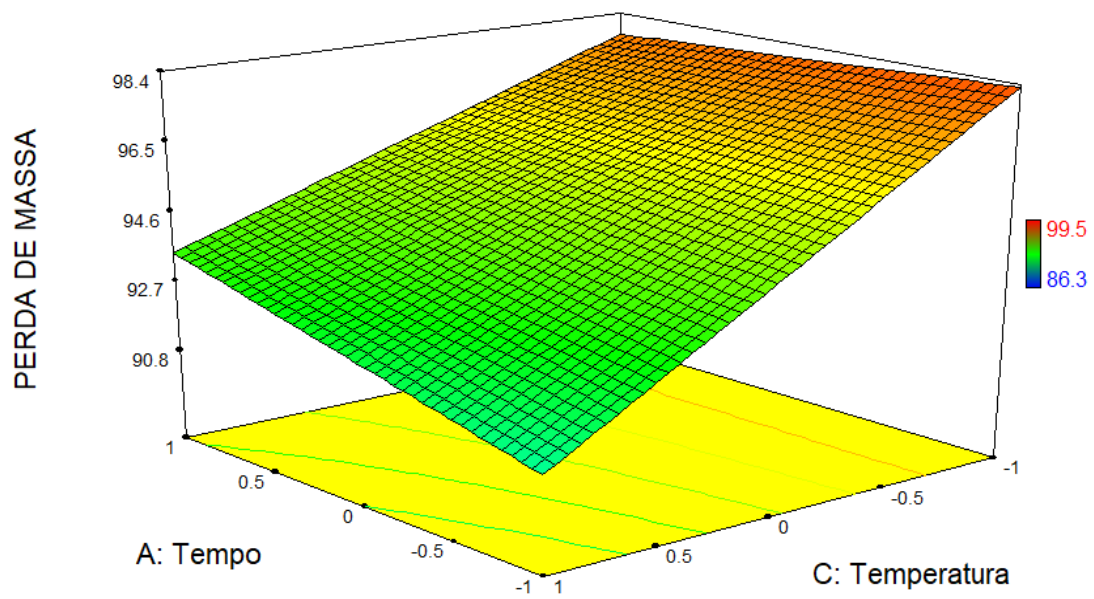



Figura 44 - Superfície de resposta as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta perda de massa, para as amostras PET100 e PET80PU20.

A Figura 45 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta perda de massa, para validar o modelo apresentado nas equações 25, 26 e 27, mostrando um bom ajuste do modelo.

**PERDA DE MASSA**

Color points by value of  
PERDA DE MASSA:  
86,3  99,5

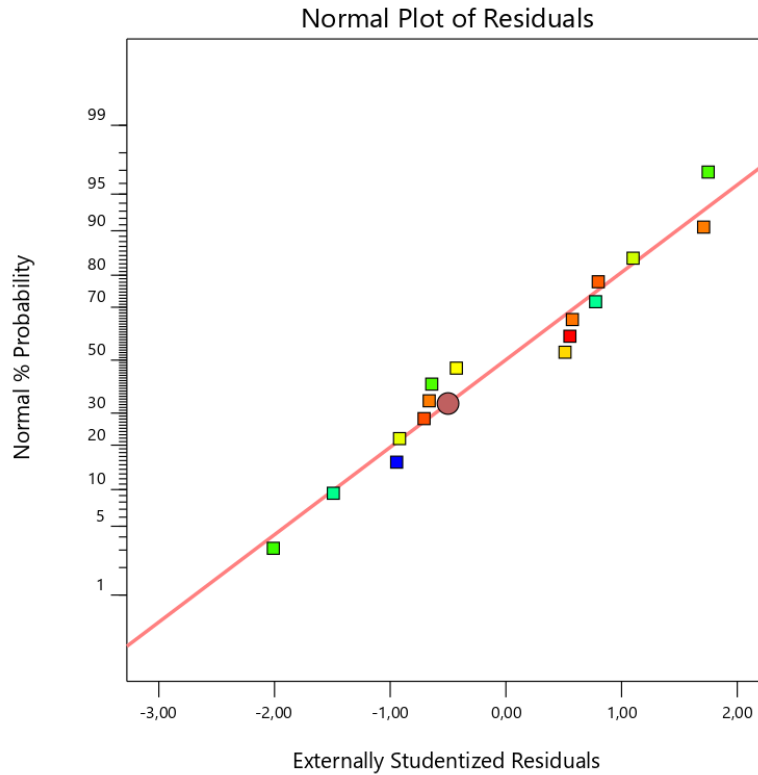


Figura 45 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta perda de massa, para as amostras PET100 e PET80PU20.

Em relação à temperatura de início da etapa principal de degradação térmica ( $T_{on}$ ), foi realizada a análise de variância, cujos dados são apresentados na Tabela 20. Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 28 para os fatores com valores codificados, e em fatores com valores reais, as Equação 29 e 30 para PET100 e PET80PU20, respetivamente.

$$T_{on} = +349,75 + 0,50B + 2,62C - 33,50D \quad \text{Equação 28}$$

Sendo:

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição.

Para PET100:

$$T_{on} = +383,25 + 0,50 * \text{concentração} + 2,62 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 29}$$

Para PET80PU20:

$$T_{on} = +316,25 + 0,50 * \text{concentração} + 2,62 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 30}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2=0,9889$ ) foi obtido pela divisão da soma da média quadrática do modelo (18.070,25) pela soma da média quadrática da correlação total (18.273,00). O valor de  $R^2$  indica ser um bom modelo para os dados experimentais. A análise de variância também foi utilizada para estimar o significado dos efeitos principais e de interação dos efeitos com essa resposta. Os valores de média quadrática da Tabela 20 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, fatores e interação entre os fatores) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 245,10, implica que o modelo é significativo, com  $p < 0,0001$ , e nesse caso, os termos C (temperatura) e D (composição) são estatisticamente significantes.

Tabela 20 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta variação da temperatura  $T_{on}$  para as amostras PET100 e PET80PU20.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	18.070,25	4	4517,56	245,1	<0,0001	
A-Tempo	0	1	0	0	1	0
B-Concentração	4,00	1	4,00	0,22	0,6504	0,022
C-Temperatura	110,25	1	110,25	5,98	0,0325	0,60
D-Composição	17.956,00	1	17956,00	974,18	<0,0001	98,27
Residual	202,75	11	18,43			
Total correl.	18.273,00	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a composição das amostras teve o maior efeito (98,27%) na  $T_{on}$ , seguida pela temperatura (0,60 %). Além disso, observa-se na superfície de resposta, apresentada na Figura 46, a influência da concentração de desinfetante e tempo de exposição da amostra a este para a resposta ( $T_{on}$ ), onde se observa que esta apresenta maiores valores para o nível mais alto de concentração do agente desinfetante.

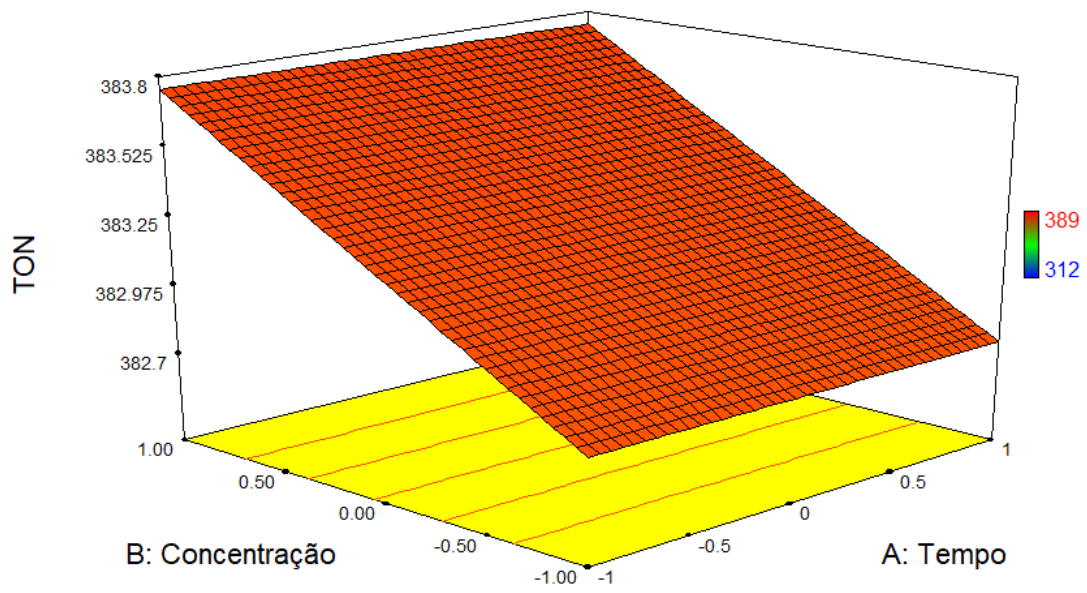


Figura 46 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta  $T_{on}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20.

A Figura 47 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta  $T_{on}$ , para validar o modelo apresentado nas equações 28, 29 e 30, mostrando um bom ajuste do modelo.

TON

Color points by value of

TON:

312 389

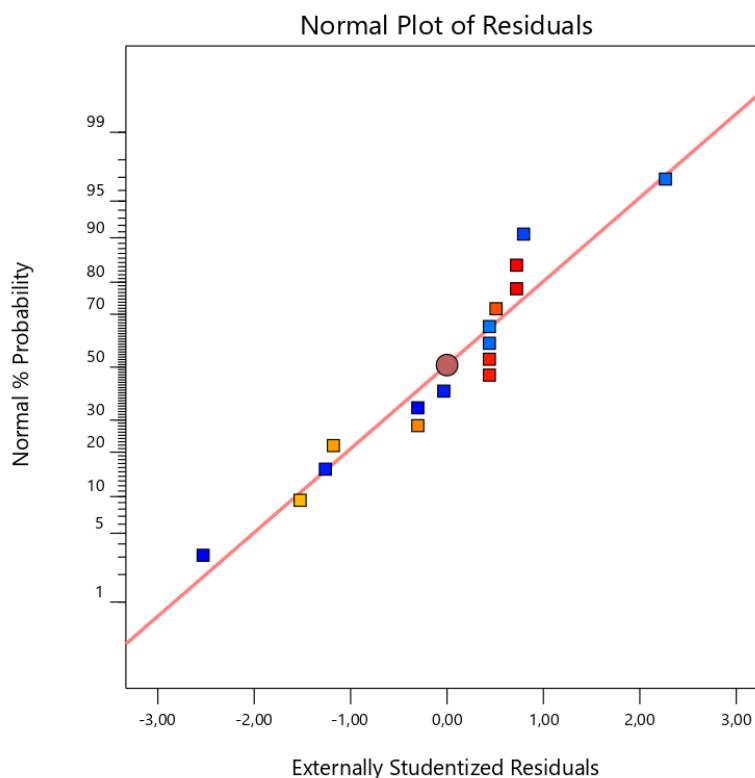


Figura 47 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta  $T_{on}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20.

Em relação à temperatura do final da reação principal de degradação térmica ( $T_{end}$ ), os dados da ANOVA obtida a partir do planeamento fatorial é apresentada na Tabela 21. Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 2831 para os fatores com valores codificados, e em fatores com valores reais, as Equação 2932 e 33 para PET100 e PET80PU20, respetivamente.

$$\begin{aligned} T_{end} = 502,25 + 0,25A + 1,00B + 2,12C - 1,50D + 1,00AB & \quad \text{Equação 31} \\ + 0,88AC + 0,50AD - 2,37BC - 1,75BD - 0,12CD & \\ + 0,75ABC - 1,38ACD & \end{aligned}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

*C* = Temperatura;

*D* = Composição;

AB = Interação entre tempo e concentração;

AC = Interação entre tempo e temperatura;

AD = Interação entre tempo e composição;

BC = Interação entre concentração e temperatura;

BD = Interação entre concentração e composição;

CD = Interação entre temperatura e composição;

ABC = Interação entre tempo, concentração e temperatura;

ACD = Interação ente tempo, temperatura e composição.

Para a composição PET100:

$$\begin{aligned} T_{end} = & +503,75 - 0,25 * \text{tempo} + 2,75 * \text{concentração} + 2,25 && \text{Equação 32} \\ & * \text{temperatura} + 0,25 * \text{tempo} * \text{concentração} + 2,25 \\ & * \text{tempo} * \text{temperatura} - 2,375 * \text{concentração} \\ & * \text{temperatura} \end{aligned}$$

Para a composição PET80PU20:

$$\begin{aligned} T_{end} = & +500,75 + 0,75 * \text{tempo} - 0,75 * \text{concentração} + 2,00 && \text{Equação 33} \\ & * \text{temperatura} + 1,75 * \text{tempo} * \text{concentração} - 0,50 \\ & * \text{tempo} * \text{temperatura} - 2,37 * \text{concentração} \\ & * \text{temperatura} \end{aligned}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2=0,9919$ ) foi obtido pela divisão da soma da média quadrática do modelo (336,25) pela soma da média quadrática da correlação total (339,00). O valor de  $R^2$  indica ser um bom modelo para os dados experimentais. A análise de variância também foi utilizada para estimar a significância estatística dos efeitos principais e de interação dos fatores com a resposta. Os valores de média quadrática da Tabela 21 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  ( $F$ -test) para cada parâmetro (modelo, fatores e interação entre fatores) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 30,57, implica que o modelo é significativo, com  $p = 0,0084$ , e nesse caso, os termos B (concentração do desinfetante), C (temperatura), D (composição), AB (interação entre tempo e concentração), AC (interação entre tempo e temperatura), BC (interação entre

concentração e temperatura), BD (interação entre concentração e composição) e ACD (interação entre tempo, temperatura e composição) são significantes.

Tabela 21 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta  $T_{end}$  para as amostras PET100 e PET80PU20

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	336,25	12	28,02	30,57	0,0084	
A-Tempo	1,00	1	1,00	1,09	0,3730	0,29
B-Concentração	16,00	1	16,00	17,45	0,0250	4,72
C-Temperatura	72,25	1	72,25	78,82	0,0030	21,31
D-Composição	36,00	1	36,00	39,27	0,0082	10,62
AB	16,00	1	16,00	17,45	0,0250	4,72
AC	12,25	1	12,25	13,36	0,0354	3,61
AD	4,00	1	4,00	4,36	0,1279	1,18
BC	90,25	1	90,25	98,45	0,0022	26,62
BD	49,00	1	49,00	53,45	0,0053	14,45
CD	0,25	1	0,25	0,27	0,6376	0,074
ABD	9,00	1	9,00	9,82	0,0519	2,65
ACD	30,25	1	30,25	33,00	0,0105	8,92
Residual	2,75	3	0,92			
Total correl.	339,00	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a interação entre concentração de agente desinfetante e temperatura teve o maior efeito (26,62%) na  $T_{end}$ , seguida pela temperatura (21,31%), interação entre concentração e composição (14,45%), composição (10,62%), interação entre tempo, temperatura e composição (8,92%), concentração (4,72%), interação entre tempo e concentração (4,72%) e interação entre tempo e temperatura (3,61%). Além disso, observa-se na superfície de resposta, apresentada na Figura 48, a influência da concentração de desinfetante nos ensaios de degradação no sistema, onde é possível notar que as amostras submetidas aos ensaios na maior concentração de desinfetante apresentam o final da sua reação principal de degradação térmica em temperaturas mais altas.



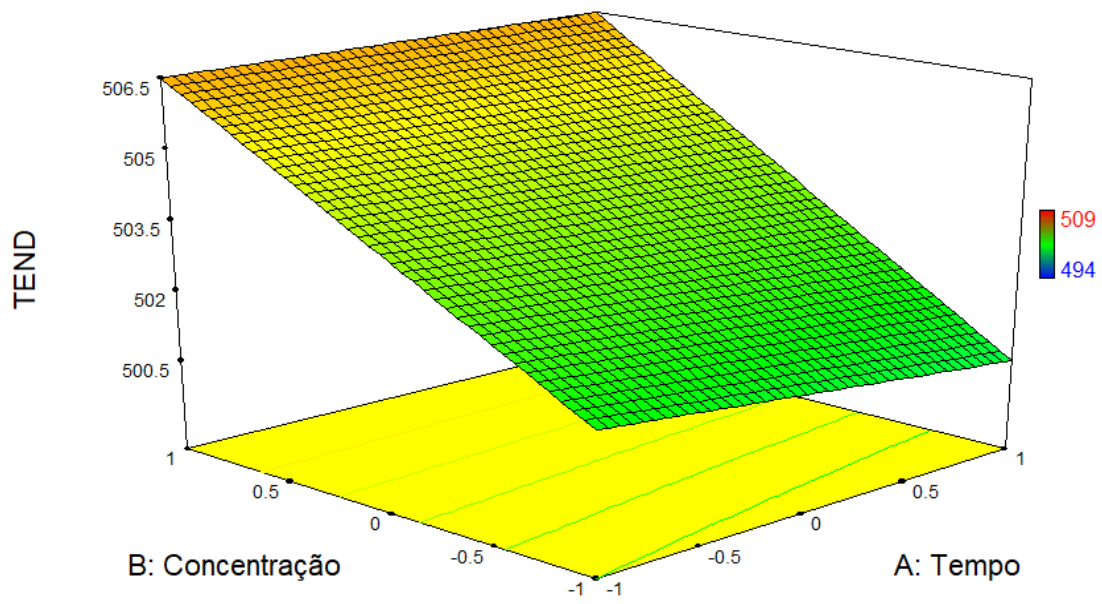


Figura 48 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta  $T_{end}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20.

A Figura 49 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta  $T_{end}$ , para validar o modelo apresentado nas equações 31, 32 e 33, mostrando um bom ajuste do modelo.

**TEND**

Color points by value of

TEND:

494  509

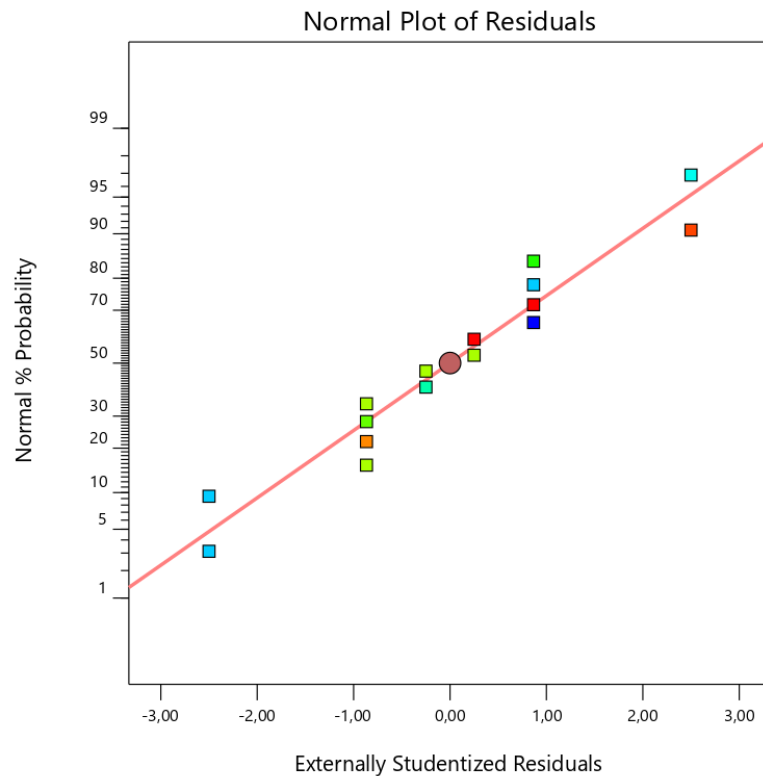


Figura 49 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta  $T_{end}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20

A ANOVA obtida por meio do tratamento dos dados recolhidos a partir desse planeamento fatorial considerando a resposta  $T_{max}$  é apresentada na Tabela 22. Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 34 para os fatores codificados, e em termos de fatores reais, a Equação 35 para a composição PET100 e a Equação 36 para PET80PU20.

$$T_{max} = 452,50 + 0,50A + 0,12B + 0,62C - 2,88D \quad \text{Equação 34}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição.

Para PET100:

$$T_{max} = 455,37 + 0,50 * \text{tempo} + 0,12 * \text{concentração} + 0,62 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 35}$$

Para PET80PU20:

$$T_{max} = 449,62 + 0,50 * \text{tempo} + 0,12 * \text{concentração} + 0,62 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 36}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2=0,6373$ ) foi obtido pela divisão da soma dos quadrados do modelo (142,75) pela soma dos quadrados da correlação total (224,00). A análise de variância (ANOVA) também foi utilizada para estimar o significado dos efeitos principais e de interação dos efeitos com a resposta  $T_{max}$ . Os valores de média quadrática da Tabela 822 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, efeitos e interações) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 4,83, implica que o modelo é significativo, com  $p = 0,0170$ , e nesse caso, o termo D (do fator composição) é o único significativo.

Tabela 22 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta  $T_{max}$  para as amostras PET100 e PET80PU20.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	142,75	4	35,69	4,83	0,0170	
A-Tempo	4,00	1	4,00	0,54	0,4772	1,79
B-Concentração	0,25	1	0,25	0,034	0,8574	0,11
C-Temperatura	6,25	1	6,25	0,85	0,3774	2,79
D-Composição	132,25	1	132,25	17,90	0,0014	59,04
Residual	81,25	11	7,39			
Total correl.	224,00	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a composição foi o fator que teve o maior efeito na  $T_{max}$  (59,04%). Além disso, observa-se na superfície de resposta, apresentada na Figura 50, a influência da concentração do desinfetante e do tempo que as amostras ficam submetidas a este,

para  $T_{max}$ , onde se vê, apesar de pequena variação da resposta em relação a tais fatores, o maior valor de  $T_{max}$  para a concentração de 20 ppm e tempo de 168 h.

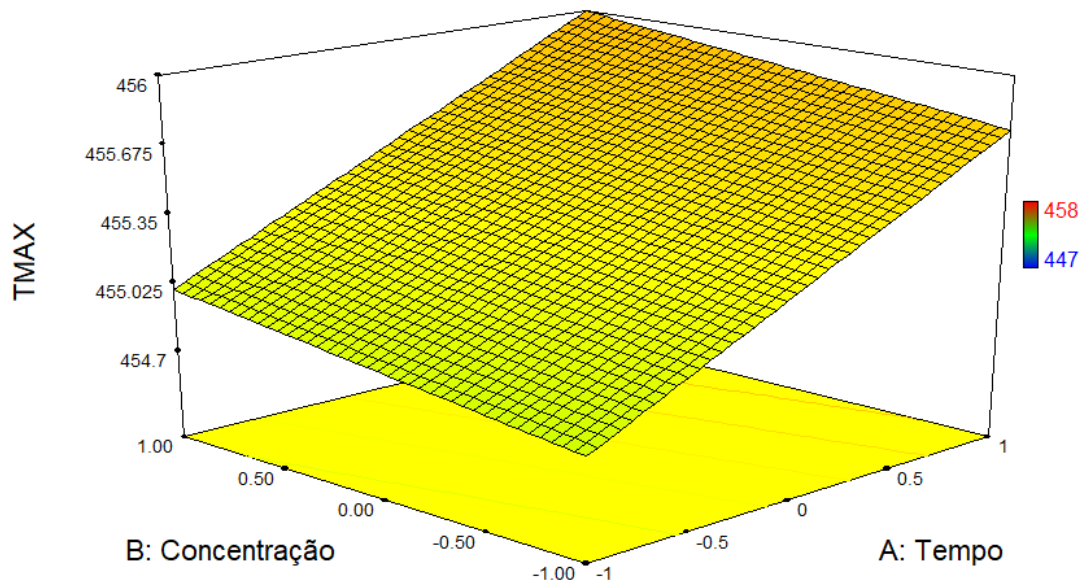


Figura 50 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta  $T_{max}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20.

A Figura 51 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta  $T_{max}$ , para validar o modelo apresentado nas equações 34, 35 e 36, mostrando um bom ajuste do modelo.

### TMAX

Color points by value of

TMAX:

447  458

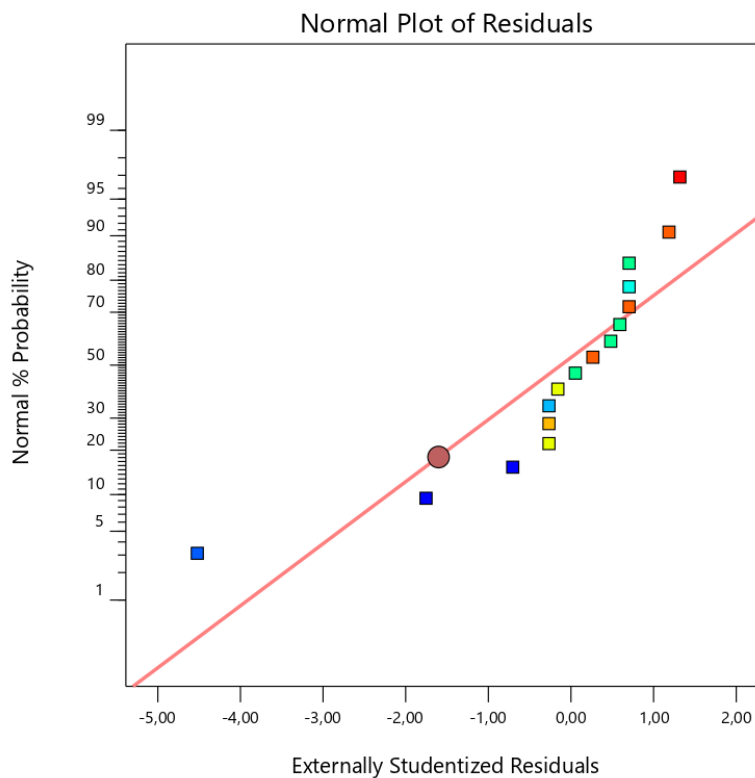


Figura 51 – Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta  $T_{\max}$ , para as amostras PET100 e PET80PU20

As análises de FTIR foram realizadas para as malhas não tratadas (PET100 e PET80PU20) (respetivamente Figura 52 e Figura 54) e após os tratamentos (PET100Exp1 a PET100Exp8 e PET80PU20Exp1 a PET80PU20Exp8), com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes nas malhas com diferentes condições de tempo, temperatura e concentração de desinfetantes.

Pode-se observar que a região à direita dos espectros ( $1500\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$ ) geralmente contém uma série de absorções, chamadas de “fingerprint” (impressão digital) do material. As demais bandas observadas nos espectros e as suas atribuições são sintetizadas na Tabela 23.

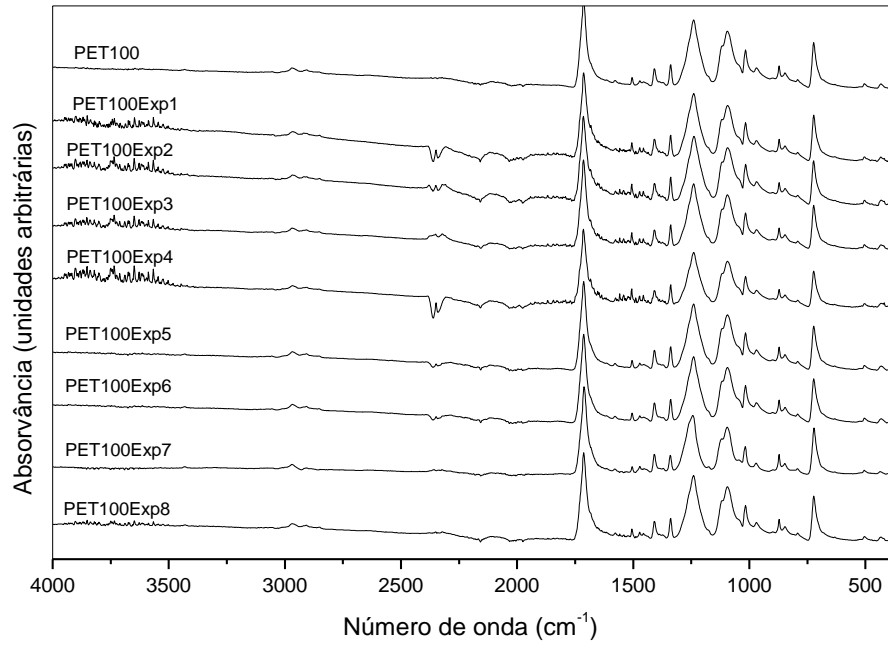


Figura 52 - Espectros de FTIR-ATR das amostras PET100 e submetidas aos experimentos de degradação.

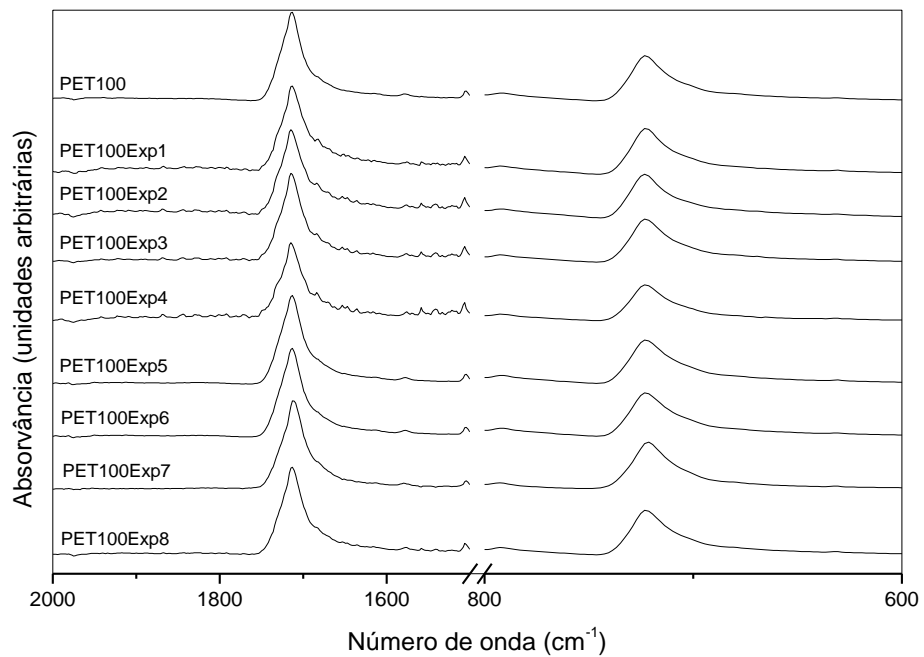


Figura 53 - Ampliação dos espectros de FTIR-ATR das amostras PET100 e submetidas aos experimentos de degradação para melhor visualização das alterações de intensidade das bandas em 1715 e 720 cm<sup>-1</sup>.

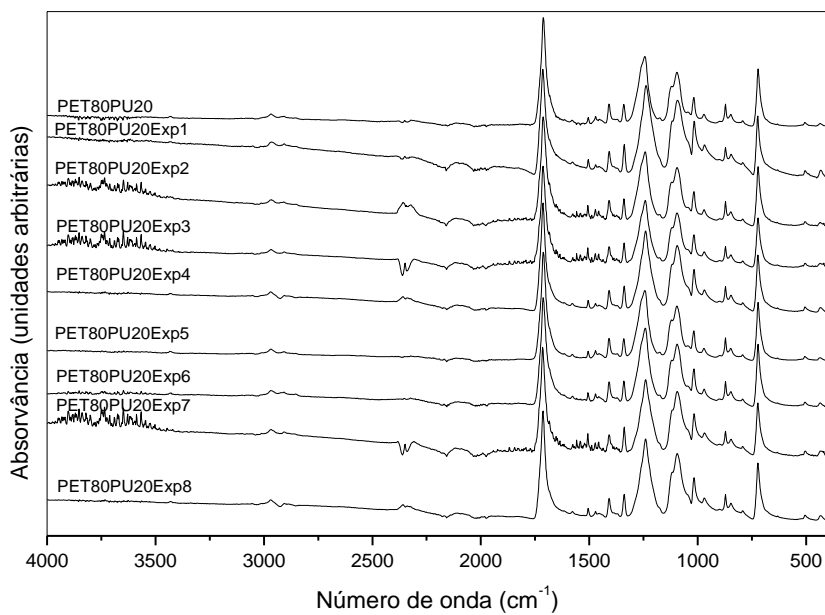


Figura 54 - Espectros de FTIR-ATR das amostras PET80PU20 e submetidas aos experimentos de degradação.

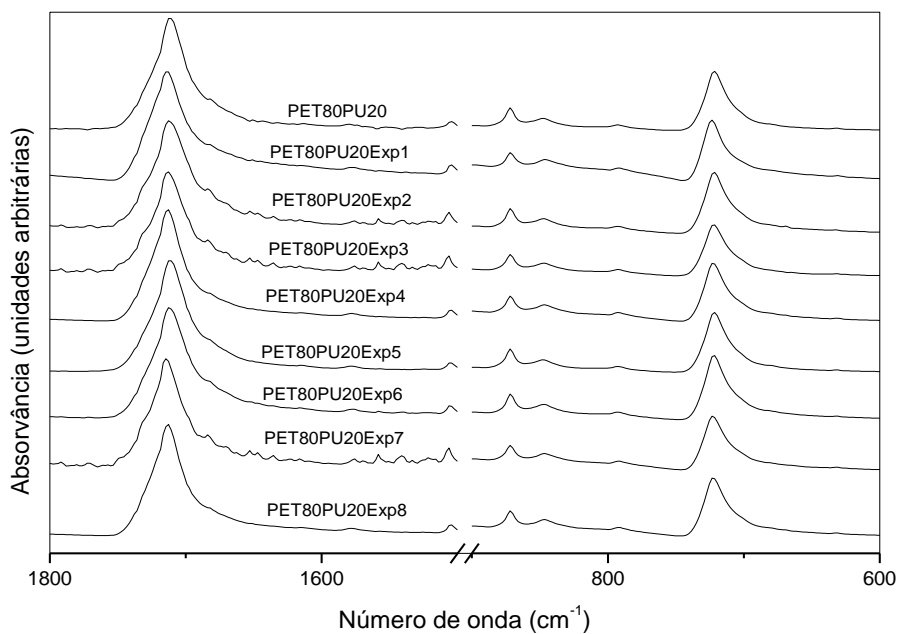


Figura 55 - Ampliação dos espectros de FTIR-ATR das amostras PET80PU20 e submetidas aos experimentos de degradação para melhor visualização das alterações de intensidade das bandas em 1715 e 720  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 23 - Atribuição das bandas do espectro FTIR do PET (Pereira et al., 2017, Houck, 2009).

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda relativa a:
1715	vibração de alongação do grupo C=O do éster
1577 e 1504	vibrações do esqueleto aromático com estiramento C=C
1453, 1410 e 1342	estiramento de C-OH e torção dos segmentos etileno glicol e vibração de deformação no plano da ligação C-H do anel benzênico
1240 e 1124	Vibração de alongação da ligação C-O do grupo tereftalato
1096 e 1050	grupo metileno e vibração de C-O de éster
972, 872 e 848	anéis aromáticos
712	interações de grupos polares éster e anéis benzênicos

Comparando-se os espectros da amostra PET100 não exposta aos Exp1 a Exp8 e os das amostras submetidas a estes ensaios, pode-se observar que os mesmos sinais são encontrados em ambas as amostras, que se apresentam, à luz dos espectros de FTIR, bastante similares. Porém, para as amostras PET100 e a respetiva submetida aos ensaios de degradação, ocorre uma ligeira alteração nas intensidades das bandas em  $1715 \text{ cm}^{-1}$  e em  $720 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento do grupo C=O) (regiões destacadas na Figura 53 para o PET100), onde ocorre uma tendência para a diminuição da banda em  $1715 \text{ cm}^{-1}$  e aumento da banda em  $720 \text{ cm}^{-1}$ , indicando que as reações de degradação possivelmente levam a alterações nos grupos éster e carbonilo.

De facto, conforme já mencionado anteriormente, na hidrólise do PET, ocorre cisão de cadeias por meio de uma reação de transferência de hidrogénio levando a grupos de ésteres vinílicos e grupos terminais ácidos. Assim, é explicado o aumento da intensidade da banda em  $720 \text{ cm}^{-1}$  (éster) para as amostras degradadas. É possível que a cisão da cadeia principal hidrolítica em vários locais da cadeia do polímero tenha produzido moléculas menores, que permitem uma maior facilidade de contacto da solução com a matriz do polímero, portanto, a redução da carbonila ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) também pode resultar em hidrólise, e podendo também ser atribuída à vibração de alongamento (C=O) do grupo éster, de acordo com a literatura (Du et al., 2014, Rowe et al., 2016).

Entretanto, para as amostras PET80PU20, não é clara nenhuma tendência de alteração nas intensidades, assim como no número de onda das bandas em  $1715 \text{ cm}^{-1}$  e  $720 \text{ cm}^{-1}$ . Estes dados corroboram o que foi observado nas análises térmicas, onde também não se observam claras



alterações no comportamento do material após os ensaios de degradação, o que pode levar ao entendimento de que a presença do PU na malha ocasiona uma maior resistência à degradação devido à ação da humidade, temperatura e agente desinfetante.

Com o intuito de se avaliar de forma clara as possíveis quebras das cadeias (hidrólise) sugeridas por meio dos resultados obtidos anteriormente, a massa molar numérica média ( $\overline{M}_n$ ) das cadeias poliméricas de PET constituintes das amostras PET100 e PET100Exp4 foi analisada por meio da concentração de grupos químicos terminais (carboxilo), sendo os resultados apresentados na Tabela 24. A degradação hidrolítica de poliésteres envolve a cisão química de uma ligação éster da cadeia principal ocasionada pela água. Cada cisão da cadeia consome uma molécula de água e gera grupos finais carboxilo e hidroxilo. Assim, as reações de degradação podem ser acompanhadas pela determinação do aumento do número de carboxilos finais por métodos rotineiros de análise (Pirzadeh et al., 2007).

Tabela 24 - Massas molares numéricas médias das amostras de PET obtidas por meio da análise química de grupos terminais carboxilo.

Amostra	Concentração de COOH (mol de COOH por grama de amostra)	$\overline{M}_n$ (g/mol)
PET100	$3,7707 \cdot 10^5$	26520
PET100Exp4	$5,29347 \cdot 10^5$	18891

Pode-se notar a diminuição da  $\overline{M}_n$  para a amostra de PET submetida ao processo de degradação proposto no planeamento fatorial (PET100Exp4), o que corrobora os resultados apresentados anteriormente (TG, DSC, FTIR), indicando os prováveis efeitos do agente desinfetante, do tempo de exposição à humidade e da temperatura na cisão das cadeias poliméricas, ocasionando diminuição do valor de  $\overline{M}_n$ . Estimativas termodinâmicas indicam que, entre as ligações químicas intramoleculares presentes na cadeia do PET, as que necessitam de menor energia para se romper são as ligações C-O, mais especificamente a ligação CH<sub>2</sub>-O (84 kcal/mol), menor que a ligação O=C-O (88 kcal/mol). Isto dá o indicativo de que, durante o ciclo de uso do PET, a tendência é que aumente o número de grupos terminais carboxilos, uma vez que ocorrem degradações comuns (hidrólise, térmica, oxidativa, etc.) que geram preferencialmente este tipo de grupamento terminal (Mancini et al., 1998b).

Em estudo de Pirzadeh *et al.* (2007), fios de PET submetidos a umidade por 7 dias tiveram o seu valor de  $\overline{M}_n$  diminuído de, aproximadamente, 32.000 g/mol para 20.000 g/mol. Ainda segundo estes autores, o nível de degradação hidrolítica é maior quanto mais alta é a temperatura da água a que se submete a amostra. Tais resultados são bastante semelhantes aos observados no presente estudo.

#### **4.5 Avaliação das propriedades mecânicas das amostras PET100 e PET80PU20**

O mesmo comportamento em relação à resistência mecânica dos materiais à ação dos fatores estudados pode ser observado nas análises de tensão-deformação. São apresentados os gráficos no sentido das fileiras (Figura 56 para PET100 e PET100Exp8 e Figura 58 para PET80PU20 e PET80PU20Exp8) e das colunas (Figura 57 para PET100 e PET100Exp8 e Figura 59 para PET80PU20 e PET80PU20Exp8), assim como nos valores dos módulos de Young, apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Módulos de Young obtidos na direção das fileiras e das colunas para as amostras PET100, PET80PU20 e amostras submetidas aos ensaios de degradação.

Amostra	Valor médio do Módulo de Young (MPa) Fileira	Desvio Padrão do Módulo de Young (Fileira)	Valor médio Módulo de Young (MPa) Coluna	Desvio Padrão do Módulo de Young (Coluna)
PET100	4,47	0,92	67,20	10,18
PET100Exp1	4,98	1,01	75,53	15,29
PET100Exp2	4,70	1,52	64,42	7,84
PET100Exp3	3,58	0,75	77,12	3,60
PET100Exp4	4,60	0,31	75,52	7,81
PET100Exp5	4,70	1,27	69,89	8,40
PET100Exp6	4,38	1,11	77,42	5,78
PET100Exp7	4,72	0,22	71,63	7,61
PET100Exp8	4,25	0,68	64,14	1,35
PET80PU20	2,64	0,20	4,30	0,35
PET80PU20Exp1	2,71	0,65	5,12	0,90
PET80PU20Exp2	2,70	0,39	4,03	0,48
PET80PU20Exp3	2,70	0,47	4,86	0,12
PET80PU20Exp4	2,42	0,28	4,35	0,58
PET80PU20Exp 5	2,70	0,86	4,60	0,29
PET80PU20Exp6	2,68	0,40	3,38	0,31
PET80PU20Exp7	2,67	0,46	4,74	0,26
PET80PU20Exp8	2,58	0,43	4,45	0,04

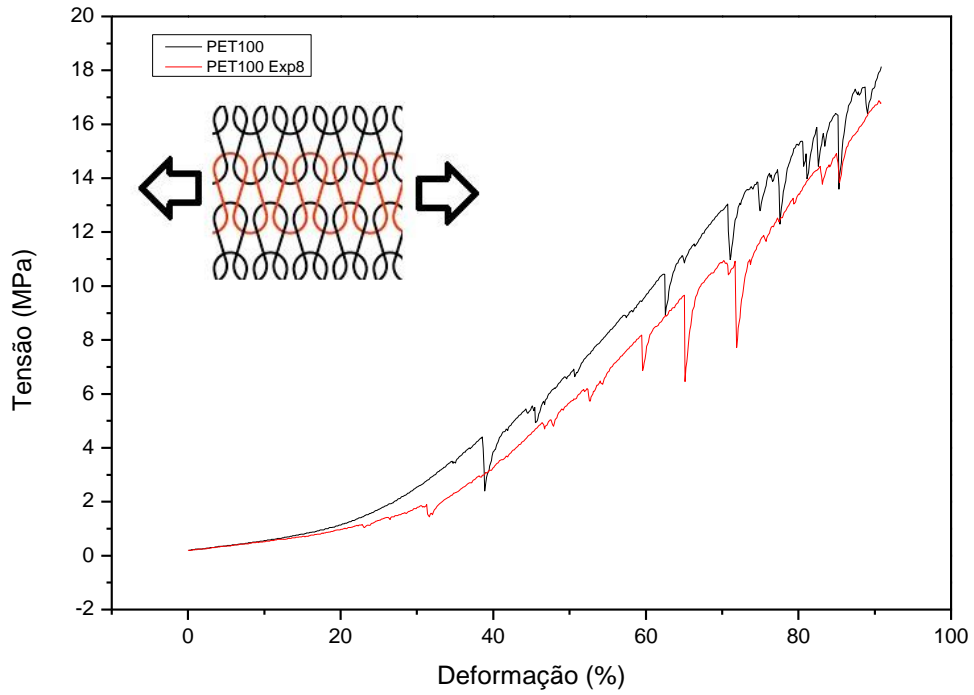


Figura 56 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PET100 e PET100Exp8 no sentido das fileiras.

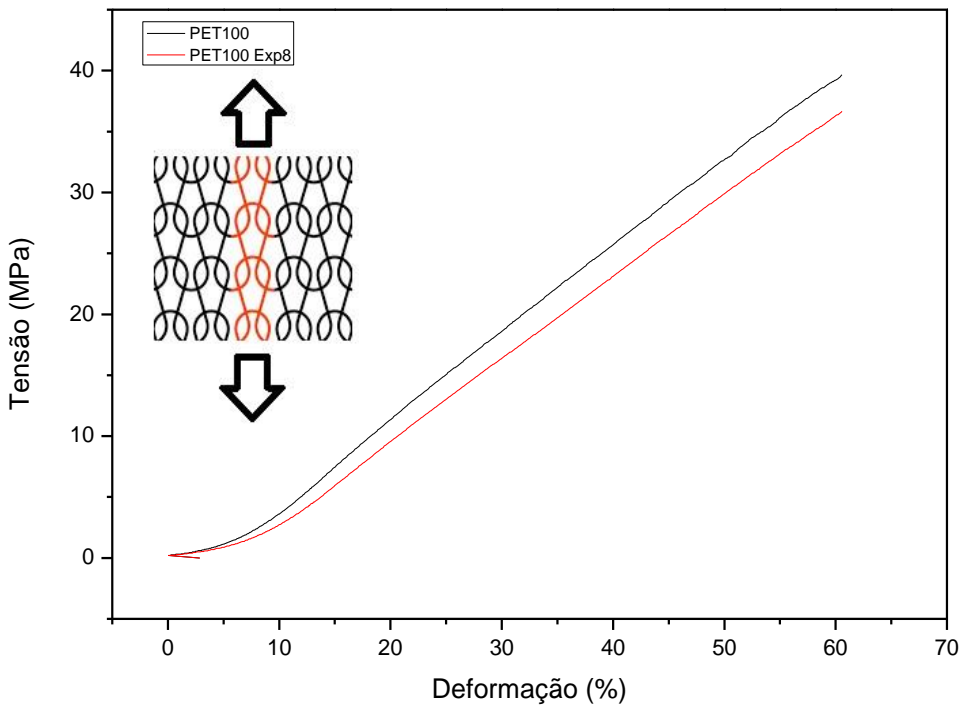


Figura 57 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PET100 e PET100Exp8 no sentido das colunas.

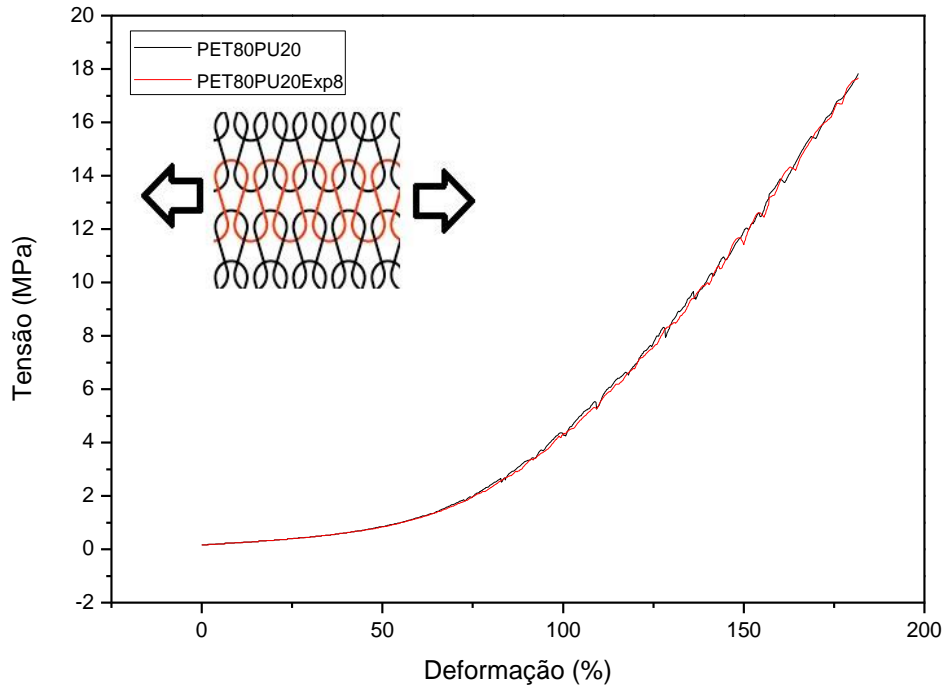


Figura 58 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PET80PU20 e PET80PU20Exp8 no sentido das fileiras.

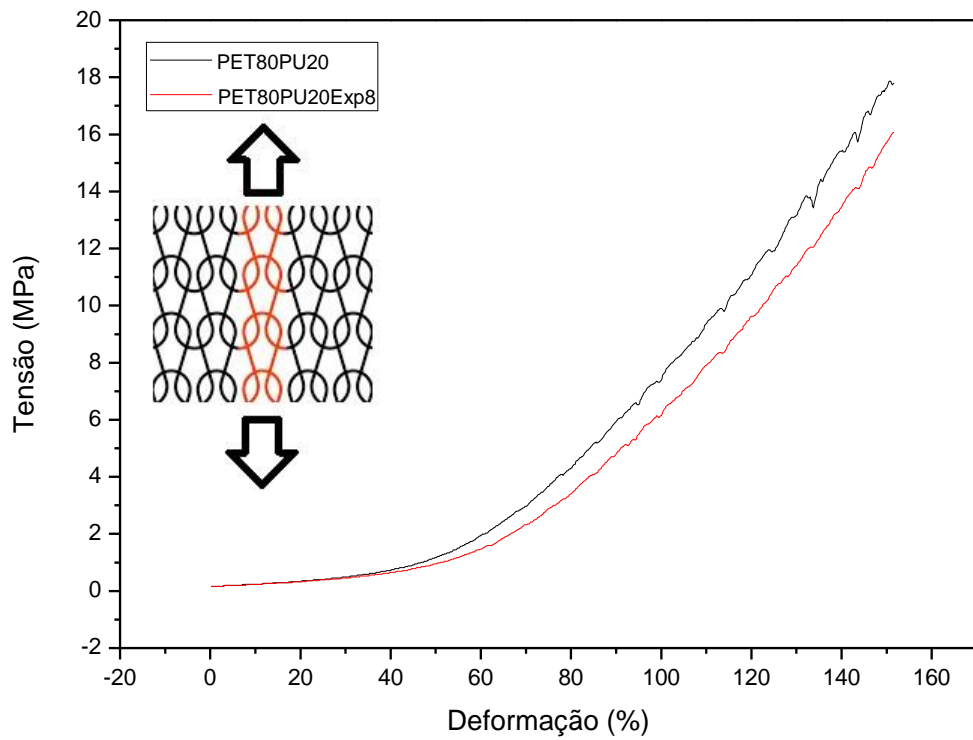


Figura 59 - Diagrama de tensão-deformação das amostras PET80PU20 e PET80PU20Exp8 no sentido das colunas.

Foi avaliada a influência do processo de degradação do material nas propriedades mecânicas, tendo como base o módulo de Young, que é uma grandeza proporcional à rigidez de um material quando este é submetido a uma tensão externa de tração. Foi observado que a degradação do material diminui a força necessária para ocasionar a deformação do material degradado, como mostrado na Tabela 25. Não se pode indicar, porém, quais dos fatores foram mais relevantes em relação à alteração do módulo de Young, visto que, possivelmente, a combinação entre os fatores de forma específica leva a modificações na resistência do material. Segundo Amorin et al. (2014), a temperatura leva à cisão das cadeias poliméricas. Assim, conseqüentemente, há mudanças nas propriedades mecânicas podendo até haver mudanças de coloração do tecido. Os valores dos módulos de Young dos materiais não degradados (PET100 e PET80PU20) no sentido das fileiras foram de 4,47 e 2,64 MPa, respectivamente, já no sentido das colunas foram de 67,2 e 4,3 MPa. Comparando-se a malha de PET puro com aquela contendo 20% de PU, pode-se observar que a presença do polímero elastómero é crucial na característica mecânica do material, principalmente quando o experimento é feito no sentido das colunas. Esta característica também foi observada por Sadek et al. (2012), que também observou a diminuição do módulo de Young em malhas constituídas de fibras elastoméricas.

Ao analisar-se as figuras da tensão *vs* deformação, verifica-se que as das fileiras apresentam-se com maior presença de ruídos, o que ocorre devido ao facto de a estrutura da malha no sentido das fileiras ser mais frágil, constatando-se a diminuição dos módulos de Young obtidos nos materiais em comparação com o mesmo valor no sentido das colunas. Além disso, como já mencionado nas malhas de poliamida acima estudadas, esse tipo de material apresenta características diferentes nos diferentes sentidos do material, observando valores diferenciados em relação as fileiras (90% e 170% de deformação), em relação as colunas (60% e 140%).

De forma geral, durante o curso de um ensaio de tração, a extensão de polímero pode ser atribuída à rotação não elástica e elástica do eixo da cadeia em direção ao eixo da fibra, bem como à extensão elástica das cadeias poliméricas. Por outro lado, a resistência a tração de um polímero depende da natureza da sobreposição entre as cadeias poliméricas. Isso ocorre porque a força das ligações de hidrogénio, de Van der Waals entre as cadeias poliméricas é relativamente mais fraca do que as ligações covalentes presentes nas cadeias poliméricas (Northolt and Baltussen, 2002). Quando ocorre a cisão das cadeias poliméricas, ou ainda alterações nas fases amorfas e cristalinas do polímero, devido a reações de degradação, como ocorre nos experimentos realizados

neste estudo, pode-se observar então as diferenças nos comportamentos do material não degradado comparativamente com o material submetido ao ensaio de degradação, conforme o apresentado da Figura 56 à Figura 59. Ademais, o comportamentos das malhas é alterado com o aumento da temperatura, fazendo assim com que a humidade resulte em quedas significativas nas propriedades de tração e flexão devido à degradação (Dhakal et al., 2007b).

A Tabela 26 apresenta a ANOVA obtida por meio dos dados recolhidos no planeamento fatorial considerando a resposta módulo de Young no sentido das fileiras (MY Fileira). Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 37 para os fatores com valores codificados, e em termos de fatores com valores reais, a Equação 38 para a composição PET100 e a Equação 39 para PET80PU20.

$$\text{MY Fileira} = +3,57 - 0,03A + 0,11B + 0,03C - 0,91D \quad \text{Equação 37}$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição.

Para PET100:

$$\text{MY Fileira} = +4,50 - 0,02 * \text{tempo} - 0,11 * \text{concentração} + 0,02 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 38}$$

Para PET80PU20:

$$\text{MY Fileira} = +2,66 - 0,02 * \text{tempo} - 0,11 * \text{concentração} + 0,02 * \text{temperatura} \quad \text{Equação 39}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2=0,9233$ ) foi obtido pela divisão da soma quadrática do modelo (13,61) pela soma quadrática da correlação total (14,74). O valor de  $R^2$  indica ser um bom modelo para os dados experimentais. A análise de variância também foi utilizada para estimar a significância estatística dos efeitos principais e de interação dos efeitos para a resposta estudada.

Os valores de média quadrática da Tabela 26 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, efeitos e interação entre os efeitos) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 33,11, implica que o modelo é significativo, com  $p < 0,0001$ , e nesse caso, apenas o termo D (composição das malhas) foi significativo para o modelo.

Tabela 26 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta MY Fileira para as amostras PET100 e PET80PU20.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	13,61	4	3,40	33,11	<0,0001	
A-Tempo	0,011	1	0,011	0,10	0,7551	0,071
B-Concentração	0,21	1	0,21	2,04	0,1813	1,42
C-Temperatura	0,011	1	0,011	0,10	0,7551	0,071
D-Composição	13,38	1	13,38	130,20	<0,0001	90,77
Residual	1,13	11	0,1			
Total correl.	14,74	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que apenas a composição das malhas (fator D) teve efeito estatisticamente significativo na variação do módulo de Young no sentido das fileiras, com 90,77% de contribuição. A Figura 60 apresenta a influência do tempo e concentração de desinfetante na resposta módulo de Young para as fileiras, onde se observa que o aumento do tempo de exposição das amostras ao desinfetante, assim como a maior concentração deste, ocasionam diminuição da variável resposta em questão, contudo, a variação de MY Fileira é muito pequena em relação a tais fatores.



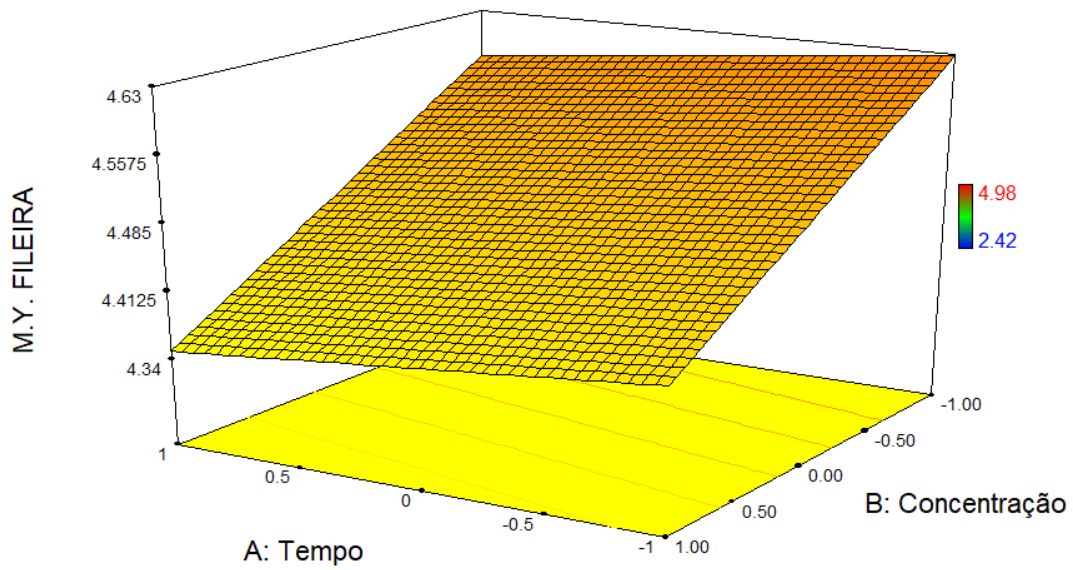


Figura 60 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta Modulo de Young (sentido das fileiras) para as amostras PET100 e PET80PU20.

A Figura 61 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta módulo de Young para as fileiras para validar o modelo apresentado nas equações 37, 38 e 39, mostrando um bom ajuste do modelo.

**Fileiras**

Color points by value of

Fileiras:

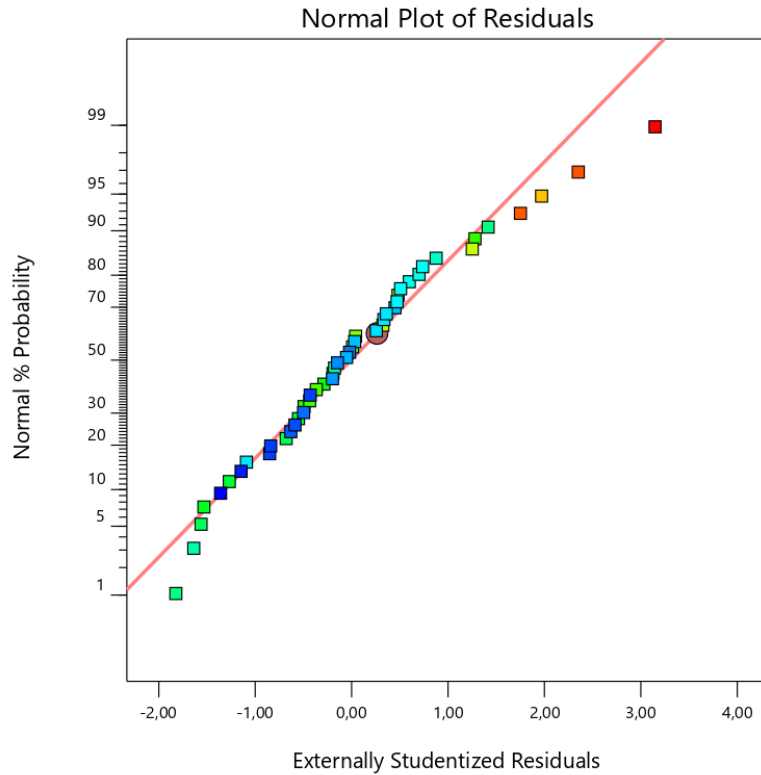
1,86  6,45

Figura 61 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das fileiras), para as amostras PET100 e PET80PU20.

Também foi avaliada a resposta módulo de Young no sentido das colunas (MY Coluna), com recurso à análise de variância, apresentada na Tabela 27. Os efeitos do tempo, concentração e temperatura dos ensaios e composição da amostra, assim como as suas interações em relação às respostas, também são apresentados. Foi também aplicado o modelo linear, obtendo-se a Equação 40 para os fatores codificados, e em termos de fatores reais, a Equação 41 para a composição PET100 e a Equação 42 para PET80PU20.

$$\text{MY Coluna} = +38,26 - 0,98A + 0,09B - 0,61C - 33,70D - 0,36AB \quad \text{Equação 40} \\ + 0,61AD - 0,05BD + 0,33ABD$$

Sendo:

$A$  = Tempo;

$B$  = Concentração;

$C$  = Temperatura;

$D$  = Composição;

$AB$  = interação entre tempo e concentração;

$AD$  = interação entre tempo e composição;

$BD$  = interação entre concentração e composição;

$ABD$  = interação entre tempo, concentração e composição.

Para PET100:

$$\text{MY Coluna} = +71,96 - 1,58 * \text{tempo} + 0,14 * \text{concentração} - 0,62 * \text{temperatura} - 0,69 * \text{tempo} * \text{concentração} \quad \text{Equação 41}$$

Para PET80PU20:

$$\text{MY Coluna} = +4,55 - 0,37 * \text{tempo} + 0,04 * \text{concentração} - 0,61 * \text{temperatura} - 0,03 * \text{tempo} * \text{concentração} \quad \text{Equação 42}$$

O coeficiente de correlação ( $R^2=0,9905$ ) foi obtido pela divisão da soma quadrática do modelo (18.206,27) pela soma quadrática da correlação total (18.380,73). O valor de  $R^2$  indica ser um bom modelo para os dados experimentais. A análise de variância também foi utilizada para estimar a significância estatística dos efeitos principais e de interação dos efeitos para a resposta estudada. Os valores de média quadrática da Tabela 27 foram utilizados para estimar os valores de  $F$  (F-test) para cada parâmetro (modelo, efeitos e interação entre os efeitos) com 95% de confiança. O valor obtido de  $F$ , de 91,31, implica que o modelo é significativo, com  $p < 0,0001$ , e nesse caso, apenas o termo  $D$  (composição) foi significativo para o modelo.

Tabela 27 - Análise da variância (ANOVA) para o planejamento fatorial ( $2^4$ ) para a resposta MY  
Coluna para as amostras PET100 e PET80PU20.

Fatores	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Razão $F$	Valor $P$	Contribuição dos fatores (%)
Modelo	18.206,27	8	2275,78	91,31	<0,0001	
A-Tempo	15,33	1	15,33	0,61	0,4586	0,083
B-Concentração	0,13	1	0,13	$5,346 \cdot 10^{-3}$	0,9438	$7,248 \cdot 10^{-4}$
C-Temperatura	6,03	1	6,03	0,24	0,6379	0,033
D-Composição	18.175,08	1	18175,08	729,27	<0,0001	98,88
AB	2,4	1	2,04	0,082	0,7828	0,011
AD	5,86	1	5,86	0,23	0,6427	0,032
BD	0,044	1	0,044	$1,76 \cdot 10^{-3}$	0,9676	$2,399 \cdot 10^{-4}$
ABD	1,76	1	1,76	0,070	0,7983	$9,551 \cdot 10^{-3}$
Residual	174,46	7	24,92			
Total correl.	18.380,73	15				

As análises dos dados apresentados sugerem que a composição das amostras, único fator significativo desse modelo, teve o maior efeito na variação do módulo de Young no sentido das colunas, com 98,88% de contribuição. A Figura 62 apresenta a influência do tempo e da composição (visto que composição não é um fator numérico) na resposta módulo de Young para as colunas, onde se pode notar uma tendência para o aumento da resposta para o menor tempo de exposição ao desinfetante na menor concentração avaliada.

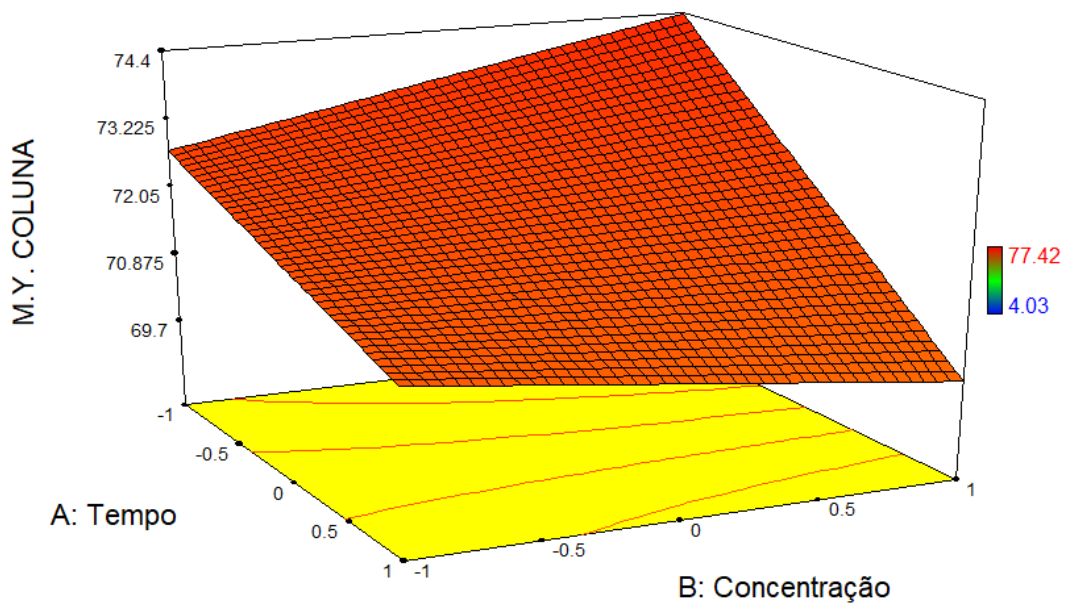


Figura 62 - Superfície de resposta para as entradas após a aplicação do modelo linear aos dados recolhidos para a resposta Modulo de Young (sentido das colunas) para as amostras PET100 e PET80PU20.

A Figura 63 apresenta o gráfico normal plot referente ao erros residuais na resposta módulo de Young para as fileiras para validar o modelo apresentado nas equações 40, 41 e 42, mostrando um bom ajuste do modelo.

#### Colunas

Color points by value of

Colunas:

3,09  90,35

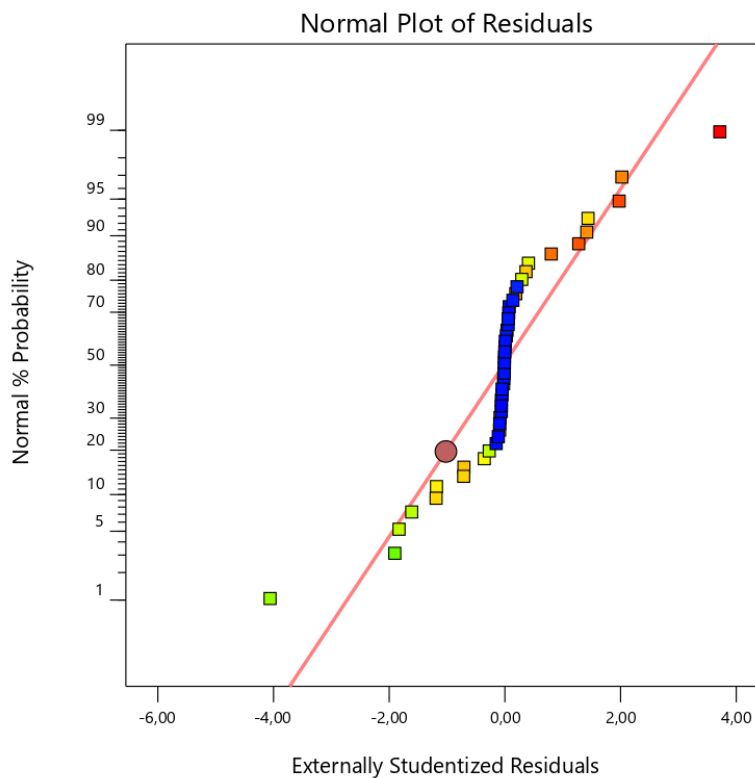
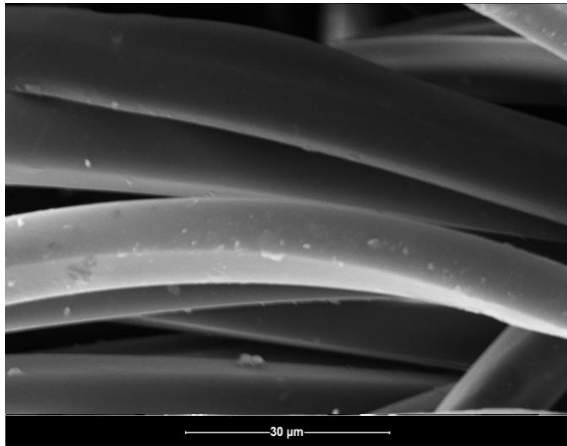


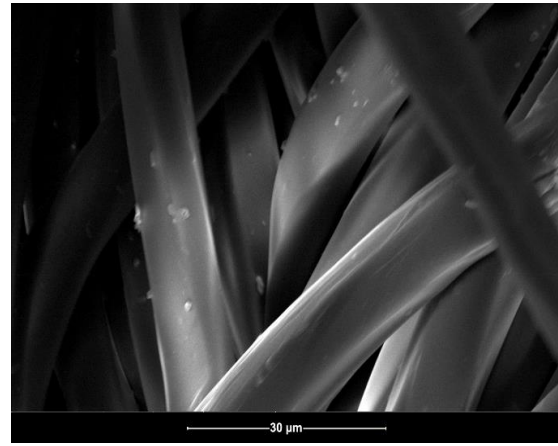
Figura 63 - Gráfico Normal Plot dos resíduos dos dados recolhidos para a resposta módulo de Young (sentido das colunas), para as amostras PET100 e PET80PU20.

#### 4.6 Avaliação das propriedades morfológicas das amostras PET100 e PET80PU20

As micrografias obtidas por MEV das amostras PET100 e PET100Exp7 (Figura 64) e PET80PU20 e PET80PU20Exp4 (Figura 65) são apresentadas a seguir. Importa ressaltar que as amostras degradadas (Exp1 a Exp8) apresentaram comportamentos bastante semelhantes, portanto, neste trabalho selecionou-se apenas uma amostra degradada para comparação com a não degradada.

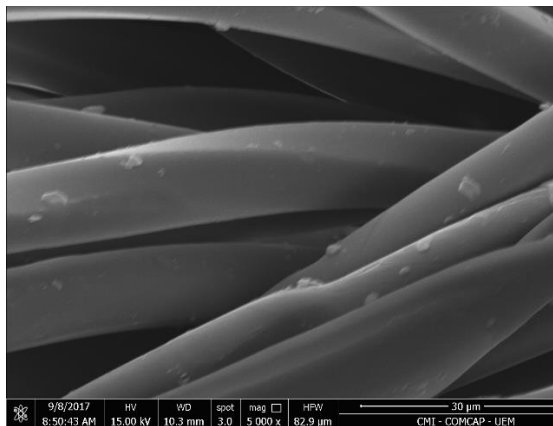


PET100

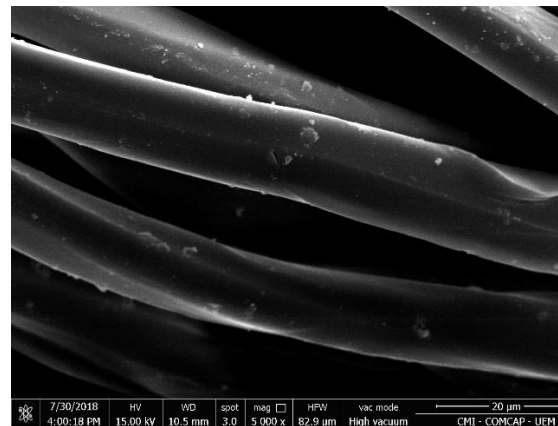


PET100Exp7

Figura 64 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PET100 e PET100Exp7, ambas com ampliação de 5000x



PET80PU20



PET80PU20Exp4

Figura 65 - Micrografias obtidas por MEV das amostras PET80PU20 e PET80PU20Exp4, ambas com ampliação de 5000x

É possível verificar que as malhas não submetidas aos ensaios de degradação (PET100 e PET80PU20) apresentam a sua vista longitudinal sem qualquer aparência de danos devido ao processo. Por outro lado, os tecidos submetidos ao tratamento (PET100Exp7 e PET80PU20Exp4) apresentam claramente estrias e ranhuras na sua vista longitudinal.

Dave *et al.* (1987), num estudo sobre hidrólise alcalina dos tecidos de poliéster, relatam que em níveis mais baixos de perda de massa. Neste, as propriedades da superfície do poliéster foram consideravelmente modificadas, enquanto que as que dependem do volume do polímero permaneceram praticamente inalteradas. A deterioração das propriedades do poliéster em níveis

mais elevados de perda de massa é principalmente devido à degradação da superfície da fibra no processo de hidrólise. No caso das amostras tratadas neste trabalho, pode-se supor que o agente desinfetante ataca quase toda a superfície da fibra, o que provoca a erosão.

Finalizando a discussão sobre os resultados encontrados para as amostras PET100 e PET80PU20, foram avaliados de forma conjunta os fatores que foram estatisticamente significantes para cada uma das respostas consideradas no planejamento fatorial realizado, conforme apresentado na Tabela 28.

Tabela 28 - Fatores significativos para cada uma das respostas avaliadas no planejamento fatorial das amostras de PET.

Fatores \ Respostas	A	B	C	D	AB	AC	BC	BD	CD	ACD	BCD
Entalpia de fusão				X					X		X
Cristalinidade				X					X		
Perda de massa		X	X				X				
T <sub>on</sub>			X	X							
T <sub>end</sub>		X	X	X	X	X	X	X		X	
T <sub>max</sub>				X							
MY Fileira				X							
MY Coluna				X							

Pode-se observar que no caso das amostras de malhas de PET, com exceção da perda de massa, a composição da amostra (D) foi importante para todas as demais respostas avaliadas. Assim, a presença de 20% de PU nas malhas altera com maior intensidade as características do PET quando comparado com a PA. Além disso, as respostas entalpia de fusão e cristalinidade são afetadas pela composição devido ao fato de o PU ser um polímero amorfo, diminuindo assim o percentual da fase cristalina em relação à fase amorfa. Também os módulos de Young medidos no sentido das colunas e das fileiras são influenciados pela presença de PU, o que é esperado, já que o PU é um elastômero e, portanto, aumenta a deformação do material sob uma mesma tensão quando comparado com o PET 100%. Ademais, pode-se notar que a temperatura foi um fator importante para três das quatro respostas obtidas pela análise das curvas de TG, indicando então que esse fator apresenta grande influência na reação de degradação térmica das amostras de



PET. Em adição, a concentração do agente desinfetante foi significativa para a perda de massa e temperatura final da reação principal de degradação térmica, ou seja, duas respostas obtidas pela análise de TG, o que indica que possivelmente o desinfetante reage quimicamente com os polímeros, promovendo quebras de ligações intra ou intermoleculares, o que leva a uma maior percentagem de massa degradada. Além dos fatores já citados, as interações entre fatores também possuem a sua importância nas respostas estudadas, porém, cada interação mostra-se significativa para diferentes respostas, não havendo uma coincidência.

## Capítulo V

### Considerações finais e perspectivas futuras

#### 4 Considerações finais e perspectivas futuras

Nesta tese, foram estudadas malhas têxteis compostas pelos polímeros PA, PET e a combinação desses com PU, composições estas comumente utilizadas na confecção de roupas de banho que, em decorrência do seu uso, são expostas a condições diversas, como água com agente desinfetante, temperaturas acima da ambiente e diversos tempos de exposição. Foram considerados, para a elaboração do planejamento fatorial, três fatores quantitativos e um qualitativo, cada um com 2 níveis. A seleção dos níveis foi feita conforme regulamentado para piscinas de uso público em Portugal, sendo a concentração de agente desinfetante de 10 ou 20 ppm, a temperatura de 28 ou 38 °C, em tempos de exposição de 72 ou 168 h, com o intuito de se reproduzir as características reais de uso das malhas de roupas de banho em piscinas. Além disso, considerando-se a diversidade de composição de malhas (fator qualitativo) utilizadas em roupas de banho, foram avaliados os polímeros mais comumente usados, como PET e PA, além da combinação destes com o PU.

Em relação às amostras de poliamida, todos os fatores estudados foram importantes para pelo menos uma das respostas avaliadas, onde a presença de PU na composição da malha assim como a maior concentração de desinfetante diminuem a cristalinidade das amostras, enquanto a temperatura e tempo de exposição apresentam influência sobre a estabilidade térmica dessas malhas. Para tais amostras, ao serem submetidas aos ensaios propostos no planejamento fatorial (diferentes tempos de exposição à água em diferentes temperaturas e concentração de desinfetante), ocorrem cisões das cadeias poliméricas ocasionadas por hidrólise e/ou oxidação da poliamida, evidenciado pelos valores obtidos para a massa molecular média. As imagens de MEV evidenciam as alterações na superfície das fibras, ou seja, na interface entre polímero e água contendo o desinfetante.

Já para as amostras de PET, é notável que a presença de PU nas malhas é o fator de maior efeito sobre as respostas avaliadas, diminuindo drasticamente o percentual de fase cristalina. Os demais fatores também apresentam influência na degradação, acarretando a hidrólise do polímero, com diminuição das cadeias de PET após os ensaios de degradação. A presença de PU juntamente com o PET diminui a resistência à deformação sob tração das malhas.

Tem-se, portanto, que para as diferentes malhas estudadas, diferentes também serão os fatores que ocasionarão alterações nas propriedades das malhas, onde para as malhas de poliamida, a

maior concentração do desinfetante e o maior tempo de exposição são os fatores que acarretam importante perda de propriedades de durabilidade das fibras, como diminuição da cristalinidade e menor resistência à tração. Já para o PET, a maior temperatura do meio aquoso onde foram realizados os ensaios de degradação ocasiona diminuição de percentual de cristalinidade das fibras, o que acarreta menor durabilidade. Assim, pode-se considerar que a água de piscina com menor concentração de desinfetante e menor temperatura, propiciará maior durabilidade das malhas destinadas à confecção de roupas de banho.

Dessa forma, pode-se propor que se manter uma menor concentração de desinfetante (com eficiência suficiente para manter a qualidade da água dentro dos padrões necessários), seria mais adequado de forma a minimizar os danos ocasionados nas malhas com as quais os trajes de banho são feitos. Por outro lado, em piscinas sem aquecimento, pode-se supor que dificilmente a temperatura da água alcançaria 38 °C, ou ainda, mesmo sob aquecimento, a temperatura padrão a que se mantém a água é de 33°C, o que permite subentender-se que nesse nível de temperatura seria pouco provável em usos comuns de piscina, ou seja, que deve-se considerar o efeito da temperatura para usos em águas termais ou aquecidas.

Com base nas conclusões apresentadas, propõe-se que novos trabalhos na área poderão colaborar expressivamente com o conhecimento ora adquirido, como por exemplo, a avaliação das características de secagem das malhas e o possível desenvolvimento de fungos e bactérias, além do estudo da degradação de demais malhas (como por exemplo, contendo diferentes percentuais de PU), da influência dos corantes utilizados no tingimento desses materiais, além da avaliação de tais malhas em relação a outros métodos desinfetantes de água de piscinas (como salinização, ozonização, ionização com cobre e prata, uso de bromo ou de luz UV), de outros ambientes além da piscina, como a água do mar, e ainda a combinação desses fatores com a incidência da radiação UV proveniente do sol.

## REFERÊNCIAS

- ALLEN, N. S., EDGE, M., MOHAMMADIAN, M. & JONES, K. 1991. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity. *European Polymer Journal*, 27, 1373-1378.
- ALVES, M. I. C. D. C. 2016. *Modificação química do poliéster para obtenção de efeitos "soil-release"*. Dissertação, Universidade do Minho. Braga- Portugal.
- AMORIN, N. S. Q. S., ROSA, G., ALVES, J. F., GONÇALVES, S. P. C., FRANCHETTI, S. M. M. & FECHINE, G. J. M. 2014. Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40023.
- ARAÚJO, M. D. & MELO E CASTRO, E. M. 1986. *Manual de Engenharia Têxtil*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- ARHANT, M., LE GAC, P. Y., LE GALL, M., BURTIN, C., BRIANÇON, C. & DAVIES, P. 2016. Effect of sea water and humidity on the tensile and compressive properties of carbon-polyamide 6 laminates. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 91, 250-261.
- ASSIS, A. H. C. 2012. *Avaliação das mudanças ocorridas em fibras de poliéster submetidas a tratamento alcalino e enzimático*. Dissertação Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR.
- ASTM INTERNATIONAL 2011. ASTM E2550-11 Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry.
- BADIA, J. D., MARTINEZ-FELIPE, A., SANTONJA-BLASCO, L. & RIBES-GREUS, A. 2013. Thermal and thermo-oxidative stability of reprocessed poly(ethylene terephthalate). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 191-202.
- BALEA, L., DUSSERRE, G. & BERNHART, G. 2014. Mechanical behaviour of plain-knit reinforced injected composites: Effect of inlay yarns and fibre type. *Composites Part B: Engineering*, 56, 20-29.
- BEGUM, S., WU, J., TAKAWIRA, C. M. & WANG, J. 2016. Surface Modification of Polyamide 6,6 Fabrics with an Alkaline Protease – Subtilisin. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 11, 155892501601100110.
- BIMESTRE, B. H. & SARON, C. 2012. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer. *Materials Research*, 15, 467-472.
- BROUDIN, M., LE GAC, P. Y., LE SAUX, V., CHAMPY, C., ROBERT, G., CHARRIER, P. & MARCO, Y. 2015. Water diffusivity in PA66: Experimental characterization and modeling based on free volume theory. *European Polymer Journal*, 67, 326-334.
- BROWN, T. E. & BURSTEN, B. E. 2016. *Química: a ciência central*, São Paulo, Pearson Prentice Hall.
- CALLISTER, W. & RETHWISCH, D. 2013. *Materials science and engineering: an introduction*, Nova Jersey- EUA, John Wiley & Sons.
- CARVALHO, M., NICO, P., REBELO, H., BRITO, A. & BENOLIEL, M. J. 2015. Recomendações para manter a qualidade da água de piscinas domésticas. Portugal: Instituto Português da Qualidade | Ministério da Economia- Comissão Setorial para Água.
- CHAUPART, N., SERPE, G. & VERDU, J. 1998. Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis. *Polymer*, 39, 1375-1380.

- DAVE, J., KUMAR, R. & SRIVASTAVA, H. C. 1987. Studies on modification of polyester fabrics I: Alkaline hydrolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 33, 455-477.
- DE PAOLI, M. A. 2009. Degradação e estabilização de polímeros. Artliber São Paulo.
- DEOPURA, B. L., ALAGIRUSAMY, R., JOSHI, M. & GUPTA, B. 2008. *Polyesters and Polyamides*, Cambridge, Woodhead Publishing.
- DHAKAL, H., ZHANG, Z. Y. & O. W. RICHARDSON, M. 2007a. *Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites*.
- DHAKAL, H. N., ZHANG, Z. Y. & RICHARDSON, M. O. W. 2007b. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 67, 1674-1683.
- DIETRICH, K.-W., HEINEMANN, T. & DIETRICH, M. 1999. *Process for the production of rigid polyurethane foams*.
- DU, B., YANG, R. & XIE, X.-M. 2014. Investigation of hydrolysis in poly(ethylene terephthalate) by FTIR-ATR. *Chinese Journal of Polymer Science*, 32, 230-235.
- DUAN, J., ZHAO, D., ZHAO, X., XIA, H., LI, P., LIU, Y. & YANG, G. 2014. Successive in situ synthesis of Ag/PA6 nanocomposites. *RSC Advances*, 4, 45311-45317.
- DUBELLEY, F., PLANES, E., BAS, C., PONS, E., YRIEIX, B. & FLANDIN, L. 2018. Predictive durability of polyethylene terephthalate toward hydrolysis over large temperature and relative humidity ranges. *Polymer*, 142, 285-292.
- DUQUESNE, S., LE BRAS, M., BOURBIGOT, S., DELOBEL, R., CAMINO, G., ELING, B., LINDSAY, C. & ROELS, T. 2001. Thermal degradation of polyurethane and polyurethane/expandable graphite coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 74, 493-499.
- EICHHORN, S., HEARLE, J. W. S., JAFFE, M. & KIKUTANI, T. (eds.) 2009. *Handbook of Textile Fibre Structure: Volume 1: Fundamentals and Manufactured Polymer Fibres*, Cambridge: Woodhead Publishing.
- EL-BENDARY, M. 2012. Enzymatic surface hydrolysis of polyamide fabric by protease enzyme and its production. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 37, 273-279.
- EPPS, H. H. 1987. Degradation of Swimwear Fabrics: Effects of Light, Sea Water and Chlorine. *Clothing and Textiles Research Journal*, 5, 28-32.
- EVORA, M., GONÇALEZ, O., DUTRA, R., DINIZ, M., WIEBECK, H. & ANDRADE E SILVA, L. 2002. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, 60-68.
- FAIRGRIEVE, S. 2009. *Degradation and Stabilisation of Aromatic Polyesters* United Kingdom, Smithers Rapra.
- FARROW, G., RAVENS, D. A. S. & WARD, I. M. 1962. The degradation of polyethylene terephthalate by methylamine—A study by infra-red and X-ray methods. *Polymer*, 3, 17-25.
- FECHINE, G. J. M., RABELLO, M. S., SOUTO MAIOR, R. M. & CATALANI, L. H. 2004. Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. *Polymer*, 45, 2303-2308.
- FENG, Q. H., TANG, Q. H., ZHANG, W. L., JIA, Y. H. & ZHANG, D. 2012. End-Group Method for Molecular Weight Determination of PET Depolymerization under Microwave Irradiation. *Advanced Materials Research*, 554-556, 1933-1937.
- FERREIRA, B. D. L., SILVA, V. R., JACOBSEM, B. B., YOSHIDA, M. I. & SEBASTIAO, R. C. O. 2017. Estudo cinético da decomposição térmica de espumas rígidas de poliuretano por rede neural artificial. *Química Nova*, 40, 1149-1157.
- GLASER, R. & CACCESE, V. 2013. Experimental methods to determine in-plane material properties of polyurethane-coated nylon fabric. *The Journal of The Textile Institute*, 104, 682-698.

- GLOBAL INDUSTRY ANALYSIS. 2019. *Swimwear and Beachwear- Market Analysis, Trends and Forecasts by Global Industry Analysts* [Online]. Available: <https://www.strategyr.com/market-report-swimwear-and-beachwear-forecasts-global-industry-analysts-inc.asp> [Accessed 03/04/2019].
- HEARLE, J. W. 2001. *High-performance fibres*, Cambridge, Woodhead Publishing.
- HERRERA, M., MATUSCHEK, G. & KETTRUP, A. 2000. Thermal Degradation Studies of Some Aliphatic Polyamides Using Hyphenated Techniques (TG-MS, TG-FTIR). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59, 385-394.
- HOLLAND, B. J. & HAY, J. N. 2000. Thermal degradation of nylon polymers. *Polymer International*, 49, 943-948.
- HOUCK, M. M. 2009. *Identification of textile fibers*, Cambridge, Woodhead Publishing.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 2013. ISO 13934-1:2013 Textiles - Tensile properties of fabrics - Part 1: Determination of maximum force and elongation at maximum force using the strip method.
- KĀNG, Q. J. 2013. *Super-chlorine-resistant swimwear fabric*. China patent application CN103380995A.
- KHANNA, Y. P. & KUHN, W. P. 1997. Measurement of crystalline index in nylons by DSC: Complexities and recommendations. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 35, 2219-2231.
- KIJCHAVENGKUL, T., AURAS, R., RUBINO, M., SELKE, S., NGOUAJIO, M. & FERNANDEZ, R. T. 2010. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2641-2647.
- KLATA, E., VAN DE VELDE, K. & KRUCIŃSKA, I. 2003. DSC investigations of polyamide 6 in hybrid GF/PA 6 yarns and composites. *Polymer Testing*, 22, 929-937.
- KOSCHEVIC, M. T. & BITTENCOURT, P. R. S. 2016. Meio ambiente e materiais poliméricos : Breves considerações com ênfase ao Politereftalato de Etileno ( PET ) e processos de degradação. *Revista Eletrônica Científica Inovação e Tecnologia*, 7, 60-80.
- KURSUN, S. & OZCAN, G. 2010. An Investigation of UV Protection of Swimwear Fabrics. *Textile Research Journal*, 80, 1811-1818.
- LEONG, K. H., NGUYEN, M. & HERSZBERG, I. 1999. The effects of deforming knitted glass fabrics on the basic composite mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 34, 2377-2387.
- LEONG, K. H., RAMAKRISHNA, S., HUANG, Z. M. & BIBO, G. A. 2000. The potential of knitting for engineering composites—a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 31, 197-220.
- LÍBANO, E. V. D. G., VISCONTE, L. L. Y. & PACHECO, É. B. A. V. 2012. Propriedades térmicas de compósitos de polipropileno e bentonita organofílica. *Polímeros*, 22, 430-435.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G. & MONTEIRO, E. E. C. 2001. *Caracterização de Polímeros-Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, Rio de Janeiro, E-Papers.
- MANCINI, S. D., BEZERRA, M. N. & ZANIN, M. 1998a. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. *Polímeros: ciência e tecnologia*, 8.
- MANCINI, S. D., BEZERRA, M. N. & ZANIN, M. 1998b. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. *Polímeros*, 8, 68-75.
- MANO, E. B., PACHECO, É. B. & BONELLI, C. 2010. Meio ambiente, poluição e reciclagem. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 15, 304-304.
- MARJO, C. E., GATENBY, S., RICH, A. M., GONG, B. & CHEE, S. 2017. ATR-FTIR as a tool for assessing potential for chemical ageing in Spandex/Lycra®/elastane-based fabric collections. *Studies in Conservation*, 62, 343-353.

- MCINTYRE, J. E. 2005. *Synthetic Fibres: Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin*, Cambridge, Woodhead Publishing.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE DE PORTUGAL, D. G. S. 2009. Circular Normativa : Programa de Vigilância Sanitária de Piscinas N°: 14/DA
- MIYAKE, Y., KATAOKA, N. & IKEDA, M. 2002. *Warp knitted fabric*. USA patent application US6668598B2.
- MONTORO, S. R., SHIGUE, C. Y., SORDI, M. L. T. D., SANTOS, A. M. D. & RÉ, M. I. 2010. Estudo cinético da redução da massa molar do poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV). *Polímeros*, 20, 19-24.
- MOTHÉ, C. G. & ARAUJO, C. R. D. 2004. Caracterização térmica e mecânica de compósitos de poliuretano com fibras de Curauá. *Polímeros*, 14, 274-278.
- NORTHOLT, M. G. & BALTUSSEN, J. J. M. 2002. The tensile and compressive deformation of polymer and carbon fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 508-538.
- O'NEILL, J. A. A. 2003. *Efeito de solventes orgânicos nas propriedades de fibras sintéticas*. Tese, Universidade do Minho. Braga.
- OGUNSONA, E. O., MISRA, M. & MOHANTY, A. K. 2017. Accelerated hydrothermal aging of biocarbon reinforced nylon biocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 139, 76-88.
- OITAGBES, J. U. & MADBOULY, A. 2009. The processing, structure and properties of elastomeric fibers. *In: EICHHORN, S., HEARLE, J. W. S., JAFFE, M. & KIKUTANI, T. (eds.) Handbook of textile fibre structure*. Woodhead publishing in textiles, 513-602.
- PARVINZADEH GASHTI, M., ASSEFIPOUR, R., KIUMARSI, A. & PARVINZADEH GASHTI, M. 2013. Enzymatic surface hydrolysis of polyamide 6,6 with mixtures of proteolytic and lipolytic enzymes. *Preparative Biochemistry and Biotechnology*, 43, 798-814.
- PENEL-PIERRON, L., DEPECKER, C., SÉGUÉLA, R. & LEFEBVRE, J.-M. 2001. Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39, 484-495.
- PEREIRA, A. P. D. S., SILVA, M. H. P. D., LIMA JÚNIOR, É. P., PAULA, A. D. S. & TOMMASINI, F. J. 2017. Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste. *Materials Research*, 20, 411-420.
- PERIYASAMY, S., KRISHNA PRASAD, G., CHATTOPADHYAY SAJAL, K., RAJA, A. S. M., RAJ KUMAR, K. & JAGADALE, S. 2017. Micro-roughening of polyamide fabric using protease enzyme for improving adhesion strength of rubber-polyamide composite. *Journal of Polymer Engineering*, 37, 297.
- PIRZADEH, E., ZADHOUSH, A. & HAGHIGHAT, M. 2007. Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1544-1549.
- PRISACARIU, C. 2011. *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*, Springer Vienna, 201.
- PRITCHARD, M., SARSBY, R. W. & ANAND, S. C. 2000. 4 - Textiles in civil engineering. Part 2 – natural fibre geotextiles. *In: HORROCKS, A. R. & ANAND, S. C. (eds.) Handbook of Technical Textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- QUYE, A. 2014. Factors influencing the stability of man-made fibers: A retrospective view for historical textiles. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 210-218.
- REID, R., HO, T., BENSASON, S., PATEL, R. & BATISTINI, A. 2005. *Stretch fabric with improved chemical resistance and durability*. USA patent application US20050164577A1
- ROMÃO, W., SPINACÉ, M. A. S. & PAOLI, M.-A. D. 2009. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. *Polímeros*, 19, 121-132.



- ROMERO, L. L., VIEIRA, J. O. W. M., MEDEIROS, L. A. R. D. & MARTINS, R. F. 1995. *Fibras Artificiais e Sintéticas*, Rio de Janeiro, BNDS, 67-70.
- ROWE, M. D., EYILER, E. & WALTERS, K. B. 2016. Hydrolytic degradation of bio-based polyesters: Effect of pH and time. *Polymer Testing*, 52, 192-199.
- SADEK, R., EL-HOSSINI, A., ELDEEB, A. & YASSEN, A. 2012. Effect of lycra extension percent on single jersey knitted fabric properties. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 7, 155892501200700203.
- SCOTT, G. 1995. Initiation processes in polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 48, 315-324.
- SILVA, L., TOGNANA, S. & SALGUEIRO, W. 2013. Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide. *Polymer Testing*, 32, 158-164.
- SONG, J. E., KIM, H. R. & LEE, S. H. 2018. Effect of enzymatic hydrolysis on developing support of polyamide woven fabric for enzyme immobilization.
- SUZUKI, K. & TANAKA, T. 2014. *Polyurethane yarn, as well as fabric and swimwear using same*. USA patent application US20140109280A1.
- VENKATACHALAM, S., NAYAK, S. G., LABDE, J. V., GHARAL, P. R., RAO, K. & KELKAR, A. K. 2012. Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate). *RFID Technology, Security Vulnerabilities, and Countermeasures*, 75-100.
- WADE, L. G. 2012. *Organic Chemistry*, Londres, Pearson Education.
- WANG, X. C., WANG, P. Y., REN, L. F. & QIANG, T. T. 2011. Moderate Hydrolysis of Nylon 6 Fabric with Different Acids. *Advanced Materials Research*, 331, 347-351.
- YU, W., SEDGHI, E., NAWAZ, S., HJERTBERG, T., ODERKERK, J., COSTA, F. R. & GEDDE, U. W. 2013. Assessing the long-term performance of polyethylene stabilised with phenolic antioxidants exposed to water containing chlorine dioxide. *Polymer Testing*, 32, 359-365.
- ZERONIAN, S. H. & COLLINS, M. J. 1989. SURFACE MODIFICATION OF POLYESTER BY ALKALINE TREATMENTS. *Textile Progress*, 20, 1-26.