

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA
DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

**RETICULAÇÃO DE COMPOSTOS POLIMÉRICOS PARA
RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES**

ANA PAULA SERAFINI IMMICH

Florianópolis, outubro de 2009

ANA PAULA SERAFINI IMMICH

**RETICULAÇÃO DE COMPOSTOS POLIMÉRICOS PARA
RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza - UFSC
Co-orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo - UFSC
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza - UFSC

Florianópolis, outubro de 2009

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter sempre me dado força e persistência.

Aos meus pais, Bruno e Maria, e meus irmãos, Lucas e Cesar, pela compreensão, apoio, incentivo e conselhos nos momentos difíceis.

Ao Felipe e família, pelo carinho, compreensão e apoio.

Ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza e à Prof^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, pela orientação.

Ao Professor Pedro Henrique Hermes de Araújo, pela orientação no decorrer do trabalho e pelo apoio e atenção de todas as horas, sempre solícito e incentivador.

Ao Professor Luiz Henrique Catalani, do Instituto de Química da USP, pela colaboração e apoio na realização das atividades e por possibilitar a integração com a Universidade de São Paulo.

Aos queridos amigos da USP, Renata, Vânia, Daniele, Janaína, Ricardo e Sílvia, pela inspiração nos trabalhos realizados em laboratório e pela agradável companhia.

Aos colegas do LABMASSA agradeço pelo companheirismo durante os anos de pesquisa, e em especial a todos aqueles que colaboraram para o desenvolvimento do trabalho. Aos amigos que, embora não citados, sempre estiveram por perto demonstrando carinho e compreensão.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por ser sempre solícito e atencioso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado. À FINEP/KARSTEN pelo apoio financeiro dado através do projeto ZEROTOR.

RESUMO

Na indústria têxtil o recobrimento ou engomagem do fio de algodão tem como objetivo aumentar a resistência mecânica dos fios, ou seja, resistência às trações, vibrações, fricções, choques e alongamentos, que são alguns dos esforços sofridos durante o processo de tecelagem. A escolha da formulação de engomagem é extremamente importante, pois proporciona o máximo desempenho da tecelagem, devendo ter um mínimo ou nenhum efeito prejudicial no urdume tinto e ser de fácil remoção após o processo. O principal objetivo deste trabalho é estudar novos procedimentos para recobrimento do fio têxtil 100% algodão utilizando polímeros sintéticos hidrofílicos como substitutos da goma de amido, visando conferir uma resistência mecânica temporária a esse fio. Para o processo de recobrimento dos fios foi estudado o comportamento dos polímeros sintéticos Poli(álcool vinílico) e Poli(N-vinil-2-pirrolidona). Para a fixação do polímero no fio foram estudados possíveis processos de reticulação, tais como a reticulação via radiação UV-C, via reação Fenton e Foto-Fenton, via glutaraldeído e via radiação UV-C sensibilizada (utilizando peróxido de hidrogênio). Para cada processo de reticulação ainda foi verificada a influência de parâmetros, tais como peso molecular do polímero; concentração da solução de polímero a ser aplicada no fio; temperatura de secagem do polímero; umidade relativa do ambiente de trabalho e tempo de exposição do polímero à radiação UV-C. A influência de cada processo de reticulação no polímero foi medida através de testes de tração e ruptura dos fios recobertos, verificando-se assim o aumento ou a redução da resistência mecânica do fio após os processos de recobrimento e reticulação polimérica. Os ensaios de tração realizados no fio indicaram que o melhor processo de reticulação empregado foi via radiação UV-C, de comprimento de onda 254 nm. De acordo com os resultados, este processo aumentou a resistência mecânica do fio em até 74,6% se comparado ao fio cru, ou seja, sem recobrimento polimérico e reticulação. Os processos oxidativos utilizados para reticulação, tais como Fenton e foto-Fenton não foram eficientes, diminuindo a resistência do fio de algodão. O estudo da aplicação da radiação UV-C foi de grande relevância, pois além de aumentar a resistência mecânica do fio de algodão, esta técnica dispensa o uso de substâncias químicas, evitando a geração de rejeitos tóxicos ao final do processo.

Palavras chave: reticulação, PVA, PVP, radiação UV-C, fio de algodão.

ABSTRACT

Coating of cotton fiber is employed in the textile industry in order to increase the mechanical resistance of the yarns, that is, resistance to vibration, friction, impact and elongation, which are some of the forces the yarn is subjected during the weaving process. The choice of the coating material is extremely important, since it can provide the best performance during the weaving process. However it must present no harmful effect on the dyeing process and must be easily removed after the weaving process. The main objective of this study is to investigate the usage of synthetic hydrophilic polymers, poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol), to coat 100% cotton textile fiber, aiming to give the fiber a temporary mechanical resistance. In order to improve the mechanical resistance of the fiber, the following crosslinking processes were investigated: UV-C radiation, the Fenton and photo-Fenton reactions, sensitized UV-C radiation and using crosslinking agents, such as, the glutaraldehyde. For each crosslinking process the influence of some parameters were verified, such as: polymer molecular weight; concentration of the polymer solution; drying temperature of the polymer; relative humidity of the environment and UV-C radiation exposure time. The influence of each crosslinking process was determined through tensile testing of the coated fibers. The results indicated that the best crosslinking process employed was UV-C radiation, increasing the mechanical resistance of the yarn up to 74,6% if compared with the pure cotton yarn, that is, without polymeric coating and crosslinking. The oxidative processes used, Fenton and photo-Fenton, were not efficient, decreasing the yarn mechanical resistance. The study of the application of UV-C radiation was of great relevance and despite increasing the mechanical resistance of the yarn it dispensed the use of chemical substances, avoiding the generation of toxic wastes at the end of the process.

Keywords: crosslinking, PVA, PVP, UV-C radiation, cotton yarn.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática das fibras de algodão.....	29
Figura 2: Estrutura da molécula de celulose.....	30
Figura 3: Estrutura de polímeros lineares, ramificados e reticulados (ODIAN, 2004).	34
Figura 4: Polimerização do acetato de vinila.	38
Figura 5: Obtenção do Poli(álcool vinílico).	38
Figura 6: Fórmula estrutural do Poli(álcool vinílico).	39
Figura 7: Estrutura química do PVP.....	44
Figura 8: Reações Foto-Fenton, para produção do radical hidroxila (FECHINE <i>et al.</i> , 2004).	50
Figura 9: Fotólise do PVP (FECHINE <i>et al.</i> , 2006).	52
Figura 10: Esquema da reticulação do PVA com glutaraldeído.	54
Figura 11: Foulard de engomagem – vista frontal.....	58
Figura 12: Foulard de engomagem – vista superior.	59
Figura 13: Rama para secagem do fio de algodão recoberto.....	59
Figura 14: Câmara de UV com lâmpadas de comprimento de onda de 254 nm.....	60
Figura 15: Câmara UV com lâmpadas de comprimento de onda de 366 nm.....	62
Figura 16: Equipamento Emic DL-2000.	64
Figura 17: Ajuste do molde.	64
Figura 18: Corte lateral do molde.....	65
Figura 19: Teste de tração para o fio de algodão sem recobrimento polimérico com variação do tempo de exposição à radiação UV-C.....	71
Figura 20: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP.	74
Figura 21: Teste de tração para o fio recoberto com PVP antes do processo de reticulação.....	75
Figura 22: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C.....	77
Figura 23: Testes de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C.....	79
Figura 24: Teste de tração para o fio de algodão cru e tratado com peróxido de hidrogênio e radiação UV-C.....	80
Figura 25: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C sensibilizada.	82
Figura 26: Testes de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C sensibilizada.	83

Figura 27: Teste de tração para o fio cru e tratado com H_2O_2 e $FeCl_2$.	85
Figura 28: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP e reticulado via reação Fenton.	86
Figura 29: Testes de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via reação Fenton.	88
Figura 30: Reação Fenton.	88
Figura 31: Teste de tração para o fio cru e tratado com H_2O_2 e $FeCl_3$.	89
Figura 32: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP e reticulado via reação foto-Fenton.	91
Figura 33: Teste de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via reação Foto-Fenton.	92
Figura 34: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVA.	95
Figura 35: Teste de tração para o fio recoberto com PVA antes do processo de reticulação.	96
Figura 36: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído.....	98
Figura 37: Testes de tração para o fio recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído.....	100
Figura 38: Gráfico de pareto para o fio de algodão recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C.	102
Figura 39: Testes de tração para o fio recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C.	103
Figura 40: Estrutura química do PVA (a) 100% hidrolisado e (b) contendo grupos residuais.....	105
Figura 41: Comparativo entre os processos de reticulação para os fios com PVP e PVA.....	106
Figura 42: Teste de tração para fio recoberto com PVP, seco a 25, 90 e	107
Figura 43: Teste de tração para fio recoberto com PVA, seco a 25, 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.....	109
Figura 44: Fração gel do PVP, seco a 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.....	110
Figura 45: Fração gel do PVA, seco a 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.....	111
Figura 46: Fração gel da membrana de PVA.	112
Figura 47: Influência do <i>pick up</i> de recobrimento na resistência mecânica da fibra.	113
Figura 48: MEV do fio cru – ampliação de 100 vezes.....	115
Figura 49: MEV do fio cru – ampliação de 250 vezes.....	115
Figura 50: MEV do fio cru – ampliação de 30 vezes.....	116

Figura 51: MEV do fio recoberto com PVA – ampliação de 175 vezes.	117
Figura 52: MEV do fio recoberto com PVA – ampliação de 100 vezes.	117
Figura 53: MEV do fio recoberto com PVA – ampliação de 250 vezes.	118
Figura 54: MEV do fio recoberto com PVA – ampliação de 1000 vezes.	118
Figura 55: Espectro do RMN do Poli(álcool vinílico).	121
Figura 56: Estrutura do PVA.....	122
Figura 57: Espectro de infravermelho do Poli(álcool vinílico).	124
Figura 58: Espaço de cor CIELAB.....	126
Figura 59: Amostra 1 - tecido cru tingido com azul turquesa.	128
Figura 60: Amostra 2 - tecido recoberto com PVA, reticulado e tingido.	128
Figura 61: Amostra 3 – tecido recoberto com PVA, reticulado, lavado e tingido com azul turquesa.	128
Figura 62: Amostra 4 – tecido recoberto com PVP, reticulado e tingido com azul turquesa.....	129
Figura 63: Amostra 5 – tecido recoberto com PVP, reticulado, lavado e tingido com azul turquesa.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razão O/C e porcentagens de grupos químicos da superfície obtidos por espectroscopia fotoelétrica de raio-X (RJIBA <i>et al.</i> , 2007)	30
Tabela 2 – Segmentos de utilização do PVA	42
Tabela 3 – Tipos de radiação UV e os efeitos causados	51
Tabela 4 – Reagentes utilizados	57
Tabela 5 – Relação de sais em soluções supersaturadas e suas respectivas umidades relativas	63
Tabela 6 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%	72
Tabela 7 – ANOVA para Força Máxima com nível de significância de 1% para fio recoberto com PVP.....	73
Tabela 8 – Coeficientes de regressão para variável Força Máxima	74
Tabela 9 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C.....	76
Tabela 10 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima	78
Tabela 11 – ANOVA para Força Máxima, com nível e significância de 1%, do fio tratado com H ₂ O ₂ e UV-C	81
Tabela 12 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C sensitizada	81
Tabela 13 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima	83
Tabela 14 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP e reticulado via reação Fenton.....	86
Tabela 15 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima	87
Tabela 16 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP e reticulado via reação foto-Fenton.....	90
Tabela 17 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima	91
Tabela 18 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVA.....	94
Tabela 19 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima	95

Tabela 20 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído.....	97
Tabela 21 – Coeficientes de Regressão para variável dependente Força Máxima	99
Tabela 22 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C	101
Tabela 23 – Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima .	102
Tabela 24 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP, seco a 25, 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.....	107
Tabela 25 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVA, seco a 25, 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.....	108
Tabela 26 – Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i> após 48 horas de exposição.....	119
Tabela 27 – Deslocamento químico de ¹³ C para classes químicas.....	120
Tabela 28 – absorção de grupos característicos	123
Tabela 29 – Diferenças de cor obtidas no tingimento do tecido	127
Tabela 30 – Classificação do grau de transferência e alteração de cor	130

LISTA DE SÍMBOLOS

m_{2fio} = massa do fio de algodão após solubilização da camada de recobrimento (g)

m_{1fio} = massa do fio de algodão após recobrimento e reticulação (g)

$m_{fio\ cru}$ = massa do fio de algodão antes do recobrimento (g)

m_{1f} = massa do filtro com o polímero antes da extração (g)

m_{2f} = massa do filtro com polímero após da extração (g)

m_{0f} = massa do filtro (g)

$g(\%)$ = fração gel

t = tempo de queda da esfera (s)

η = viscosidade dinâmica (mPa.s)

ρ_{esfera} = densidade da esfera (g/cm^3)

$\rho_{polímero}$ = densidade do polímero sob medição (g/cm^3)

K = constante da esfera

P = peso do líquido medido (g)

V = volume do recipiente (cm^3)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	26
2.1 OBJETIVO GERAL	26
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL	27
3.2 FIBRAS TÊXTEIS	27
3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ALGODÃO	28
3.4 TECNOLOGIA DA FIAÇÃO	31
3.5 RECOBRIMENTO DO FIO DE ALGODÃO	32
3.6 POLÍMEROS	33
3.6.1 Estrutura dos polímeros	34
3.6.2 Propriedades dos polímeros	35
3.6.3 Polímeros solúveis	36
3.7 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)	37
3.7.1 Obtenção do Poli(álcool vinílico)	37
3.7.2 Caracterização do PVA	39
3.7.3 Propriedades físicas do Poli(álcool vinílico)	40
3.7.4 Grupos acetato residuais	41
3.7.5 Uso do Poli(álcool vinílico)	42
3.7.6 Decomposição do PVA	42
3.8 POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)	43
3.8.1 Obtenção da Poli(N-vinil-2-pirrolidona)	43
3.8.2 Propriedades físicas da Poli(N-vinil-2-pirrolidona)	44
3.8.3 Uso da Poli(N-vinil-2-pirrolidona)	45
3.8.4 Decomposição do PVP	46
3.9 PROCESSOS DE RETICULAÇÃO POLIMÉRICA	46
3.9.1 Reação de Fenton	47
3.9.2 Reação foto-Fenton	49
3.9.3 Radiação UV	50
3.9.4 Agentes reticulantes	53
3.10 TECELAGEM E TINGIMENTO	54
4 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 LOCAL	56
4.2 MATERIAIS	56

4.3	PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES	57
4.3.1	<i>Preparação do agente reticulante glutaraldeído.....</i>	57
4.3.2	<i>Preparação da solução de peróxido de hidrogênio.....</i>	57
4.3.3	<i>Preparação da solução de FeCl₂ para reação Fenton.....</i>	58
4.3.4	<i>Preparação da solução de FeCl₃ para reação foto-Fenton.....</i>	58
4.4	RECOBRIMENTO DO FIO DE ALGODÃO	58
4.5	RETICULAÇÃO DA CAMADA DE RECOBRIMENTO DOS FIOS DE ALGODÃO.....	60
4.5.1	<i>Reticulação do PVP e PVA da camada de recobrimento via radiação UV-C.....</i>	60
4.5.2	<i>Reticulação do PVP da camada de recobrimento via radiação UV-C sensibilizada por H₂O₂.....</i>	60
4.5.3	<i>Reticulação do PVP da camada de recobrimento via reação Fenton.....</i>	61
4.5.4	<i>Reticulação do PVP da camada de recobrimento via reação foto-Fenton.....</i>	61
4.5.5	<i>Reticulação do PVA da camada de recobrimento com glutaraldeído.....</i>	62
4.6	RETICULAÇÃO DO PVA E PVP DA CAMADA DE RECOBRIMENTO VIA RADIAÇÃO UV-C EM MEIO ÚMIDO ..	62
4.7	ENSAIO DE TRAÇÃO DO FIO DE ALGODÃO	63
4.8	CÁLCULO DA FRAÇÃO GEL	65
4.9	EXTRAÇÃO SOXHLET PARA MEMBRANAS DE PVA.....	66
4.10	VERIFICAÇÃO DO PICK UP DE RECOBRIMENTO.....	67
4.11	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA	67
4.12	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .	68
4.13	TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM DAPHNIA MAGNA	68
4.14	ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO – ¹³ C-RMN.....	69
4.15	ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO	69
4.16	TINGIMENTO DO FIO DE ALGODÃO E TESTE DE SOLIDEZ	69
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1	RETICULAÇÃO DO PVP VIA RADIAÇÃO UV-C	76
5.2	RETICULAÇÃO DO PVP VIA RADIAÇÃO UV-C SENSIBILIZADA POR H ₂ O ₂	79
5.3	RETICULAÇÃO DO PVP VIA REAÇÃO FENTON.....	84

5.4	RETICULAÇÃO DO PVP VIA REAÇÃO FOTO-FENTON	89
5.5	RETICULAÇÃO DO PVA	93
5.6	RETICULAÇÃO DO PVA COM GLUTARALDEÍDO.....	97
5.7	RETICULAÇÃO DO PVA VIA RADIAÇÃO UV-C.....	101
5.8	CÁLCULO DA FRAÇÃO GEL.....	110
5.9	EXTRAÇÃO SOXHLET	112
5.10	INFLUÊNCIA DO PICK UP DE RECOBRIMENTO	112
5.11	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA.....	113
5.12	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	114
5.13	ANÁLISE DE TOXICIDADE AGUDA COM DAPHNIA MAGNA	119
5.14	ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO CARBONO – RMN	119
5.15	ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	123
5.16	TESTE DE SOLIDEZ DA COR À LAVAGEM.....	126
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	131

1 INTRODUÇÃO

Na indústria têxtil o recobrimento ou engomagem do fio de algodão tem como objetivo aumentar a resistência mecânica dos fios, ou seja, resistência à tração, vibrações, fricções, choques e alongamentos, que são alguns dos esforços sofridos durante o processo de tecelagem.

A engomagem consiste na impregnação ou revestimento dos fios do urdume com uma substância coloidal adesiva e filmogênea chamada de goma. A goma pode ser obtida a partir de um polímero natural, sendo uma formulação feita a partir do amido (fécula de milho ou de batata) ou de substâncias sintéticas.

A aplicação da goma diminui, assim, o rompimento dos fios e as conseqüentes paradas do tear, aumentando a eficiência do processo de tecelagem e a qualidade do tecido produzido. Portanto, a engomagem é uma etapa imprescindível para uma produção eficiente da maioria dos tecidos.

Os produtos utilizados na composição da goma visam à resistência e ao aspecto dos fios, podendo conferir brilho, aumentar o peso, oferecer resistência à ação de insetos e à formação de bolores, sendo também utilizados como impermeabilizantes e mordentes.

A escolha da formulação de engomagem é extremamente importante, pois proporciona o máximo desempenho da tecelagem, devendo ter um mínimo ou nenhum efeito prejudicial no urdume tinto e ser de fácil remoção após o processo de tecelagem.

Uma grande variedade de filmes poliméricos é utilizada no recobrimento de superfícies, como papéis, plásticos e fibras, com diferentes características e finalidades. Atualmente há uma tendência no recobrimento de fibras têxteis que se distancia do uso de polímeros de origem natural, como a goma de amido, e fortalece o uso de polímeros sintéticos, como o Poli(álcool vinílico) ou PVA e a Poli(N-vinil-2-pirrolidona) ou PVP.

O Poli(álcool vinílico), ou PVA, é um polímero sintético solúvel em água com alta hidrofiliidade, biocompatibilidade e não tóxico (KACZMAREK, 2007a). A Poli(N-vinil-2-pirrolidona), ou PVP, é um polímero sintético, higroscópico e também solúvel em água. Atualmente o PVA já é utilizado na indústria têxtil de uma forma diferente, insolúvel em água, como uma fibra têxtil.

O principal objetivo deste trabalho é estudar a aplicação dos polímeros PVA e PVP no recobrimento de fios de algodão, porém em um tipo de aplicação diferente, utilizando-os solubilizados em água. Dessa forma, eles servem como agentes ligantes para vários sistemas de emulsão e suspensão e também como um filme de recobrimento do fio, visando conferir resistência mecânica temporária a este fio, para que o mesmo passe pelos processos de fiação e tecelagem, com posterior remoção da camada de recobrimento, de modo a assegurar uma maior hidrofiliabilidade, absorção em água, toque e maciez.

Neste tipo de aplicação, com o filme de recobrimento, os polímeros aparecem como substitutos da goma de amido, utilizada amplamente na engomagem do fio têxtil. Porém, as vantagens na utilização do PVA e PVP são os vários processos de reticulação que podem ser empregados para melhorar a estabilidade da cadeia polimérica, bem como influenciar na aderência do polímero no fio, no fator de torção e qualidade da fibra, no desempenho e nas condições de operação das máquinas que processam o fio engomado ou recoberto.

A reticulação polimérica é resultante da recombinação mútua de macro-radicaís formados. É um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes - um processo conhecido como "crosslinking" ou ligação cruzada, ou seja, ligações covalentes entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com elevadíssima massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais resistente. Esta reticulação apresenta efeito benéfico nas propriedades mecânicas de alguns polímeros e pode ser realizada por processos de irradiação de luz ultravioleta, reações Fenton e foto-Fenton e também pela utilização de agentes reticulantes, como o glutaraldeído, que é um método simples, barato e conveniente para ligantes sensíveis a pH alcalino.

Para conferir estabilidade e resistência ao filme de recobrimento, foi investigada a utilização de luz ultravioleta (UV) para reticulação das cadeias poliméricas, pois pequenas aplicações de radiação podem induzir mudanças significativas nas propriedades físicas e químicas dos polímeros. Além disso, a irradiação com luz UV dispensa a utilização de agentes químicos, evitando a geração de rejeitos tóxicos ao final do processo, sendo isto de grande interesse para a indústria devido ao aumento da conscientização e rigidez das regulamentações ambientais.

As reações Fenton e foto-Fenton também foram investigadas como possíveis alternativas de reticulação dos polímeros, uma vez que

estas reações oxidativas já são utilizadas na indústria de tratamento de poluentes como formadores de radicais hidroxilas para reações de degradação.

Contudo, o desenvolvimento e a melhoria da fibra têxtil para que ela ofereça melhores condições operacionais na fiação e tecelagem são de extrema relevância para a sobrevivência do setor têxtil catarinense, uma vez que este se apóia na inovação de produtos de alta tecnologia para que continue com participação no mercado têxtil frente à forte concorrência do mercado asiático, enfrentando países como a China e a Coreia.

Dessa forma, verifica-se a importância do desenvolvimento de novas tecnologias para melhoria da fibra têxtil, de forma a fortalecer e sustentar o setor têxtil nacional, e principalmente o catarinense.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar novos processos utilizando polímeros sintéticos hidrofílicos para recobrimento do fio têxtil 100% algodão, visando conferir uma resistência mecânica temporária a essa fibra, a fim de passar pelos processos de tecelagem e posterior remoção, de modo a assegurar uma maior hidrofiliidade, absorção de água, toque e maciez ao produto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Analisar possíveis processos de reticulação dos polímeros estudados.

Verificar a influência do peso molecular do polímero na resistência mecânica do fio têxtil, bem como a concentração do banho polimérico, a influência da temperatura de secagem dos polímeros utilizados e dos processos de reticulação empregados.

Calcular a fração gel dos polímeros.

Realizar análise de imagem do fio por espectroscopia eletrônica de varredura (MEV), para verificação da camada de recobrimento polimérica.

Avaliar o nível toxicológico do polímero após processo de reticulação.

Verificar a influência dos polímeros na etapa de tingimento do fio de algodão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil brasileira constitui uma atividade tradicional, tendo sido peça fundamental na estratégia de desenvolvimento da política industrial brasileira.

A maioria das empresas do setor têxtil é de pequeno e médio porte, embora 80-90 % do faturamento e a maior parcela da produção do setor sejam devido às atividades das indústrias de grande porte. O investimento realizado nesses empreendimentos provém basicamente do capital nacional, sendo que a região sudeste concentra a maioria dessas indústrias, seguida das regiões sul e nordeste do país (LEÃO, 2002). Certamente este setor é de grande relevância para a economia do país e com forte impacto social.

Como país produtor de artigos têxteis, o Brasil exerce um papel importante no cenário mundial, sendo auto-suficiente em algodão e posicionando-se em 8º lugar na produção mundial de tecidos, 7º lugar na produção de fios e filamentos, é o 3º maior produtor mundial de malha e o 5º maior produtor mundial em confeccionados, considerando-se as informações fornecidas pela ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (PIMENTEL, 2006).

3.2 FIBRAS TÊXTEIS

O processo produtivo da cadeia têxtil inicia-se com a matéria-prima, as fibras. As fibras têxteis são elementos filiformes caracterizados pela flexibilidade, finura e grande comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo apta para aplicações têxteis. Estas aplicações realizam-se através de operações de transformação industrial, tais como: fiação, cardação, penteação e tecelagem.

As fibras podem ser de origem natural, se produzidas pela natureza, como a lã e o algodão, ou de origem não-natural, se produzidas por processos industriais, podendo ser regeneradas

(artificiais), sintéticas e inorgânicas, tais como a viscose, o poliéster e o vidro, respectivamente (ARAÚJO E CASTRO, 1986).

O algodão, fruto da planta *Gossypium hirsutum L.* (variedade mais comum) é usado como fibra têxtil há mais de 7.000 anos, podendo dizer-se que está ligado à origem mais remota do vestuário e à evolução da produção de artigos têxteis.

Muitas razões justificam o uso desta fibra natural, tais como: suas excelentes propriedades mecânicas, flexibilidade, rigidez, regiões hidrofílicas e hidrofóbicas; sua variedade em termos de morfologia, geometria e propriedades de superfície; a habilidade de aderir-se a outros materiais e a possibilidade de desenvolver fibras confortáveis (KENEALY *et al.*, 2006). As fibras naturais de algodão são também hipoalergênicas e anti-estáticas, não irritando peles sensíveis ou causando alergias.

As fibras de algodão podem facilmente formar misturas com outras fibras de origem sintética, como o poliéster e a lycra, para combinar as boas propriedades mecânicas dos polímeros sintéticos com materiais de origem natural. Entretanto, estudos sobre as modificações químicas das fibras de celulose através da introdução de novos grupos funcionais para melhorar seu desempenho característico ainda estão limitados. Dessa forma, existe um grande potencial para o desenvolvimento de fibras engenheiradas, apropriada à aplicação específica da fibra (TAZANOV e CAVACO-PAULO, 2006).

A qualidade das fibras de algodão é importante para todos os seguimentos da indústria do algodão e deve ser avaliada de acordo com as seguintes características: comprimento da fibra; finura; maturação; resistência e teor de impurezas (PAIZIEV e KRAKHMALÉV, 2004; ARAÚJO E CASTRO, 1986). Entretanto, fibras de algodão são materiais muito complexos devido a sua estrutura específica. É, portanto, necessário analisar cuidadosamente a estrutura e as propriedades de superfície das fibras de algodão para realçar o desempenho dos materiais e tecidos feitos com esta fibra.

3.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ALGODÃO

O algodão é um material puro e bem definido, baseado em cadeias de polissacarídeos (NEWLING E BATCHELOR, 2003), as quais são empacotadas regularmente em arranjos cristalinos e regiões amorfas irregulares (KLEMM *et al.*, 1998; KRÄSSIG, 1993). A

macroestrutura das fibras de algodão é esquematicamente representada na Figura 1 (NETO, 1996).

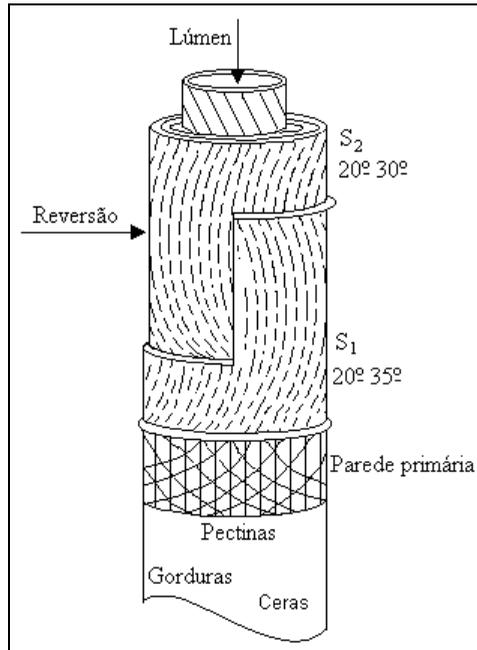


Figura 1: Representação esquemática das fibras de algodão.

As fibras de algodão são compostas basicamente de α -celulose (88 a 96,5%) (GOLDWAITH e GUTHRIE, 1954). O restante, não-celulósico, é localizado nas camadas externas e dentro do lúmen da fibra. A composição química específica das fibras de algodão varia de acordo com suas variedades e condições de crescimento. A parte não-celulósica inclui proteínas (0,4 a 1,2%), ceras (0,4 a 1,2%), pectinas (0,4 a 1,2%), inorgânicos (0,7 a 1,6%), e outras substâncias (0,5 a 8%). A Figura 2 apresenta a estrutura da molécula de celulose (TROTMAN, 1984).

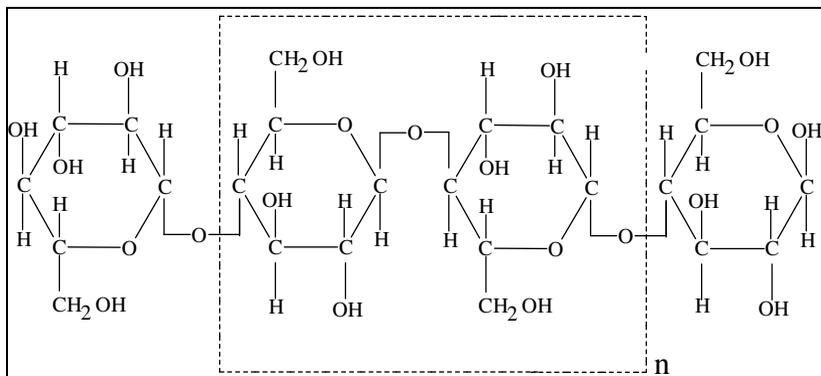


Figura 2: Estrutura da molécula de celulose.

Rjiba *et al.* (2007) estudaram as propriedades de superfície das fibras de algodão por cromatografia gasosa inversa (CGI) e aplicaram espectroscopia fotoelétrica de raio-X (EFX) para complementar os dados obtidos. Através da análise, encontraram alguns resultados para razão atômica O/C e porcentagens de funções químicas diferentes. A extração com etanol de algumas fibras foi realizada com objetivo de remover ceras e outras moléculas adsorvidas na superfície da fibra. Para analisar o extrato, este foi dissolvido em clorofórmio e encontraram-se açúcares, constituintes minerais e outras moléculas que não contém cera, uma vez que ceras não são solúveis em clorofórmio (CHCl₃). Os resultados da razão atômica O/C são apresentados na Tabela 1 para celulose, pectinas, bem como para fibras de algodão cruas e extraídas.

Tabela 1 – Razão O/C e porcentagens de grupos químicos da superfície obtidos por espectroscopia fotoelétrica de raio-X (RJIBA *et al.*, 2007)

	O/C	C ₁ (%)	C ₂ (%)	C ₃ (%)
Celulose	0,83	-	83	17
Materiais de pectina	0,66	33	33	34
Fibra crua	0,10	92	4	4
Fibra extraída	0,37	65	31	4

Para tais fibras, Rjiba *et al.* (2007) identificaram, inicialmente, três categorias de ligações entre carbonos por EFX: átomos de carbono C₁ ligados a outros átomos de carbono ou átomos de hidrogênio (C-C; C-H), átomos de carbono C₂ ligados a um átomo de oxigênio (C-O) e átomos de carbono C₃ envolvidos em grupos carbonilas ou ligados a

dois átomos de oxigênio (C=O, O-C-O) (ZAUSCHER, 2000; BASTIDAS *et al.*, 2005). Nenhum grupo carboxílico (O-C=O) é observado por EFX em tais superfícies, assim como nenhum outro elemento de superfície, além do carbono e oxigênio, é encontrado, exceto uma pequena porção de nitrogênio (N) para as amostras extraídas.

3.4 TECNOLOGIA DA FIAÇÃO

Sob a designação de “Fiação” entende-se o conjunto das operações necessárias à transformação das fibras têxteis em fios. Existe uma grande variedade de fibras que podem ser utilizadas para esse fim, contudo apenas um número limitado de fibras é utilizado industrialmente. As características físicas das fibras são fatores determinantes do tipo de tecnologia a utilizar (ARAÚJO E CASTRO, 1986).

O processo de fiação completo pode compreender 3 fases:

- a) limpeza ou depuração: englobam-se nesta fase todos os tratamentos cuja finalidade consiste em separar a fibra das matérias estranhas que a ela se encontram ligadas;
- b) preparação: continuação da limpeza para que o produto final tenha uma boa regularidade;
- c) fiação propriamente dita: esta é a operação durante a qual a matéria-prima já preparada será reduzida à finura final previamente fixada, obtendo ainda a consistência necessária à sua utilização posterior através da aplicação de torção.

A fiação consiste essencialmente em transformar a matéria-prima fibrosa num fio com a massa por unidade de comprimento desejada. As características físicas da matéria-prima condicionam ou definem o processo de fiação a ser utilizado.

Em um fio fabricado com determinada matéria fibrosa, a resistência do fio é fundamentalmente devido à coesão interfibras provocada pela torção comunicada ao fio e apenas uma menor parte devido à resistência individual das fibras constituintes (ARAÚJO E CASTRO, 1986).

A resistência mecânica do fio pode ser aprimorada com técnicas de revestimento do fio por impregnação de matrizes poliméricas. Dessa forma, a camada superficial do revestimento ou recobrimento protege o fio contra possíveis rupturas durante o processo de tecelagem.

3.5 RECOBRIMENTO DO FIO DE ALGODÃO

A celulose é um dos polímeros mais disseminados mundialmente. Dentre todas as modificações químicas possíveis dos produtos naturais, as reações baseadas na celulose são as mais importantes (ANTOVA *et al.*, 2004; XIE *et al.*, 2007; XIE *et al.*, 2008). A atenção está voltada para as modificações e utilizações da fibra de celulose devido a sua boa biodegradabilidade e biocompatibilidade (HOU *et al.*, 2008).

O recobrimento de superfície de fibras de celulose tem um papel importante na produção e desempenho das fibras, tais como proteção da superfície, resistência abrasiva, conservação da resistência, e a formação da interface dos seus compósitos (MÄDER *et al.*, 2000; ZINCK *et al.*, 2001).

A tecnologia de recobrimento de superfícies tem feito progressos significativos na solução de problemas relacionados à imersão das fibras em matrizes poliméricas, propriedades de adesão e amadurecimento das fibras. Para melhorar o desempenho dessas fibras reforçadas, um ponto crucial é examinar como o recobrimento modifica as propriedades de superfície da fibra e a protege das influências do ambiente, como umidade e temperatura.

As propriedades mecânicas do recobrimento devem ser adequadas de modo a garantir estabilidade mecânica e integridade pelo tempo de uso. As seguintes propriedades mecânicas são de grande interesse para a tecnologia de recobrimento: dureza, comportamento plástico, adesão interfacial e mecânica de ruptura. Entretanto, a morfologia e as propriedades mecânicas da camada de recobrimento obtida pelo processo industrial são raramente relatadas na literatura (GAO *et al.*, 2003).

Amido e Poli(álcool vinílico), PVA, são muito utilizados na indústria têxtil como agentes de recobrimento. Eles são comumente usados em uma forma de mistura (blenda) para recobrir fibras de celulose ou misturas de fibra de celulose com fibra sintética. Entretanto, esta blenda de polímeros separa-se com o tempo de repouso (ZHU, 2000), porque o amido não é termodinamicamente compatível com o PVA (ZHU, 2003).

Diversos materiais podem ser utilizados na indústria de recobrimento de superfície têxteis, tais como materiais cerâmicos, AlO_2 ,

ZnO, SnO₂, TiO₂, SiO₂, SiC e ZrC, utilizados para aumentar o isolamento térmico do tecido. Porém, a aplicação desses materiais torna-se complicada pela dificuldade de envolver a mistura cerâmica no tecido (KOO *et al.*, 2009). A polianilina também é utilizada no recobrimento têxtil devido a sua atividade antimicrobiana (BABU *et al.*, 2009). O copolímero linear de N-terc-butilacrilamida e acrilamida é utilizado no revestimento de fios para aumentar a capacidade de impermeabilidade do tecido quando este entra em contato com água (LIU *et al.*, 2009). O comportamento do recobrimento dependerá sempre da compatibilidade mecânica entre a fibra e o material de recobrimento (ZHU, 2003).

Essas fibras reforçadas com compostos poliméricos consistem em um recobrimento da fibra por impregnação de uma matriz polimérica. Entretanto, os materiais de recobrimento utilizados na engenharia devem geralmente encontrar uma aceitação na indústria, e por essa razão, devem concordar com os padrões de segurança ambiental. Tendo em vista a gama de produtos químicos disponíveis para matrizes poliméricas, é requerida a utilização de soluções aquosas ou suspensões para realizar o recobrimento (BROYLES *et al.*, 1998).

Um excelente candidato que está de acordo com os padrões de exigências ambientais é o Poli(álcool vinílico), pois é um polímero sintético solúvel em água com alta hidrofiliçidade, biocompatibilidade, não tóxico e tem uma baixa demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (KACZMAREK e PODGÓRSKI, 2007a). Portanto, apresenta poucos problemas para o descarte em efluente. Outro possível candidato é a Poli(N-vinil-2-pirrolidona), um polímero sintético, higroscópico e solúvel em água.

3.6 POLÍMEROS

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, ou seja, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO, 2006).

3.6.1 Estrutura dos polímeros

As cadeias poliméricas podem apresentar variações quanto à forma como os meros se repetem ao longo da cadeia. Com relação à forma estrutural das moléculas do polímero, quando as ligações entre as moléculas de monômero apresentam uma forma contínua, ou seja, quando um monômero estiver ligado à extremidade de outro, o polímero é denominado linear. Se as moléculas de monômero, além de estarem ligadas entre si de forma contínua, também estiverem ligadas em pontos centrais da macromolécula, o polímero é denominado ramificado. Estas ramificações podem ser curtas, longas ou ramos ramificados (estrutura dendrítica). Quando uma molécula de polímero se liga com outra em pontos diferentes da extremidade, o polímero é denominado interligado, ou seja, com a presença de ligações cruzadas (reticulado). A Figura 3 apresenta esquemas simplificados para as diferentes formas estruturais que uma cadeia polimérica pode possuir.

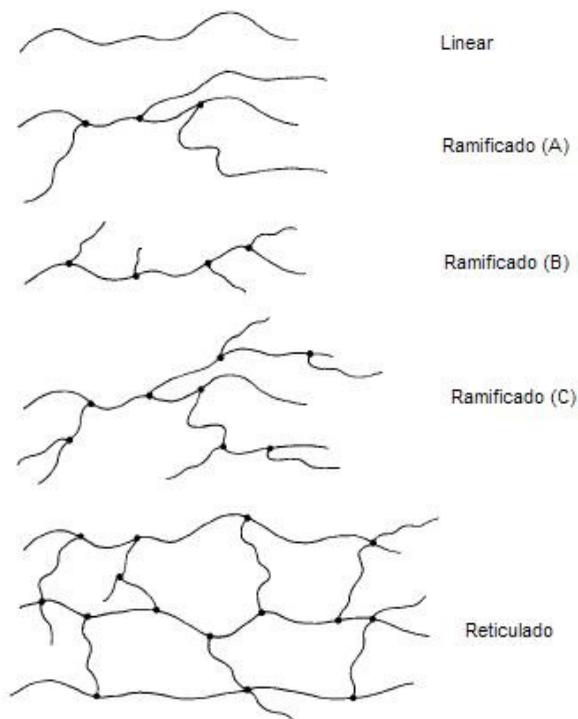


Figura 3: Estrutura de polímeros lineares, ramificados e reticulados (ODIAN, 2004).

3.6.2 Propriedades dos polímeros

As propriedades de polímeros de mesma fórmula estrutural, porém com tipos e/ou graus de ramificação diferentes, podem variar em larga escala. Quanto maior for o grau de ramificação, menor a cristalinidade e menor a coesão intermolecular.

As propriedades físicas dos polímeros contendo ligações cruzadas, ou polímeros reticulados, e de polímeros lineares e ramificados diferem amplamente. Estes últimos podem escoar com a aplicação de calor, porque as moléculas podem deslizar umas sobre as outras quando a energia térmica fornecida ultrapassa a energia das interações intermoleculares (AKCELRUD, 2007).

Nos polímeros com ligações cruzadas, as cadeias estão unidas covalentemente, formando uma rede no espaço tridimensional, de modo que a sua separação pelo calor ou por outro meio qualquer implica em degradação do material polimérico. Pelo mesmo motivo, esses sistemas contendo ligações cruzadas podem apenas absorver as moléculas do solvente, promovendo o inchamento do material, mas sua dissolução verdadeira é impossível, pois essa ocorre somente quando cadeias não-reticuladas são separadas pela ação de solventes (AKCELRUD, 2007).

O grau de inchamento depende da densidade de ligações cruzadas, isto é, do grau de fechamento do retículo. Quanto maior for a densidade de ligações cruzadas, menor será o espaço disponível para a penetração de um solvente.

O peso molecular de um polímero é a principal propriedade que confere a um material polimérico propriedades mecânicas interessantes, úteis e muitas vezes únicas. Os químicos geralmente usam o termo peso molecular para descrever o tamanho da molécula. O termo mais correto é massa molar, geralmente em unidades de g/mol (ODIAN, 2004).

Muitas propriedades mecânicas importantes dependem consideravelmente do peso molecular da cadeia polimérica. Muitas vezes, há uma faixa de peso molecular na qual uma determinada propriedade do polímero terá uma aplicação ótima. Por este motivo, o controle do peso molecular de um polímero é essencial para a sua aplicação prática (CANEVAROLO, 2006; ODIAN, 2004).

Além do peso molecular, os materiais poliméricos são também caracterizados por dois tipos de temperatura de transição – temperatura de fusão cristalina T_m e temperatura de transição vítrea T_g . A

temperatura de fusão cristalina é a temperatura de fusão dos domínios cristalinos de uma amostra de polímero. A temperatura de transição vítrea é a temperatura na qual o domínio amorfo de um polímero apresenta as propriedades características do estado vítreo – fragilidade, dureza e rigidez. A diferença entre as duas transições térmicas pode ser entendida mais claramente considerando as modificações que ocorrem em um polímero líquido ao esfriar (ODIAN, 2004).

Os valores de T_g e T_m de um polímero afetam suas propriedades mecânicas em qualquer temperatura e determinam o intervalo de temperatura na qual um polímero pode ser empregado. Durante o resfriamento de uma amostra de polímero, quando a T_m é atingida, as energias translacionais, rotacionais e vibracionais cessam, permitindo a cristalização. Quando a T_g é atingida, cessam-se as rotações das ligações, permitindo um estado vítreo.

Todos os polímeros apresentam uma tendência a cristalizar e o grau de cristalização influencia propriedades como as térmicas, mecânicas, etc., de um polímero e, conseqüentemente, nas aplicações práticas do mesmo. Propriedades como resistência a solvente, resistência química e elétrica, permeabilidade gasosa, definem um polímero específico para uma aplicação específica. As propriedades mecânicas definem o uso geral de um polímero, sendo que os diagramas tensão-deformação definem o comportamento mecânico de um polímero. Quatro quantidades caracterizam este comportamento em materiais poliméricos:

- Módulo: resistência à deformação;
- Tensão de ruptura: tensão necessária para romper o material;
- Elongação de ruptura: extensão da elongação até o ponto de ruptura do material;
- Elongação elástica: medida da elasticidade onde o material ainda apresenta elongação reversível.

As propriedades mecânicas de um polímero dependem do grau de cristalinidade, do grau de ligações cruzadas (ou reticulação), da T_g e da T_m .

3.6.3 Polímeros solúveis

A maioria dos polímeros encontrados é insolúvel em água, e em muitos casos torna-se necessário que sejam resistentes à água, por razões relativas à sua aplicação e utilização. Entretanto, há um pequeno

e importante grupo de polímeros que são solúveis em água e podem ser divididos em três grupos de acordo com sua origem, tais como, naturais, naturais modificados e sintéticos (MOLYNEUX, 1983).

O grupo de polímeros sintéticos e solúveis em água considerados neste estudo incluem dois polímeros principais, o Poli(álcool vinílico) e a Poli(N-vinil-2-pirrolidona).

Estes dois polímeros são muito importantes tecnicamente e cientificamente, mas são muito diferentes em suas propriedades e comportamento. O poli(álcool vinílico), embora esteja aparentemente entre os polímeros mais simples, do ponto de vista estrutural, apresenta muitas características complexas devido à presença de grupos acetato residuais em muitas amostras comerciais.

Por outro lado, o monômero da Poli(N-vinil-2-pirrolidona) é mais complexo em sua estrutura. Há um forte caráter anfipático associado à sua estrutura, que surge da presença de grupos amida polares (hidrofílicos) e grupos metino e metileno apolares (hidrofóbicos). Isto apresenta características úteis e interessantes no polímero, sendo solúvel em uma variedade de líquidos orgânicos, bem como em água (MOLYNEUX, 1983).

O próximo item apresenta as características gerais dos dois polímeros estudados.

3.7 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO)

O Poli(álcool vinílico), ou PVA, é um polímero sintético solúvel em água com alta hidrofiliabilidade, biocompatibilidade e não tóxico (KACZMAREK, 2007a). Sua solubilidade depende do grau de hidrólise, de polimerização e da temperatura da solução. O PVA é largamente utilizado na indústria devido a sua alta capacidade de absorção de água (KACZMAREK, 2007b).

3.7.1 Obtenção do Poli(álcool vinílico)

O Poli(álcool vinílico) é um polímero do álcool vinílico, o qual não existe no seu estado livre. O PVA é, portanto, obtido através da polimerização do acetato de vinila, que é estável, seguido da hidrólise do Poli(acetato de vinila) obtido. A Figura 4 mostra a polimerização do acetato de vinila (MESQUITA, 2002).

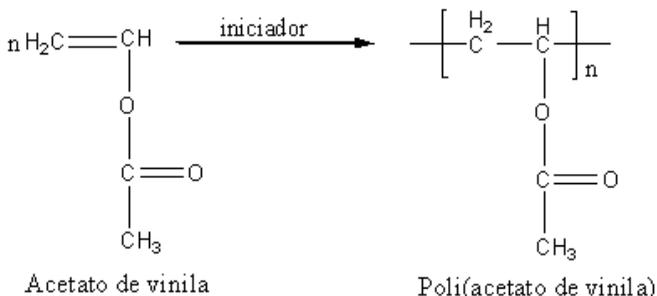


Figura 4: Polimerização do acetato de vinila.

A polimerização do acetato de vinila ocorre de acordo com os princípios da polimerização em cadeias utilizando radicais como iniciadores, em um solvente orgânico, geralmente metanol. Os radicais necessários são fornecidos por catalisadores que contêm grupos peróxido ou azo que se decompõem na mistura reacional.

Após a polimerização, o Poli(acetato de vinila) é convertido em Poli(álcool vinílico) por hidrólise (GUERRINI *et al.* 2006), como mostra a Figura 5.

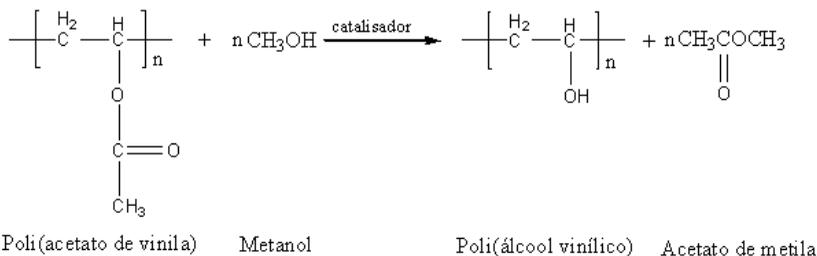


Figura 5: Obtenção do Poli(álcool vinílico).

Para compreender a relação entre estrutura e propriedades do Poli(álcool vinílico), o conhecimento do arranjo estrutural da cadeia polimérica é de grande importância. O Poli(álcool vinílico) deve ter a seguinte fórmula estrutural ideal, ou seja, 100% de grau de hidrólise (CHETRI *et al.*, 2007):

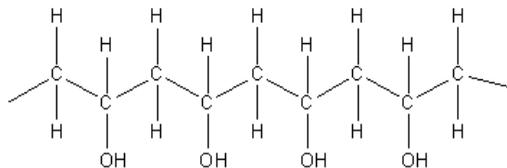


Figura 6: Fórmula estrutural do Poli(álcool vinílico).

O grau de hidrólise de 100% significa que todo Poli(acetato de vinila) foi convertido em Poli(álcool vinílico), não restando grupos acetato residuais. Se a hidrólise não for completa, o PVA pode ser altamente hidrolisado (acima de 98,5%) ou parcialmente hidrolisado (de 80 a 98,5%)

3.7.2 Caracterização do PVA

Mansur *et al.* (2008) caracterizaram o PVA com diferentes graus de hidrólise por espectroscopia FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. O grau de hidrólise ou o conteúdo de grupos acetato no PVA afetam suas propriedades químicas, solubilidade e cristalinidade (WANG *et al.*, 2004). Na análise de espectroscopia FTIR, os pesquisadores encontraram as bandas características para o PVA parcialmente hidrolisado. A maioria dos picos relacionados aos grupos hidroxila e acetato foi observada. As bandas largas observadas entre 3550 e 3200 cm^{-1} são ligadas ao estiramento do OH das ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. A banda vibracional observada entre 2840 e 3000 cm^{-1} refere-se ao estiramento do C-H dos grupos alquila e os picos entre 1750 e 1753 cm^{-1} são devido ao estiramento do C=O e C-O dos grupos acetato remanescentes no PVA (SILVERSTEIN, 1994; ANDRADE *et al.*, 2008).

Se os grânulos de PVA forem armazenados em local aberto, a umidade do material entra em equilíbrio com a umidade do ambiente ao redor. Porém, os grânulos de PVA totalmente ou parcialmente hidrolisado não são higroscópicos, mesmo em altos níveis de umidade atmosférica as partículas de PVA não se tornam pegajosas. Não há risco de aglomeração, a menos que o PVA seja exposto simultaneamente a níveis de pressão e temperatura relativamente altos.

Sionkowska *et al.* (2009) estudaram as propriedades de superfície do PVA irradiado com luz UV e perceberam que a ação da luz no PVA causa principalmente a degradação do polímero. Os pesquisadores observaram também que, durante esta fotodegradação do PVA, ocorre uma grande diminuição dos grupos hidroxila e um aumento dos grupos carbonila (C=O).

Vijayalakshmi e Madras (2006) verificaram que o mecanismo de fotodegradação do PVA em meio aquoso ocorre, hipoteticamente, pela abstração de um hidrogênio seguida pela rápida quebra da cadeia e oxidação do COOH para C=O, que resulta na formação de cetonas e ácidos carboxílicos.

Outro estudo realizado sobre o efeito da radiação UV-C no filme de PVA foi conduzido por El-Kader (2003), onde se estudou o comportamento espectroscópico de filmes de PVA com diferentes pesos moleculares após irradiação com UV-C. Através da análise, o pesquisador verificou que todas as amostras de PVA na região UV mostram duas bandas de absorção na mesma posição (284 e 327 nm), provenientes de ligações insaturadas, principalmente de C=O e/ou C=C, presentes no polímero. O autor também percebeu que quando o peso molecular do polímero aumenta a concentração de C=O e C=C diminui e, portanto, a absorção diminui, pois esta é proporcional ao número de moléculas absorventes, de acordo com a Lei de Beer.

3.7.3 Propriedades físicas do Poli(álcool vinílico)

As propriedades físicas do Poli(álcool vinílico) dependem do grau de hidrólise e polimerização (FINCH, 1973).

3.7.3.1 Solubilidade

A solubilidade do PVA em água pode ser definida como a quantidade de substância que se dissolve em uma determinada temperatura e um dado período de tempo. A solubilidade em água depende do grau hidrólise, do comprimento da cadeia e da temperatura da solução (ARANHA e LUCAS, 2001).

O Poli(álcool vinílico) é solúvel em água e se dissolve vagarosamente em água fria, porém rapidamente em temperaturas

elevadas podendo ser dissolvido completamente acima de 90 °C (BILLMEYER, 1984).

A solubilização do PVA para remoção de superfícies pode ser facilmente realizada em água aquecida a 85-95 °C, sem a necessidade de reagentes adicionais. O PVA é atóxico e tem uma baixa demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Portanto, apresenta poucas restrições para o descarte em efluente.

3.7.3.2 Viscosidade e tensão superficial

A viscosidade e a tensão superficial da solução aquosa governam a taxa de transferência de massa da solução para a fibra e são propriedades importantes no recobrimento.

A viscosidade da solução aquosa de Poli(álcool vinílico) depende, principalmente, do peso molecular e do grau de hidrólise do polímero, da concentração e da temperatura da solução.

Quando armazenada por tempo prolongado, a solução aquosa tende a aumentar a viscosidade, podendo ocorrer a gelatinização das soluções. Este fenômeno é resultado de uma estrutura polimérica específica e devido à gradual associação das cadeias poliméricas dissolvidas umas com as outras. O aumento da viscosidade das soluções pode ser ajustado com aquecimento e agitação simultaneamente.

3.7.3.3 Propriedades da solução de PVA no recobrimento da fibra

Muitos fatores afetam a aderência da resina na fibra, tais como o tipo de fibra e a aparência de sua superfície, o fator de torção e a qualidade da fibra, o desempenho e condições de operação das máquinas e os auxiliares utilizados no recobrimento.

3.7.4 Grupos acetato residuais

Na prática, as amostras de PVA quase invariavelmente contêm um número de irregularidades estruturais na cadeia. A mais importante destas irregularidades é o grupo acetato residual proveniente do poli(acetato de vinila). Há, talvez, uma proporção considerável deste

grupo deixada para conferir ao produto solubilidade à água fria, ou pode haver uma pequena proporção que permanece devido à dificuldade de completar a reação de hidrólise para obtenção do PVA.

Esta irregularidade gera problemas de interpretação e avaliação de trabalhos, uma vez que nenhuma indicação é dada sobre o conteúdo de acetato do PVA estudado. Mesmo que este conteúdo seja claramente definido, ainda permanecem várias possibilidades para a distribuição dessas unidades na cadeia (MOLYNEUX, 1983).

3.7.5 Uso do Poli(álcool vinílico)

As propriedades do PVA para aplicações técnicas dependem do seu peso molecular e do número de grupos acetato residuais. Dessa forma, a produção industrial é cuidadosamente designada a assegurar o implemento dessas duas características requeridas, com a possibilidade de variações.

O PVA é muito utilizado no preparo de goma para tecidos. Principalmente para a mistura de algodão e poliéster.

Alguns segmentos de utilização do PVA são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Segmentos de utilização do PVA

<i>Têxtil</i>	<i>Adesivos</i>	<i>Construção</i>	<i>Papel</i>	<i>Outros</i>
Engomagem de tecidos	Polimerização	Aditivo para cimento e gesso	Revestimento com pigmento	Cerâmicas
Engomagem de fios	Envelopes	Selantes despregáveis	Crepe	Revestimentos separáveis
Estamparia	Etiquetas Encadernação			Desmoldantes Não-tecidos

3.7.6 Decomposição do PVA

A estabilidade térmica e decomposição do PVA foi estudada por Dunn *et al.* (1968) e por Tubbs e Wu (1973).

O PVA se decompõe pela perda de água dos dois grupos hidróxi adjacentes em temperaturas superiores a 150 °C. Duas ligações duplas são formadas em sua cadeia e à medida que mais delas são

formadas, ocorre uma descoloração do polímero. A temperatura de decomposição do PVA produzido por hidrólise ácida é menor que a temperatura de decomposição do PVA produzido por hidrólise alcalina.

Dependendo da duração e da intensidade do aquecimento do PVA seco pode ocorrer a separação de produtos gasosos acima de 110 °C. Análises com temperaturas acima de 180 °C revelam decomposição do polímero.

O PVA parece ser estável em soluções aquosas em temperaturas normais, mesmo na presença de cloreto de sódio, íons ferrosos e oxigênio, os quais induzem a decomposição de vários polímeros solúveis em água (MOLYNEUX, 1983).

A decomposição microbiológica do PVA tem sido assunto de vários estudos. Em geral, o polímero é biologicamente muito mais estável que os polímeros naturais ou naturais modificados que são usados para os mesmo fins (MOLYNEUX, 1983).

3.8 POLI(N-VINIL-2-PIRROLIDONA)

A Poli(N-vinil-2-pirrolidona), ou PVP, é um polímero sintético, higroscópico e solúvel em água. O sucesso comercial do PVP é devido à sua compatibilidade biológica, não toxicidade, características adesivas e de formação de filmes, facilidade para formar complexos, comportamento relativamente inerte com relação a sais e ácidos, e sua resistência a degradação térmica em soluções (ROBINSON *et al.*, 1990).

3.8.1. Obtenção da Poli(N-vinil-2-pirrolidona)

A Poli(N-vinil-2-pirrolidona) é um polímero vinílico, formado por cadeias de múltiplos meros de vinilpirrolidona. O PVP é obtido através da polimerização vinílica via radicais livres.

A estrutura química do PVP é apresentada na Figura 7.

de PVP com peso molecular baixo, 2000 por exemplo, apresenta quase nenhuma diferença visual de água pura. Enquanto uma solução aquosa concentrada (20%) de PVP com peso molecular alto, 1.000.000 por exemplo, oferece uma alta viscosidade, entre 6 e 25 Pa.s (BÜHLER, 2001).

A viscosidade da solução de PVP aumenta com o aumento da concentração. Entretanto, a viscosidade diminui rapidamente com o aumento da temperatura.

3.8.3 Uso da Poli(N-vinil-2-pirrolidona)

Devido às suas diversas propriedades, o PVP encontra importantes aplicações em vários tipos de indústrias. Na indústria de alimentos é utilizado em materiais de embalagem que estão em contato com os alimentos e também na estabilização de cor de bebidas, tais como vinho branco, suco de frutas e vinagre. Na indústria de tintas e pigmentos, a aplicação do PVP melhora a solubilidades da tinta.

Na indústria têxtil, o PVP também pode ser utilizado formando um complexo com iodo (PVP-I) no acabamento final de fibras de algodão para aumentar suas propriedades antibactericidas (FAHMY *et al.*, 2009).

Na indústria de celulose, o PVP é utilizado como dispersante de pigmentos em papéis. Ao mesmo tempo, realça a receptividade da tinta no recobrimento destes papéis e fibras hidrofóbicas, tais como poliácridonitrila, poliésteres, nylon e celulose, bem como eferece uma homogeneidade à superfície dos papéis.

A Poli(N-vinil-2-pirrolidona) é bastante utilizada na produção de hidrogéis que são empregados em uma variedade de aplicações biomédicas, incluindo curativos, sistema de liberação de remédios no organismo e engenharia de tecido humano (D'ERRICO *et al.*, 2008). O PVP é usado como um veículo em comprimidos farmacêuticos, sendo completamente inerte em humanos - ele simplesmente passa através do corpo quando administrado oralmente.

Os hidrogéis de PVP podem ser formados por polimerização do monômero ou por reticulação do polímero pré-formado. A primeira forma leva à hidrogéis contendo monômeros residuais tóxicos, sendo necessária purificação antes do uso, tornando o processo mais caro. Por outro lado, a formação de hidrogéis por reticulação resulta em um

produto livre de monômeros residuais potencialmente tóxicos, não sendo necessária nenhuma purificação (D'ERRICO *et al.*, 2008).

Um processo que pode ser utilizado para reticulação do PVP é a irradiação de luz ultravioleta (UV) com lâmpadas de mercúrio de baixa pressão, que promove inicialmente a radiólise da água e em seguida a reticulação do polímero (FECHINE *et al.*, 2004; LOPÉRGOLO *et al.*, 2003).

3.8.4 Decomposição do PVP

A poli(N-vinil-2-pirrolidona) parece ser estável na fase sólida sob condições normais de estocagem. Em solução aquosa, medidas de pressão osmótica indicam que o polímero é estável quando armazenado em temperaturas normais. Entretanto, medidas de viscosidade de longos períodos de tempo de amostras de polímero de alto peso molecular revelam uma pequena degradação em temperatura normal levando a queda na viscosidade intrínseca. Esta degradação parece envolver a hidrólise de ligações fracas na cadeia do polímero (MOLUNEUX, 1983).

3.9 PROCESSOS DE RETICULAÇÃO POLIMÉRICA

Reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como *crosslinking* ou ligação cruzada.

As reticulações entre cadeias poliméricas podem ser de diferentes comprimentos dependendo do método de reticulação e das condições específicas empregadas.

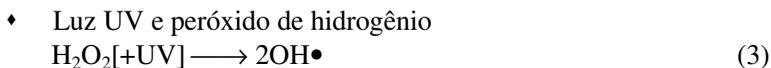
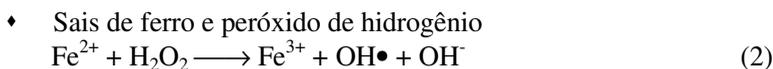
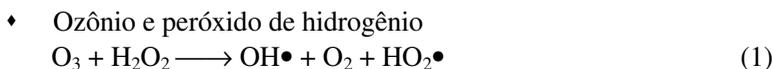
Ao variar o número de reticulação podem-se obter polímeros levemente ou altamente reticulados. Quando o número de reticulações é suficientemente alto, um polímero de cadeia tridimensional é produzido, no qual todas as cadeias poliméricas em uma amostra ligaram-se para formar uma molécula gigante. Reticulações leves são utilizadas para conferir boas propriedades de recobrimento para polímeros. Altos graus de reticulação são usados para conferir alta rigidez e estabilidade dimensional (sob condições de calor) para os polímeros. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida (ODIAN, 2004).

A reticulação pode ocorrer durante o processo de polimerização, devido ao uso de monômeros apropriados, e também após a polimerização através de várias reações químicas, tais como: reação de fenton, reação foto-Fenton, com a utilização de agentes reticulantes e também por irradiação com luz ultravioleta.

3.9.1 Reação de Fenton

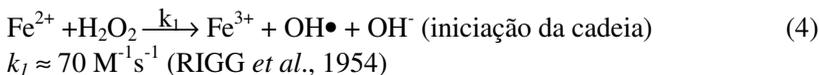
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um forte oxidante e sua aplicação no tratamento de poluentes orgânicos e inorgânicos já está bem estabelecida.

Oxidação através de H_2O_2 sozinho não é efetiva para altas concentrações de certos contaminantes, como compostos aromáticos altamente clorados e compostos inorgânicos, devido à baixa taxa de reação a razoáveis concentrações de H_2O_2 . Sais metálicos de transição (sais de ferro, por exemplo), ozônio e luz UV podem ativar H_2O_2 para formar radicais hidroxilas que são fortes oxidantes, conforme os seguintes processos (NEYENS e BAEYENS, 2003):



O processo de oxidação utilizando ativação do H_2O_2 por sais de ferro é conhecido como reação Fenton (KITIS *et al.*, 1999; YOON *et al.*, 2001; LU *et al.*, 2001).

O íon ferroso (Fe^{2+}) inicia a decomposição de H_2O_2 , resultando em uma geração de radicais hidroxilas. A geração dos radicais envolve uma seqüência de reações complexa em uma solução aquosa:





Além disso, os íons de ferro III recém formados podem decompor o peróxido de hidrogênio, fazendo com que ele seja decomposto em água e oxigênio. Íons de ferro e radicais são também formados na reação. As reações são mostradas nas equações (6)-(10).



Como pode ser visto na reação (10), H_2O_2 pode agir como um capturador de radicais hidroxilas, bem como um iniciador (reação 4).

Radicais hidroxilas reagem com compostos orgânicos de vários modos, sendo que a abstração de hidrogênio é uma das mais importantes, reação (11).



Portanto, nestes processos oxidativos a competição pelo radical de carbono formado ($\text{R}\cdot$) é dada pelos valores relativos de $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{RH}]$ e $[\text{Fe}^{3+}]$ presentes. A oxidação ocorre preferencialmente em sistemas com alta concentração de H_2O_2 , enquanto que a dimerização ou reticulação (no caso de polímeros) ocorre em sistemas com alta concentração de $[\text{RH}]$, ou seja, alta concentração de polímeros.

No caso de polímeros, a reticulação ocorre devido à recombinação de dois macro-radicais de carbono ($R\bullet$) através da formação de ligações covalentes entre estes radicais, o que pode fornecer uma fração insolúvel, conhecida como fração gel (BARROS, 2007).

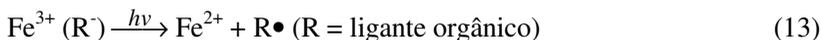
Contudo, entende-se que a reação de Fenton ocorre por meio de produção de radicais hidroxilas formados pela oxidação de sais ferrosos em presença de peróxido de hidrogênio. Estes radicais hidroxila produzidos também são os responsáveis pela reticulação do PVP via reação de Fenton.

Barros *et al.* (2006) avaliaram o processo de reticulação da solução aquosa de Poli(N-vinil-2-pirrolidona) via reação Fenton. A rápida cinética observada para a reação Fenton foi antecipada como a maior vantagem. Os resultados mostraram que um hidrogel pode ser produzido pela reticulação da solução de Poli(N-vinil-2-pirrolidona) usando um reagente Fenton, através do sistema redox. Os radicais hidroxila são provavelmente os intermediários de “alta energia” responsáveis pela formação de macro-radicais, seguidos de reações de recombinação. Os autores verificaram que as principais variáveis controladoras do processo são a concentração da Poli(N-vinil-2-pirrolidona), pH e a razão $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$. Também foi verificado pelos autores que o aspecto importante do processo de reticulação via reação Fenton é a possibilidade da produção instantânea do hidrogel, com um produto consistente formado dentro de 5 a 10 segundos.

3.9.2 Reação foto-Fenton

A reação foto-Fenton, que combina H_2O_2 e um catalisador de ferro com luz UV-A na região visível, é especialmente poderosa para tratamento de efluentes e é utilizada como um processo avançado de oxidação. O oxidante ativo nos sistemas foto-Fenton é o radical hidroxila ($OH\bullet$).

A origem dos radicais hidroxila para o sistema Fenton é apresentada nas equações (4)-(10). Para o foto-Fenton, a taxa de formação de radicais hidroxila aumenta pelas foto-reações de H_2O_2 ($\lambda < \approx 360\text{nm}$) e/ou Fe^{3+} que produzem $OH\bullet$ diretamente ou regeneram Fe^{2+} , como mostram as equações (12)-(14) (PIGNATELLO *et al.*, 1999; HUANG *et al.*, 2008, GIROTO *et al.*, 2008).



A Figura 8 mostra as reações envolvidas.

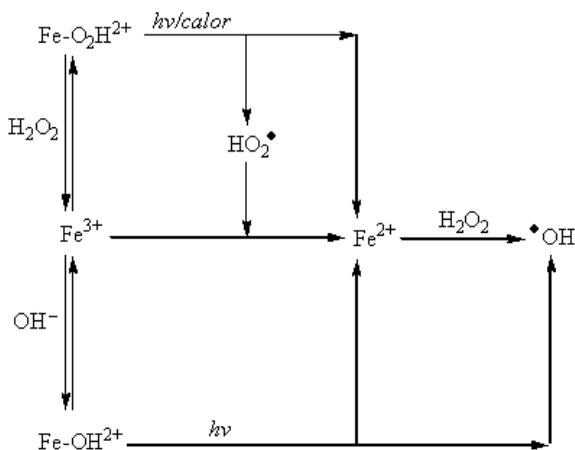


Figura 8: Reações Foto-Fenton, para produção do radical hidroxila (FECHINE *et al.*, 2004).

3.9.3 Radiação UV

O efeito da radiação em materiais poliméricos é uma área de estudo que vem crescendo rapidamente. Os métodos de aplicação de radiação envolvem radiação ionizante, tais como fontes gama e feixe de elétrons ou radiação ultravioleta de lâmpadas ou lasers. No caso da radiação ionizante, a absorção inicial é tipicamente um processo randômico e leva a produção de radicais livres e espécies iônicas; por outro lado, a absorção ultravioleta é específica em sítios moleculares e leva a estados eletronicamente excitados. Pequenas aplicações de radiação podem induzir mudanças acentuadas nas propriedades físicas e químicas dos polímeros, e o aumento dessas mudanças depende da estrutura química de um polímero em particular. Em alguns casos, um

pequeno grau de reticulação entre as cadeias poliméricas pode afetar dramaticamente a força ou a solubilidade de um polímero (REICHMANIS *et al.*, 1993).

Fontes clássicas de radiação ultravioleta incluem lâmpadas de baixa pressão de mercúrio, que emitem uma onda suave de radiação ultravioleta com um ponto de radiação mais alto que 253.7 nm (UV-C), e lâmpadas de arco de xenônio que emitem em uma faixa larga de comprimento de onda abrangendo as regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo (200-1500 nm) (FRESCHI *et al.*, 2000).

A radiação UV é dividida em três tipos diferentes, como é descrito na Tabela 3 juntamente com seus efeitos característicos:

Tabela 3 – Tipos de radiação UV e os efeitos causados

Descrição	Intervalo do comprimento de onda (nm)	Efeito comum
UVA	320 - 400	BRONZEADO
UVB	280 - 320	QUEIMADURA DE PELE
UVC	100 - 280	GERMICIDA

A radiação UV, ao interagir com polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações permanentes na sua estrutura química. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material

As soluções poliméricas para recobrimento de superfícies consistem de oligômeros, monômeros, fotoiniciadores, pigmentos e aditivos. Materiais que podem absorver a radiação UV são adicionados às soluções como aditivos para proteger o recobrimento de produtos que são submetidos a condições ambientais externas. Estes absorvedores são sistemas aromáticos modificados, transparentes à luz visível e capazes de adsorver a radiação UV formando espécies reativas com baixo tempo de vida média.

Miranda *et al.* (2001) estudaram a reticulação e modificação do PVA via radiação ultravioleta na presença de sensibilizadores, como o benzoato de sódio. Através das análises de FTIR do PVA irradiado, mostraram que o sensibilizador foi decomposto por fotólise. Os pesquisadores confirmaram a sugestão de Takakura *et al.* (1965), de que o sensibilizador, sob radiação, é inicialmente convertido em um

intermediário e posteriormente decomposto em um radical suficientemente reativo para abstrair um átomo de hidrogênio da cadeia do polímero e gerar um radical polimérico. Esses radicais reagem com os grupos OH formando pontes entre as cadeias, levando à reticulação e insolubilização do PVA.

Kaczmarek e Podgórski (2007b) verificaram que a exposição do PVA puro, sem sensibilizadores, à radiação UV-C leva a uma inicial degradação das cadeias poliméricas com formação de radicais livres. Esses radicais livres formados podem propagar a degradação da cadeia ou podem se recombinar, promovendo assim o processo de reticulação.

A reticulação da Poli(N-vinil-2-pirrolidona) também pode ser promovida pela irradiação com UV. De acordo com Fechine *et al.* (2006) as reticulações do PVP são o produto da recombinação de macro-radicais produzidos pela fotólise direta do PVP, como mostra o esquema da Figura 9.

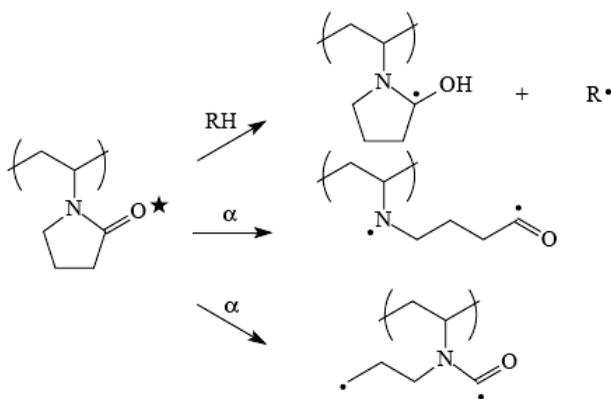


Figura 9: Fotólise do PVP (FECHINE *et al.*, 2006).

Aarhi *et al.* (2007), também estudaram o comportamento do PVP após exposição à radiação UV e perceberam a inicial quebra das cadeias poliméricas. Se a intensidade e o tempo de radiação forem controlados, essas cadeias podem se rearranjar e iniciar o processo de reticulação. A radiação UV pode ser ainda mais eficiente se combinada com outras técnicas de degradação como irradiação ultrassônica, degradação térmica, reação Fenton. As características do produto final

desejado é que definem a combinação das técnicas e as condições de operação.

3.9.4 Agentes reticulantes

Agentes reticulantes são substâncias que promovem ou regulam a formação de ligações covalentes entre cadeias poliméricas, unindo-as para criar uma estrutura mais rígida.

Existe uma grande variedade de agentes reticulantes para o PVA e PVP, tais como o ácido maleico, formaldeído, glutaraldeído, entre outros. O modo de reação intramolecular e intermolecular do processo de reticulação pode ser ajustado por esses agentes reticulantes específicos ou pelas condições de operação. Cada agente reticulante confere características específicas ao produto, de acordo com o objetivo do trabalho. Por exemplo, para melhorar a permeabilidade e seletividade do processo de pervaporização, o PVA é reticulado com glicidoxipropiltrimetoxissilano para produzir membranas híbridas de PVA-sílica (PENG *et al.*, 2005). Com o objetivo de reduzir o inchamento do PVA para a pervaporização de etanol aquoso, membranas de PVA foram reticuladas com tetraetoxissilano (URAGAMI *et al.*, 2002). Essa reticulação química das membranas é baseada nas reações entre os agentes reticulantes e os vários grupos hidroxila do PVA (FIGUEIREDO *et al.*, 2009).

Atualmente o glutaraldeído tem se destacado como um eficiente agente reticulante devido a ausência de tratamentos térmicos necessários para conduzir a reação de reticulação (FIGUEIREDO *et al.*, 2009). O glutaraldeído encontra uma extensa aplicação nas ciências biológicas, como um fixador para microscopia eletrônica, como um agente reticulante para modificações químicas de proteínas e como um agente esterilizador (FRIGERIO e SHAW, 1969; GILLET e GULL, 1972). Recentemente o uso de glutaraldeído tem crescido no preparo de géis poliméricos reticulados para uso em separações biológicas, incluindo redes de eletroforese, membranas de separação, e também no desenvolvimento de agentes dosadores de medicamentos (POSPICHAL *et al.*, 1991; GUDEMAN e PEPPAS, 1995; MI *et al.*, 2000; PURSS *et al.*, 2005).

Basiuk *et al.* (2009) investigaram os efeitos da reticulação do PVA com glutaraldeído em uma solução aquosa. De acordo com o

autor, o reagente liga-se às cadeias de PVA através de uma reação de acetalização, de acordo com o esquema a seguir.

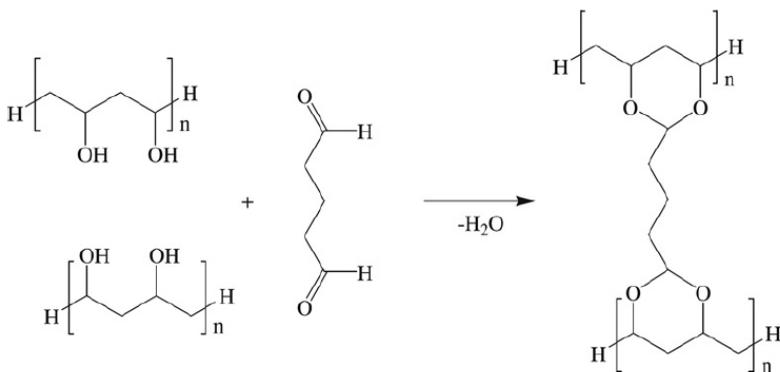


Figura 10: Esquema da reticulação do PVA com glutaraldeído.

Após estas etapas de recobrimento do fio de algodão e tratamento para aumentar sua resistência mecânica, este é encaminhado para as etapas seguintes do processamento têxtil que são a tecelagem e o tingimento.

3.10 TECELAGEM E TINGIMENTO

Designa-se por tecelagem o processo pelo qual se produzem os tecidos. Uma noção restrita, a mais antiga e que prevalece após vários séculos, refere-se ao cruzamento em ângulos retos de dois sistemas de fios paralelos: a teia e a trama.

Assim, os tecidos são produzidos pelo cruzamento da teia com a trama usando a máquina de tecer (ARAÚJO E CASTRO, 1986).

Após o acabamento, o tecido é submetido a uma inspeção para detectar defeitos de tecelagem que, quando possível, são corrigidos. Ao final da inspeção são iniciados os processos à úmido do beneficiamento primário, que compreendem: mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento. Esses tratamentos são realizados para eliminar óleos, ceras, pigmentos, marcações e sujeiras adquiridas durante os processos de fiação e tecelagem. Após essa etapa, o produto têxtil está limpo, brilhante, alvo e hidrofílico.

Após esta fase de preparação dos tecidos segue-se o tingimento.

O tingimento é executado para conferir cor aos fios ou tecidos. Os corantes são, em geral, moléculas pequenas que contêm dois componentes principais: o cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional que liga o corante à fibra.

A adsorção e retenção do corante a fibra pode ser química, física ou ambas, dependendo da fibra e do corante. O grau de adsorção é função de vários fatores, tais como tempo de contato, temperatura, pH e auxiliares químicos. Os produtos têxteis podem ser tingidos por três métodos, de acordo com a maneira de introdução do corante na fibra:

- a) tingimento por exaustão: difusão do corante dissolvido para o interior das fibras (contínuo ou em batelada);
- b) tingimento com pigmentos: deposição do corante insolúvel sobre a fibra e fixação com um ligante;
- c) tingimento com géis: incorporação do corante durante a produção de fibras sintéticas.

Os produtos auxiliares usados no tingimento podem constituir parte integrante do processo, como agentes redutores para tingimento com corantes a cuba, ou podem levar a melhorias do produto, tais como uniformidade do tingimento, propriedades de solidez, etc.

Após a etapa de tingimento, o tecido segue para o acabamento final, ou passa ainda por outro processo denominado estampagem, que objetiva conferir cor em locais específicos do tecido.

Na indústria têxtil o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, tais como elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viáveis economicamente (GUARATINI & ZANONI, 1999). Dessa forma, os produtos utilizados no decorrer do beneficiamento não podem comprometer esta etapa do processo, visto que a qualidade e uniformidade do tingimento do tecido são os primeiros atrativos detectados pelo consumidor, tornando-se fundamental para sua aprovação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL

O presente trabalho foi desenvolvido em diferentes laboratórios. A etapa inicial de recobrimento do fio têxtil foi desenvolvida no laboratório de análises da empresa Karsten S.A. e no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

O processo de reticulação polimérica foi realizado no Laboratório de Biomateriais Poliméricos, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, e no Laboratório de Transferência de Massa - LABMASSA.

Os ensaios de tração do fio de algodão foram realizados no Laboratório Polimat, do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Os ensaios de microscopia eletrônica (MEV) do fio foram realizados no laboratório LABMAT do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

As análises de toxicidade foram realizadas no Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX) no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

A análise de ressonância magnética nuclear, RMN, foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.2 MATERIAIS

Os principais materiais utilizados no desenvolvimento do trabalho foram o fio 100% algodão, penteado e com 518 T/m (torções/metro), o Poli(álcool vinílico) com peso molecular de 25.000 g/mol (98% hidrolisado), 78.000 g/mol (99,7% hidrolisado) e 133.000 g/mol (99% hidrolisado) e a Poli(N-vinil-2-pirrolidona) com peso

molecular de 40.000 e 1.000.000 g/mol, marca Polysciences, Inc. Os demais reagentes são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Reagentes utilizados

Reagente	Fornecedor
Álcool Etílico (CH ₃ CH ₂ OH)	Synth
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	Aldrich
Éter Etílico (C ₄ H ₁₀ O)	Synth
Cloreto de Ferro II (FeCl ₂)	Merck
Cloreto de Ferro III (FeCl ₃)	Merck
Glutaraldeído (C ₅ H ₈ O ₂)	Aldrich
Ácido acético (C ₂ H ₄ O ₂)	Synth
Acetato de Sódio (CH ₃ COONa)	J.T. Baker
I ₂	Merck
Iodeto de Potássio (KI)	Merck
Acetato de Potássio (C ₂ H ₃ KO ₂)	Synth
Nitrato de Magnésio (Mg(NO ₃) ₂)	Quimex
Sulfato de Potássio (K ₂ SO ₄)	Riedel-De Haën AG
Azul Turquesa Remazol	Hannover
Cloreto de Sódio (NaCl)	Dye Star
Carbonato de sódio anidro (barrilha - Na ₂ CO ₃)	Nuclear
Hidróxido de sódio (soda cáustica) (NaOH)	Quimex
	Coteminas

4.3 PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

4.3.1 Preparação do agente reticulante glutaraldeído

A solução de glutaraldeído foi preparada mediante diluição em água destilada para uma concentração de 1%.

4.3.2 Preparação da solução de peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio 19 M (concentração comercial) foi diluído em éter até uma concentração de 50 mM.

4.3.3 Preparação da solução de FeCl_2 para reação Fenton

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de FeCl_2 dissolvido em ácido clorídrico até uma concentração de 0,5 M. Em seguida a solução estoque foi diluída em água destilada até se obter uma concentração de 5 mM.

4.3.4 Preparação da solução de FeCl_3 para reação foto-Fenton

Para a reação foto-Fenton foi preparada uma solução de FeCl_3 dissolvido em água destilada até uma concentração de 5 mM.

4.4 RECOBRIMENTO DO FIO DE ALGODÃO

Os fios de algodão foram recobertos com os polímeros PVA e PVP, de diferentes pesos moleculares, nas concentrações de 2, 5 e 10% com o auxílio de um Foulard de engomagem, marca Mathis e modelo Foulard FVH, pressão de 1-5 bar entre os rolos, como ilustram as Figuras 11 e 12.



Figura 11: Foulard de engomagem – vista frontal.



Figura 12: Foulard de engomagem – vista superior.

Depois de recobertas, uma parte das amostras foi seca em temperatura ambiente e outra parte foi seca em uma Rama, marca Mathis, modelo LTE-S, com recirculação de ar a 90 e 150 °C, por aproximadamente 3 minutos, como mostra a Figura 13.

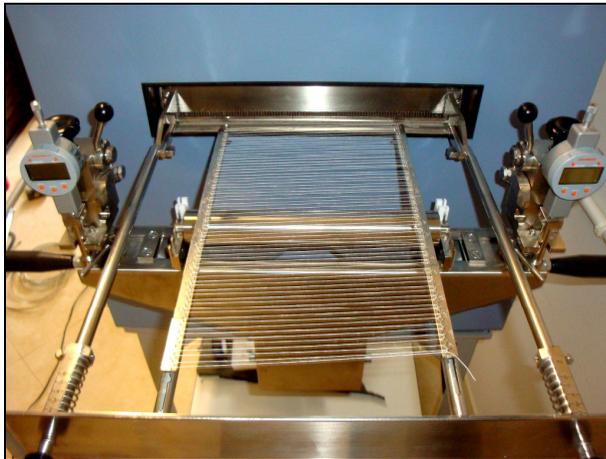


Figura 13: Rama para secagem do fio de algodão recoberto.

4.5 RETICULAÇÃO DA CAMADA DE RECOBRIMENTO DOS FIOS DE ALGODÃO

Os fios recobertos com PVP e PVA receberam diferentes tratamentos de reticulação que serão descritos nos itens que seguem.

4.5.1 Reticulação do PVP e PVA da camada de recobrimento via radiação UV-C

A camada de recobrimento polimérica de PVP e PVA foi reticulada mediante 1 hora de exposição à radiação UV-C em uma câmara LUZ CHEM ICH2, com lâmpadas de UV-C Sankyo Denki 68T5 com comprimento de onda de 254 nm, como ilustra a Figura 14.

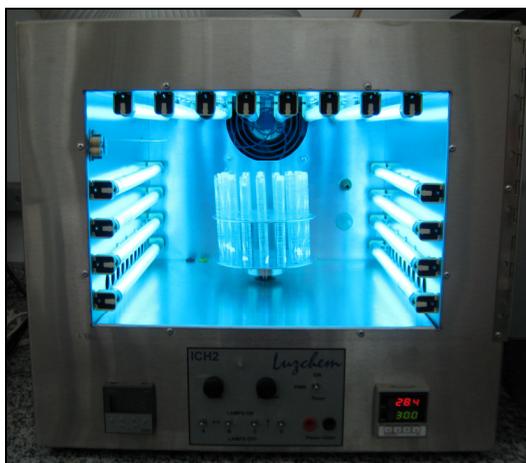


Figura 14: Câmara de UV com lâmpadas de comprimento de onda de 254 nm.

4.5.2 Reticulação do PVP da camada de recobrimento via radiação UV-C sensibilizada por H₂O₂

Os fios recobertos com PVP, conforme descrito no item 4.4, foram imersos na solução de peróxido de hidrogênio, preparada de acordo com o item 4.3.2, por 1 minuto e em seguida foram secos em

temperatura ambiente. O PVP da camada de recobrimento foi reticulado mediante exposição de 20 minutos à radiação UV-C em uma câmara LUZ CHEM ICH2, com lâmpadas de UV-C Sankyo Denki 68T5 com comprimento de onda de 254 nm.

4.5.3 Reticulação do PVP da camada de recobrimento via reação Fenton

Os fios recobertos com PVP, conforme descrito no item 4.4, foram imersos na solução de peróxido de hidrogênio, preparada de acordo com o item 4.3.2, por 1 minuto e depois foram secos em temperatura ambiente. Em seguida, os mesmos fios foram imersos em uma solução de FeCl_2 , preparada de acordo com o item 4.3.3, por 1 minuto e novamente secos em temperatura ambiente.

4.5.4 Reticulação do PVP da camada de recobrimento via reação foto-Fenton

Os fios recobertos com PVP, conforme descrito no item 4.4, foram imersos na solução de peróxido de hidrogênio, preparada de acordo com o item 4.3.2, por 1 minuto e depois foram secos em temperatura ambiente. Em seguida, os mesmos fios foram imersos em uma solução de FeCl_3 , preparada de acordo com o item 4.3.4, por 1 minuto e novamente secos em temperatura ambiente. O PVP da camada de recobrimento foi reticulado mediante 20 minutos de exposição à radiação UV-C em uma câmara LUZ CHEM ICH2, com lâmpadas de UV-C Sankyo Denki 68T5 com comprimento de onda de 366 nm, como ilustra a Figura 15.



Figura 15: Câmara UV com lâmpadas de comprimento de onda de 366 nm.

4.5.5 Reticulação do PVA da camada de recobrimento com glutaraldeído

Os fios recobertos com PVA, conforme descrito no item 4.4, foram imersos na solução de glutaraldeído, preparada conforme item 4.3.1, por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, os fios foram retirados da solução e o excesso de glutaraldeído foi removido com água destilada. Os fios foram secos em temperatura ambiente.

4.6 RETICULAÇÃO DO PVA E PVP DA CAMADA DE RECOBRIMENTO VIA RADIAÇÃO UV-C EM MEIO ÚMIDO

De modo a verificar a influência da umidade do fio ou da camada de recobrimento no processo de reticulação as fibras recobertas com PVA e PVP foram mantidas em dessecadores com umidade relativa controlada durante uma semana.

A umidade relativa no dessecador foi gerada a partir de uma solução salina saturada. A Tabela 5 (BRUNAUER *et al.*, 1938; ROCKLAND, 1960) apresenta uma relação de soluções salinas saturadas e a respectiva umidade relativa gerada em uma temperatura definida.

Tabela 5 – Relação de sais em soluções supersaturadas e suas respectivas umidades relativas

	T(°C) 15	T(°C) 20	T(°C) 25	T(°C) 30	T(°C) 35
Sais	UR(%)				
Hidróxido de potássio (KOH)	10	9	8	7	6
Acetato de potássio (KCH ₃ CO ₂)	24	23	23	23	23
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂ ·6H ₂ O)	33	33	33	32	32
Carbonato de potássio (K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O)	45	44	43	42	41
Nitrato de magnésio (MgNO ₃ ·6H ₂ O)	53	52	52	52	51
Nitrito de sódio (NaNO ₂)	-	66	65	63	62
Cloreto de sódio (NaCl)	75	75	75	75	75
Sulfato de Amônio ((NH ₄) ₂ SO ₄)	79	79	79	79	79
Cloreto de potássio (KCl)	87	86	86	84	84
Sulfato de potássio (K ₂ SO ₄)	97	97	97	97	96

Com o objetivo de fazer comparações, foram selecionadas três soluções salinas saturadas diferentes: acetato de potássio a 25°C, que gera uma umidade relativa de 23%; nitrato de magnésio a 25°C, que gera uma umidade relativa de 52% e sulfato de potássio a 25°C, que gera uma umidade relativa de 97%.

Após uma semana em ambiente de umidade relativa controlada, os fios recobertos foram reticulados via radiação UV-C, com lâmpadas de comprimento de onda de 254 nm.

4.7 ENSAIO DE TRAÇÃO DO FIO DE ALGODÃO

Nos ensaios de tensão/deformação, a deformação cresce linearmente com o tempo e a tensão de estiramento (tração) é medida em função da deformação. Esse tipo de teste é o mais usado na caracterização mecânica de materiais poliméricos (AKCELRUD, 2007).

Dessa forma, para verificar a resistência do fio à ruptura, foram realizados os ensaios de tração mecânica no equipamento Emic DL-2000, com uma célula de carga de 50 N. A técnica foi adaptada conforme as normas internacionais ASTM D 1445 – 95 *Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Cotton Fibers (Flat Bundle Method)* e D 1294 – 95a *Standard Test Method for Tensile Strength and Breaking Tenacity of Wool Fiber Bundles 1-in.* A Figura 16 ilustra o ensaio de tração.

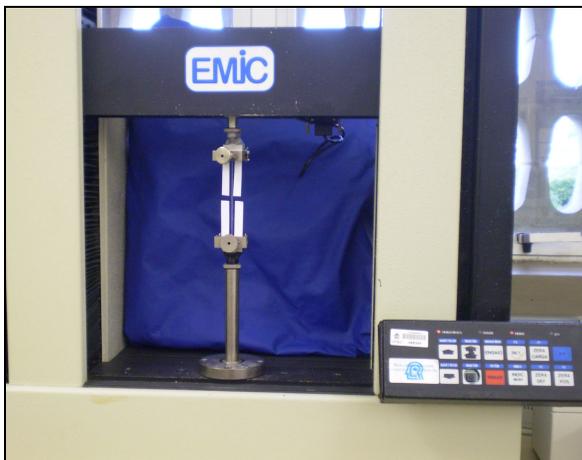


Figura 16: Equipamento Emic DL-2000.

Cada amostra do fio foi milimetricamente posicionada em um molde de papel para evitar possíveis deslizamentos do fio no suporte de tração. Depois de o molde estar ajustado ao equipamento, este teve as laterais cortadas para evitar qualquer influência na ruptura do fio durante a tração, como ilustram as Figuras 17 e 178

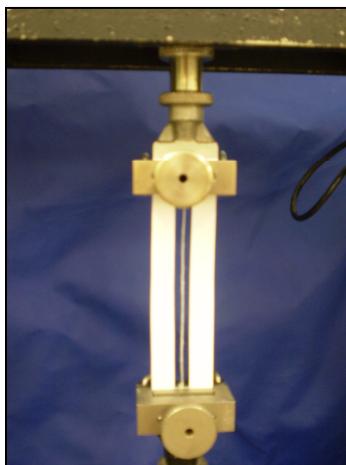


Figura 17: Ajuste do molde.



Figura 18: Corte lateral do molde.

Para cada condição de ensaio foram utilizados 10 corpos de prova, sendo tomada a média aritmética como resultado final.

4.8 CÁLCULO DA FRAÇÃO GEL

A fração gel dos polímeros foi medida por diferença de massa. O fio de algodão foi pesado em três diferentes etapas:

- a) cru, antes de ser recoberto;
- b) após recobrimento e reticulação;
- c) após recobrimento, reticulação e solubilização da camada de recobrimento polimérica em água destilada aquecida a 90 °C sob agitação magnética durante 30 minutos.

Através da fórmula (1) podemos conhecer a fração gel dos polímeros, ou seja, a parte que reticulou. A parte não reticulada, fração sol, é removida durante a solubilização, restando apenas a fração gel reticulada no fio.

$$g(\%) = \frac{m_{3\text{ fio}} - m_{1\text{ fio cru}}}{m_{2\text{ fio}} - m_{1\text{ fio cru}}} * 100 \quad (1)$$

onde:

$g(\%)$ é a fração gel

$m_{1\text{fio cru}}$ é a massa do fio de algodão antes do recobrimento (g);

$m_{2\text{fio}}$ é a massa do fio de algodão após recobrimento e reticulação (g);

$m_{3\text{fio}}$ é a massa do fio de algodão após solubilização da camada de recobrimento (g).

4.9 EXTRAÇÃO SOXHLET PARA MEMBRANAS DE PVA

A extração no soxhlet foi realizada para verificação da fração gel, fração insolúvel, de membranas de PVA sem a influência do fio de algodão.

A membrana de PVA foi obtida solubilizando o polímero com água destilada na concentração de 10%. Após solubilização, o polímero foi espalhado em uma placa de Petri e acondicionado em ambiente para secagem. Após a secagem, formou-se a membrana polimérica. As seguintes amostras de PVA foram analisadas:

- a) membrana de PVA (133.000 g/mol) sem exposição à radiação UV-C;
- b) membrana de PVA (133.000 g/mol) irradiada com UV-C durante 1 hora.

Após obtenção das amostras, estas foram solubilizadas no extrator soxhlet utilizando água como solvente. O tempo de duração do processo foi de 12 horas. Durante a extração a fração solúvel (fração sol) de PVA é solubilizada e extraída, restando a fração insolúvel, ou fração gel, reticulada.

A fração gel foi calculada de acordo com a fórmula (2).

$$g(\%) = \frac{m_{2f} - m_{0f}}{m_{1f} - m_{0f}} * 100 \quad (2)$$

onde:

m_{1f} é a massa do filtro com o polímero antes da extração (g)

m_{2f} é a massa do filtro com polímero após da extração (g);

m_{0f} é massa do filtro (g);

$g(\%)$ é a fração gel (insolúvel).

4.10 VERIFICAÇÃO DO *PICK UP* DE RECOBRIMENTO

O *pick up* de recobrimento representa a quantidade de polímero seco aderida na superfície do fio de algodão. O valor do *pick up* é dado em porcentagem referente à diferença de peso do fio antes e após o recobrimento.

O valor do *pick up* foi controlado através da compressão dos rolos do foulard no momento do recobrimento. O *pick up* máximo obtido através da compressão dos rolos variou entre 2,5 e 7%, dependendo do peso molecular e da concentração do polímero.

Para conseguir um valor maior de *pick up* foi necessário realizar um duplo recobrimento, ou seja, o fio recebeu a primeira camada de recobrimento através do foulard, foi seco e em seguida recebeu a segunda camada.

4.11 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA

A viscosidade dinâmica foi calculada para os seguintes polímeros: Poli(álcool vinílico), peso molecular 133.000 g/mol, concentração de 10% e Poli(N-vinil-2-pirrolidona), peso molecular 1.000.000 g/mol, concentração de 10%.

Para o cálculo da viscosidade dinâmica do PVA e PVP foi utilizado um viscosímetro tipo B3, viscosímetro de queda de esfera, seguindo a norma TGL 29 202/03.

A medição foi realizada de acordo com o tempo de queda de uma esfera específica e pré-selecionada dentro de um tubo cilíndrico, inclinado por 10 graus em relação a vertical, e preenchido com o polímero a ser examinado.

Após determinar o tempo de queda, a fórmula (3) foi utilizada para calcular a viscosidade dinâmica.

$$\eta = t(\rho_{esfera} - \rho_{polimero})K \quad (3)$$

onde:

η = viscosidade dinâmica (mPa.s);

t = tempo de queda da esfera (s);

ρ_{esfera} = densidade da esfera (g/cm³);

$\rho_{polimero}$ = densidade do polímero sob medição (g/cm³);

K = constante da esfera ($\text{mPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$).

A constante da esfera, K , é conhecida e tabelada de acordo com seu diâmetro. A densidade do polímero sob medição, $\rho_{\text{polímero}}$, foi calculada de acordo com a fórmula (4):

$$\rho_{\text{polímero}} = \left(\frac{P}{V}\right) + 0,0012 \quad (4)$$

onde P é o peso do líquido medido em uma balança analítica com *kit* para determinação de densidade, Mettler Toledo, e V é o volume do recipiente preenchido com o líquido a ser medido.

4.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de imagem do fio foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Philips, modelo XL30. Os fios analisados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) são identificados a seguir:

- a) fio 100% algodão cru;
- b) fio 100% algodão recoberto com polímero.

As imagens foram ampliadas até 1000 vezes.

4.13 TESTE DE TOXICIDADE AGUDA COM *DAPHNIA MAGNA*

Os testes de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* como organismo teste foram realizados pelo Laboratório de Toxicologia Ambiental (LABTOX).

A amostra analisada foi da camada de recobrimento polimérica removida do fio através de uma lavagem controlada no Jigger, marca Mathis, modelo WJ, com água destilada a 80°C. A relação de banho utilizada na lavagem foi de 1:10, ou seja, uma parte de fio de algodão e 10 partes de água destilada. As seguintes camadas de recobrimento foram removidas para análise:

- a) recobrimento com PVA de peso molecular 133.000 g/mol, concentrado 10 % e reticulado via radiação UV-C;
- b) recobrimento com PVP de peso molecular 1.000.000 g/mol, concentrado 10 % e reticulado via radiação UV-C.

A toxicidade aguda destas soluções foi determinada mediante elaboração de testes padronizados de acordo com a norma DIN 38412, cujos resultados foram expressos em Fator de Diluição (FD). O Fator de Diluição (FD) representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeito tóxico agudo aos organismos teste (FATMA, 2002).

O tempo de exposição do organismo teste ao efluente avaliado foi de 48 horas.

De acordo com a portaria nº 017/02 da FATMA – Fundação do Meio Ambiente, o limite máximo do fator de diluição para efluentes de origem têxtil é dois (2) (FATMA, 2002).

4.14 ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO – ¹³C-RMN

A análise foi realizada no equipamento de Espectroscopia Magnética Nuclear 400 MHz, modelo NMR AS 400, marca Varian, para o PVA de peso molecular 133.000 g/mol.

4.15 ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO

A análise foi realizada no Espectrofotômetro de Infravermelho de transformada de Fourier, modelo IR Prestige -21, marca Shimadzu, para o PVA de peso molecular 133.000 g/mol.

4.16 TINGIMENTO DO FIO DE ALGODÃO E TESTE DE SOLIDEZ

O processo de tingimento foi realizado com o objetivo de verificar a influência da aplicação dos polímeros na qualidade e característica do tecido após a etapa final de tingimento e lavagem.

Para facilitar o tingimento, amostras de tecido felpudo foram confeccionadas com o fio 100% algodão, para então receber os tratamentos de recobrimento e reticulação polimérica. Após a reticulação dos polímeros no tecido, via radiação UV-C, as amostras foram submetidas a uma lavagem para remoção da camada de recobrimento. A lavagem foi feita no Jigger, marca Mathis, modelo WJ,

com água destilada a 80 °C durante duas horas. A secagem das amostras de tecido foi feita em estufa com recirculação de ar a 60 °C.

O tingimento foi realizado no equipamento de laboratório para tingimento em canecos, marca Mathis, modelo ALT B9306, com microprocessador DATEX PICO II, utilizando o corante reativo Turquesa Remazol, apropriado para tingimento do algodão. O experimento foi realizado em triplicada e as seguintes amostras foram tingidas:

- a) tecido cru, sem recobrimento polimérico;
- b) tecido recoberto com PVA e reticulado;
- c) tecido recoberto com PVA, reticulado e lavado;
- d) tecido recoberto com PVP e reticulado;
- e) tecido recoberto com PVP, reticulado e lavado.

O tingimento foi realizado conforme instruções de fornecedor para tingimento com corante reativo, com adição de sal, cloreto de sódio (NaCl), barrilha de carbonato de sódio (Na₂CO₃), hidróxido de sódio (soda cáustica) e ácido acético (C₂H₄O₂) para fixação da cor.

Após tingimento as amostras foram lavadas, secas em temperatura ambiente e encaminhadas para um teste de solidez de cor à ação da lavagem.

O teste de solidez de cor foi realizado no Laboratório Lanteve do SENAI de Blumenau, SC, de acordo com a NBR 13097 na temperatura de 40°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo dos processos de reticulação empregados em fibras têxteis, 100 % algodão, recobertas com compostos poliméricos foi realizado visando encontrar o melhor método para aumentar a resistência mecânica à tração do fio de algodão.

Após cada modificação aferida ao fio, sua nova resistência mecânica foi medida através dos testes de tração mecânica, de acordo com o item 4.7.

Inicialmente foi testado o fio de algodão sem qualquer tipo de recobrimento, porém com variação de tempo de exposição à radiação UV-C. Os resultados do teste de tração são apresentados na Figura 19.

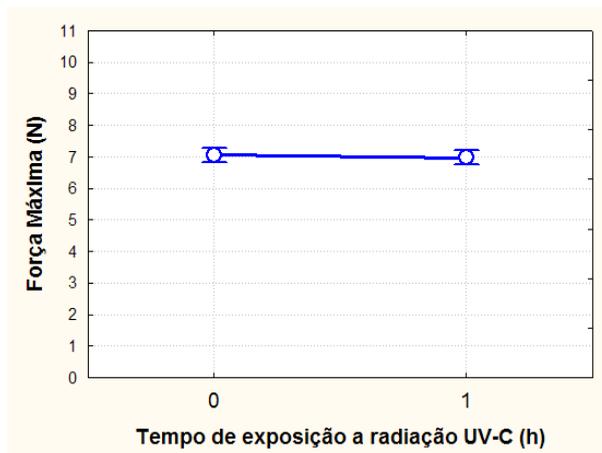


Figura 19: Teste de tração para o fio de algodão sem recobrimento polimérico com variação do tempo de exposição à radiação UV-C.

Na Figura 19 verifica-se que a resistência mecânica do fio de algodão cru, ou seja, sem recobrimento polimérico, exposto à radiação UV-C sofre uma queda de aproximadamente 1,16% se comparado ao fio cru não exposto à radiação.

Com base na ANOVA (Análise de Variância) do planejamento estatístico e adotando-se um nível de significância de 1%, foi calculado o nível p para os resultados de teste de tração. O nível p representa a probabilidade de erro que é envolvida ao aceitar um resultado como válido. A Tabela 6 mostra os resultados da ANOVA.

Tabela 6 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%

Efeito	ANOVA para Força Máxima				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
Intersecção	492,382*	1*	492,3829*	11146,19*	0,00000*
Tempo de exposição	0,016	1	0,0168	0,38	0,55446
Erro	0,353	8	0,0442		

* valores com variações significativas

De acordo com a Tabela 6, o nível p encontrado para variação do tempo de exposição à radiação UV-C é maior que 1%, ou seja, esta variação não é estatisticamente significativa. Este comportamento do fio, de não alteração das características mecânicas com a radiação UV-C, já era esperado uma vez que as fibras de algodão são compostas em até 96,5% de celulose (GOLDWAITH E GUTHRIE, 1954) e a celulose não tem grupos que absorvem a radiação UV-C no comprimento de onda de 254 nm. Portanto, esta variação pode ser atribuída a não uniformidade da fiação ou a simples manipulação experimental.

Antes de verificar o efeito da reticulação, o fio de algodão foi testado apenas com a camada de recobrimento polimérica. Para o processo de recobrimento, foi verificada a influência de alguns parâmetros como:

- a) tipo de polímero;
- b) peso molecular;
- c) concentração da solução polimérica;
- d) temperatura de secagem do fio.

Os fios de algodão foram recobertos com PVA e PVP seguindo o procedimento descrito no item 4.4, com *pick up* variando entre 2,5 e 7%.

Os resultados da ANOVA para variável dependente Força Máxima, do teste de tração do fio recoberto com PVP, usando nível de significância de 1 %, são apresentados na Tabela 7. A análise de variância é feita para os fatores principais e para suas interações lineares e quadráticas.

Tabela 7 – ANOVA para Força Máxima com nível de significância de 1% para fio recoberto com PVP

Fator	ANOVA para Força Máxima: R ² ajustado=0,84				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1) Peso Molecular (L)	29,403*	1*	29,40*	146,21*	0,000*
(2) Concentração (L)	59,559*	1*	59,55*	296,16*	0,000*
Concentração (Q)	7,020*	1*	7,02*	34,91*	0,000*
(3) Temperatura (L)	1,873*	1*	1,87*	9,31*	0,003*
1L x 2L	6,175*	1*	6,17*	30,70*	0,000*
1L x 2Q	4,443*	1*	4,44*	22,09*	0,000*
1L x 3L	9,513*	1*	9,51*	47,30*	0,000*
2L x 3L	0,211	1	0,21	1,05	0,307
2Q x 3L	0,759	1	0,75	3,77	0,055
Falta de ajuste	1,853	2	0,92	4,60	0,012
Erro Puro	16,894	84	0,20		
SS total	132,770	95			

* valores com variações significativas

De acordo com a Tabela 7, todas as variações dos fatores analisados foram significativas, com exceção da combinação lineares e quadráticas dos efeitos da concentração e temperatura, que apresentou o valor p maior que 1%. A Figura 20 apresenta o gráfico de pareto considerando apenas os fatores significativos que influenciaram nos resultados do teste de tração para o fio recoberto com PVP.

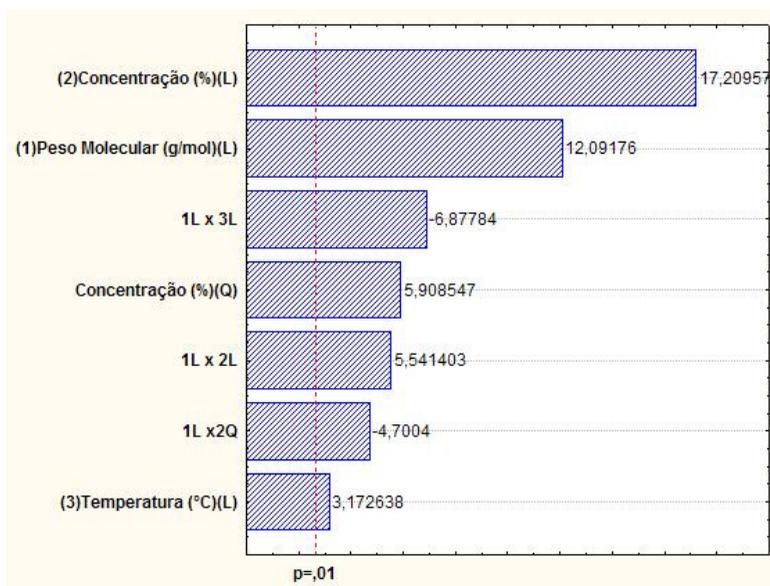


Figura 20: Gráfico de Pareto para o fio recoberto com PVP.

Como mostra a Figura 20, a concentração é o fator que mais influencia na melhora dos resultados, seguido do peso molecular. O efeito linear da temperatura apresentou o menor efeito sobre a variável resposta analisada.

A tabela dos coeficientes significativos do modelo estimado segundo análise da variância é apresentada a seguir.

Tabela 8 – Coeficientes de regressão para variável Força Máxima

Fator	Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima				
	Coeficiente de regressão	Erro Puro	t (84)	-95% Limite de Confiança	+95% Limite de Confiança
Média/Intersecção	3,68	0,314	11,70	3,0507	4,3000
(1) Peso Molecular (L)	$2,95 \cdot 10^{-6}$	0,000	6,64	0,0000	0,0000
(2) Concentração (L)	1,02	0,120	8,47	0,7809	1,2597
Concentração (Q)	$-7,19 \cdot 10^{-2}$	0,009	-7,46	-0,0911	-0,0527
(3) Temperatura (L)	$1,50 \cdot 10^{-2}$	0,002	7,20	0,0108	0,0190
1L x 2L	$-6,07 \cdot 10^{-7}$	0,000	-3,56	-0,0000	-0,0000
1L x 2Q	$6,40 \cdot 10^{-8}$	0,000	4,70	0,0000	0,0000
1L x 3L	$-2,02 \cdot 10^{-8}$	0,000	-6,87	-0,0000	-0,0000

A equação resultante da tabela dos coeficientes de regressão, para o teste de tração do fio recoberto com PVP, considerando apenas os fatores significativos dos resultados, é:

$$\text{Força Máxima} = 3,68 + 2,95 \cdot 10^{-6} * \text{PM} + 1,02 * \text{C} - 7,19 \cdot 10^{-2} * (\text{C})^2 + 1,5 \cdot 10^{-2} * \text{T} - 6,07 \cdot 10^{-7} * \text{PM} * \text{C} + 6,40 \cdot 10^{-8} * \text{PM} * (\text{C})^2 - 2,02 \cdot 10^{-8} * \text{T} * \text{PM} \quad (1)$$

onde PM é o peso molecular (g/mol), C é a concentração (%) do polímero e T é a temperatura (°C) de secagem do fio recoberto.

Com a equação do modelo apresentada, podem-se gerar os gráficos de superfície de resposta para o teste de tração realizado com o fio de algodão recoberto com PVP, como mostra a Figura 21.

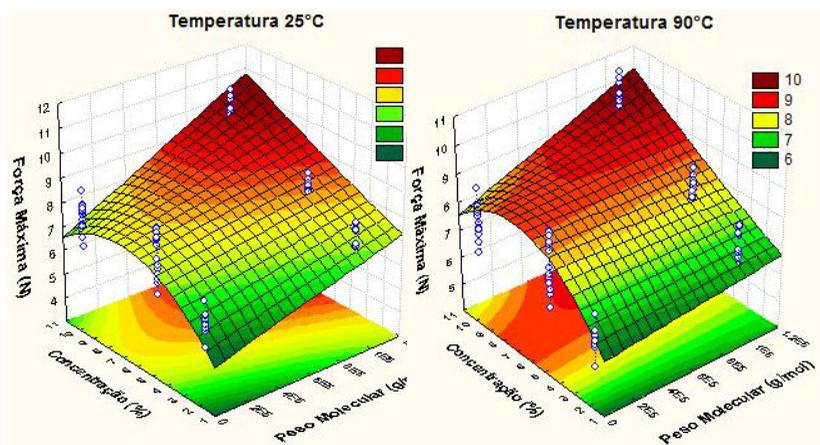


Figura 21: Teste de tração para o fio recoberto com PVP antes do processo de reticulação.

A Figura 21 já evidencia a melhora na resistência mecânica do fio com o simples recobrimento polimérico. O recobrimento do fio de algodão com PVP conferiu um aumento na resistência de 7,05 N (fio cru) para 9,85 N (considerando o melhor resultado: fio recoberto com PVP de peso molecular 1.000.000 g/mol, concentração da solução de 10% e seco em temperatura ambiente), ou seja, um aumento de quase 40%.

O simples recobrimento do fio promove o aumento de sua resistência, pois forma uma cápsula de polímero cilíndrica ao longo do

fio conferindo uma proteção superficial às fibras. A formação desta camada de recobrimento pode ver verificada através das imagens de microscopia eletrônica nas Figuras 51, 53 e 54, na seção 5.11.

Após conhecer a influência da camada de recobrimento de PVP na resistência do fio, estes passaram pelos seguintes processos de reticulação:

- a) reticulação via radiação UV-C;
- b) reticulação via radiação UV-C sensibilizada;
- c) reticulação via reação Fenton;
- d) reticulação via reação foto-Fenton.

5.1 RETICULAÇÃO DO PVP VIA RADIAÇÃO UV-C

Os resultados da ANOVA, adotando nível de significância de 1%, para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C, são apresentados na Tabela 9. A análise de variância é feita para os fatores principais e para suas interações lineares e quadráticas

Tabela 9 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C

Fator	ANOVA para Força Máxima: R^2 ajustado=0,70				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1) Peso Molecular ((L)	14,591*	1*	14,591*	87,235*	0,0000*
(2) Concentração (L)	24,962*	1*	24,962*	149,240*	0,0000*
Concentração (Q)	0,134	1	0,134	0,805	0,3721
(3) Temperatura (L)	0,136	1	0,136	0,816	0,3689
1L x 2L	3,464*	1*	3,464*	20,711*	0,0000*
1L x 2Q	3,579*	1*	3,579*	21,400*	0,0000*
1L x 3L	1,535*	1*	1,535*	9,178*	0,0032*
2L x 3L	2,194*	1*	2,194*	13,117*	0,0005*
2Q x 3L	2,635*	1*	2,635*	15,756*	0,0001*
Falta de ajuste	9,020*	2*	4,510*	26,964*	0,0000*
Erro Puro	14,050	84	0,167		
SS total	78,203	95			

* valores com variações significativas

De acordo com a Tabela 9, o valor p encontrado para variação linear do peso molecular e da concentração é menor que 1%, portanto a variação é significativa. No entanto, o aumento da temperatura de 25 para 90 °C não apresentou uma melhora significativa na resistência do

fio de algodão, pois o valor p encontrado para a temperatura foi maior que 1%. Porém, combinando os efeitos lineares da temperatura com outros fatores lineares e quadráticos, tais como peso molecular e concentração, pode-se encontrar uma variação significativa dos resultados.

A Figura 22 apresenta o gráfico de pareto considerando apenas os fatores significativos que influenciaram nos resultados do teste de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C.

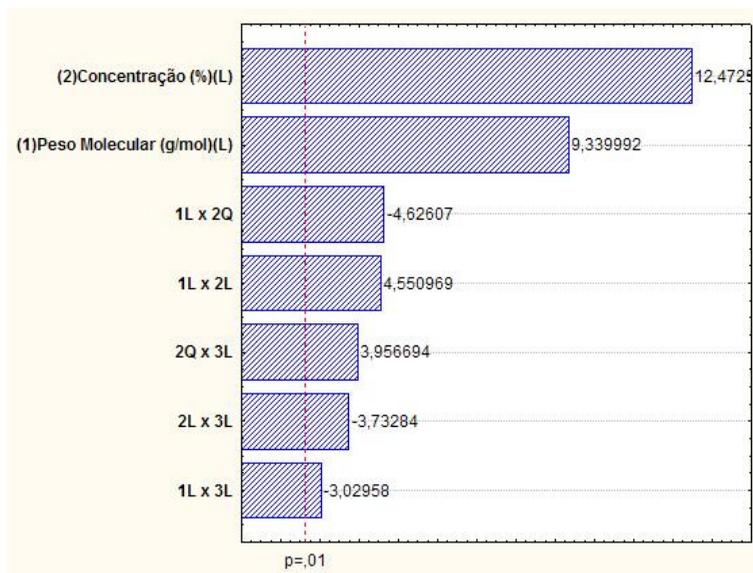


Figura 22: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C.

A Figura 22 mostra novamente que a concentração é o fator que mais influencia nos resultados do teste de tração mecânica, seguido do peso molecular. Neste caso o efeito linear da temperatura não apresentou nenhuma melhora significativa nos resultados.

Os coeficientes de regressão do modelo estimado segundo análise da variância, considerando os fatores com efeito significativo, são apresentados a Tabela 10.

Tabela 10 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima

Fator	Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima				
	Coeficiente de Regressão	Erro Puro	t (84)	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média/Intersecção	6,0965	0,173	35,196	5,7520	6,4409
(1) Peso Molecular (L)	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,000	6,059	0,0000	0,0000
(2) Concentração(L)	0,1790	0,026	6,692	0,1258	0,2322
1L x 2L	$-6,66 \cdot 10^{-7}$	0,000	-5,462	-0,0000	-0,0000
1L x 2Q	$6,54 \cdot 10^{-8}$	0,000	6,758	0,0000	0,0000
1L x 3L	$8,01 \cdot 10^{-9}$	0,000	-3,165	-0,0000	-0,0000
2L x 3L	0,0052	0,000	6,532	0,0036	0,0068
2Qx 3L	-0,0005	0,000	-7,017	-0,0007	-0,0004

A equação resultante da tabela dos coeficientes de regressão, para o teste de tração do fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C, considerando apenas os fatores significativos dos resultados, é:

$$\text{Força Máxima} = 6,096 + 2,0 \cdot 10^{-6} * \text{PM} + 0,18 * C - 6,66 \cdot 10^{-7} * \text{PM} * C + 6,54 \cdot 10^{-8} * \text{PM} * (C)^2 - 8,01 \cdot 10^{-9} * T * \text{PM} + 5,26 \cdot 10^{-3} * T * C - 5,59 \cdot 10^{-4} * T * (C)^2 \quad (2)$$

onde PM é o peso molecular (g/mol), C é a concentração (%) do polímero e T é a temperatura (°C) de secagem do fio recoberto.

Com a equação do modelo apresentada, podem-se gerar os gráficos de superfície de resposta para o teste de tração realizado com o fio de algodão recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C, como mostra a Figura 23.

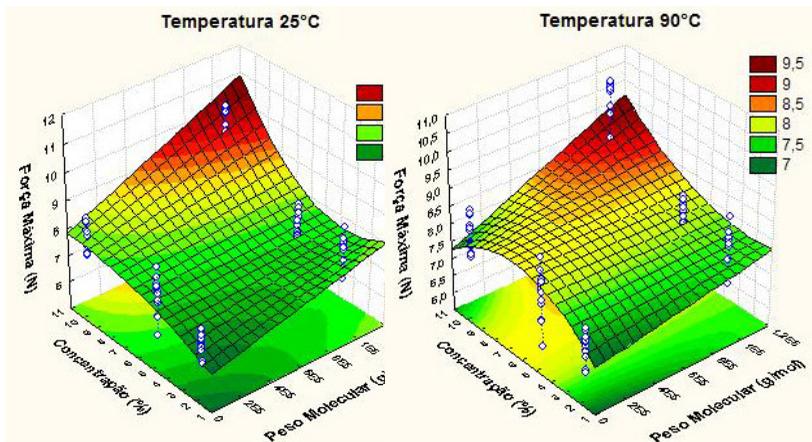


Figura 23: Testes de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C.

De acordo com a Figura 23, a exposição do fio recoberto com PVP à radiação UV-C aumentou a resistência mecânica de 9,85 N (fio somente recoberto) para 10,23 N (considerando melhor resultado: fio recoberto com polímero de maior peso molecular, 1.000.000 g/mol, solução de maior concentração, 10%, e seco em temperatura ambiente). Isto representa um aumento da resistência de aproximadamente 44% se comparado ao fio cru e 3% se comparado ao fio apenas recoberto com PVP.

A irradiação do PVP com luz UV-C ocasionou uma melhora pouco expressiva dos resultados (apenas 3%). É possível que o longo período de irradiação (1 hora) envolvido na reticulação UV-C seja responsável por esse resultado pouco expressivo. De acordo com Fachine *et al.* (2006) essas reações de reticulação do PVP resultam da recombinação de macro-radicaís produzidos pela fotólise direta do PVP com radiação UV.

5.2 RETICULAÇÃO DO PVP VIA RADIAÇÃO UV-C SENSITIZADA POR H₂O₂

O uso de sensibilizadores pode melhorar a eficiência de fotoprocessos. Neste trabalho, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foi utilizado como sensibilizador para acelerar a fotoreticulação. Sob

radiação UV-C, H_2O_2 sofre foto-homólise para produzir radicais hidroxila. Esta reação com PVP gera macrorradicais que colapsam para formar a ligação cruzada.

Inicialmente foi testado o fio de algodão sem qualquer tipo de recobrimento polimérico, porém este foi tratado com peróxido de hidrogênio e exposto à radiação UV-C. Dessa forma, pode-se conhecer o efeito do peróxido na resistência mecânica do fio de algodão, sem influência do polímero. Os resultados do teste são apresentados na Figura 24

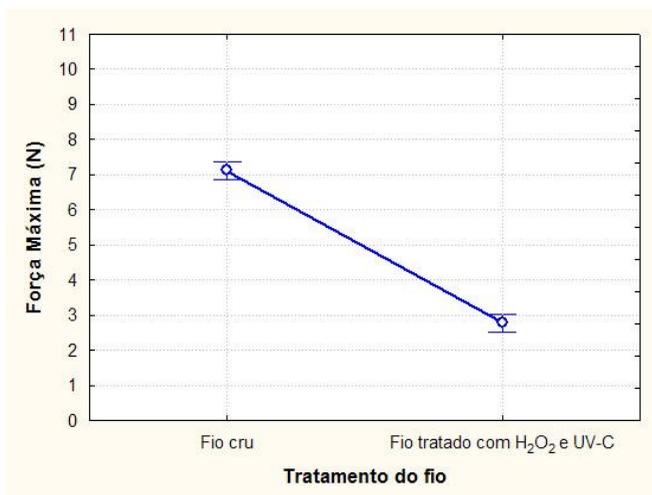


Figura 24: Teste de tração para o fio de algodão cru e tratado com peróxido de hidrogênio e radiação UV-C.

Na Figura 24 verifica-se que a resistência mecânica do fio de algodão tratado com H_2O_2 e radiação UV-C cai de 7,05N (fio cru) para 2,77N (fio tratado), ou seja, uma queda de aproximadamente 60,7% se comparado ao fio cru, sem recobrimento polimérico.

Os resultados da ANOVA para variável dependente Força Máxima, do teste de tração do fio tratado com H_2O_2 e radiação UV-C, usando nível de significância de 1 %, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – ANOVA para Força Máxima, com nível e significância de 1%, do fio tratado com H₂O₂ e UV-C

Efeito	ANOVA para Força Máxima				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
Intersecção	244,3325*	1*	244,332*	3713,260*	0,00000*
Tratamento do fio	47,1324*	1*	47,132*	716,298*	0,00000*
Erro	0,5264	8	0,065		

* valores com variações significativas

De acordo com a Tabela 11, o nível *p* encontrado para variação do tratamento do fio (cru e tratado com H₂O₂ e radiação UV-C) é menor que 1%, ou seja, esta variação é estatisticamente significativa. Isto mostra que o peróxido tem um efeito prejudicial se este for aplicado no fio cru sem nenhum recobrimento polimérico. Dessa forma, segue o estudo da verificação da influência do recobrimento polimérico na resistência do fio após reticulação via radiação UV-C sensibilizada com H₂O₂.

A Tabela 12 mostra os resultados da ANOVA para variável dependente Força Máxima, do teste de tração do fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C sensibilizada, ou seja, na presença de H₂O₂, com nível de significância de 1 %.

Tabela 12 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C sensibilizada

Fator	ANOVA para Força Máxima: R ² ajustado=0,73				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1) Peso Molecular (L)	1,429	1	1,429	3,0611	0,0929
(2) Concentração (L)	24,462*	1*	24,462*	52,3800*	0,0000*
Concentração (Q)	0,319	1	0,319	0,6845	0,4161
(3) Temperatura (L)	5,395*	1*	5,395*	11,5522*	0,0023*
1L x 2L	3,642	1	3,642	7,7997	0,0100
1L x 2Q	8,883*	1*	8,883*	19,0217*	0,0002*
1L x 3L	1,307	1	1,307	2,7990	0,1073
2L x 3L	1,575	1	1,575	3,3745	0,0786
2Q x 3L	0,236	1	0,236	0,5059	0,4837
Falta de ajuste	1,168	2	0,584	1,2511	0,3041
Erro Puro	11,208	24	0,467		
SS total	61,104	35			

* valores com variações significativas

Através dos valores apresentados na Tabela 12, pode-se afirmar que a mudança do peso molecular do PVP, de 40.000 g/mol para 1.000.000 g/mol, não gerou variação significativa nos resultados, pois o valor p encontrado para o peso molecular foi superior a 1%. Da mesma forma, sua combinação linear com outros fatores não foi significativa, com exceção da combinação com o efeito quadrático da concentração, que apresentou melhoras significativas nos resultados, pois a concentração exerce forte influência na resistência final.

O gráfico de pareto, considerando os fatores significativos, é apresentado na Figura 25.

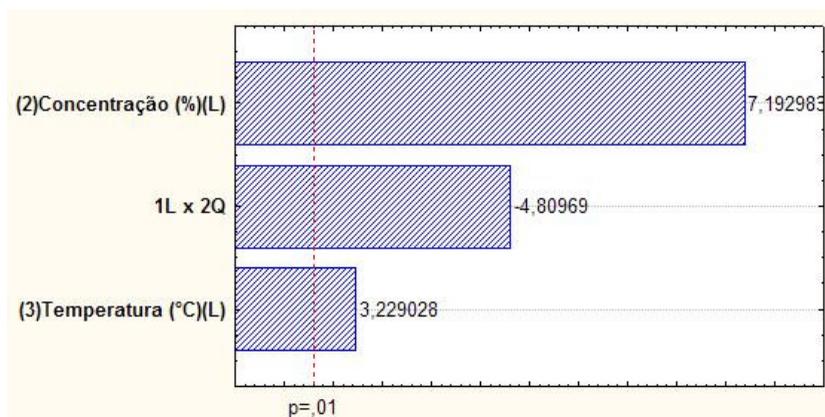


Figura 25: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C sensibilizada.

O gráfico de pareto da Figura 25 mostra novamente que o efeito linear da concentração é o fator que mais influencia nos resultados do teste de tração e o efeito linear da temperatura apresentou o menor efeito sobre a variável resposta analisada.

Os coeficientes de regressão do modelo estimado segundo análise da variância, considerando os fatores com efeito significativo, são apresentados a Tabela 13.

Tabela 13 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima

Fator	Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima				
	Coeficiente de Regressão	Erro Puro	t (24)	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média/Intersecção	2,9302	0,3079	9,5142	2,2945	3,5658
(2) Concentração(L)	0,2160	0,0427	5,0487	0,1277	0,3043
(3) Temperatura (L)	0,0113	0,0035	3,2290	0,0040	0,0185
1L x 2Q	$5,03 \cdot 10^{-9}$	0,0000	1,2745	-0,0000	0,0000

Seguindo a tabela dos coeficientes de regressão, considerando apenas os fatores significativos dos resultados, pode-se gerar a seguinte equação resultante:

$$Z = 2,93 + 0,216 * C + 1,13 \cdot 10^{-2} * T + 5,03 \cdot 10^{-9} * PM * (C)^2 \quad (3)$$

onde C é a concentração (%) do polímero e T é a temperatura (°C) de secagem do fio recoberto.

A Figura 26 apresenta os gráficos de superfície de resposta gerados a partir da equação resultante (3) para o teste de tração realizado com o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C sensitizada.

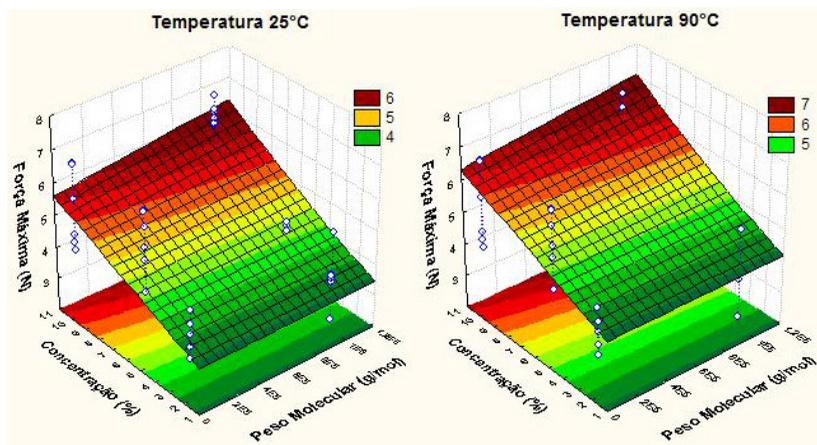


Figura 26: Testes de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C sensitizada.

A Figura 26 mostra que o tratamento com peróxido de hidrogênio diminuiu a resistência do fio recoberto de 10,23 N (fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C) para 6,63 N, uma redução de 35% da resistência mecânica do fio. Este resultado difere do esperado, pois de acordo com Fechine *et al.* (2004), o uso de baixas concentrações de H_2O_2 pode reduzir o tempo de exposição às lâmpadas de baixa pressão de Hg (UV-C) em uma ordem de magnitude, mantendo o mesmo nível de reticulação. Portanto, este tratamento deveria levar a um fio com resistência à tração igual ou semelhante ao fio reticulado via radiação UV-C (10,23 N), obtido por um processo de reticulação mais rápido. Este resultado indica que os radicais hidroxila produzidos pela foto-homólise do peróxido podem ser responsáveis pelas reações de degradação do fio e/ou polímero e pelas reações de reticulação, simultaneamente. Como mostrou a Figura 24, o peróxido agride fortemente o fio de algodão, promovendo diminuição de sua resistência mecânica. Portanto, a resistência conferida ao fio nesta etapa, ou seja, o aumento de 2,77N para 6,63N é principalmente devido ao recobrimento com o PVP.

5.3 RETICULAÇÃO DO PVP VIA REAÇÃO FENTON

O processo de oxidação utilizando ativação do H_2O_2 por sais de ferro é conhecido como reação Fenton. O efeito da aplicação de H_2O_2 e $FeCl_2$ no fio de algodão, sem recobrimento polimérico, é apresentado na Figura 27.

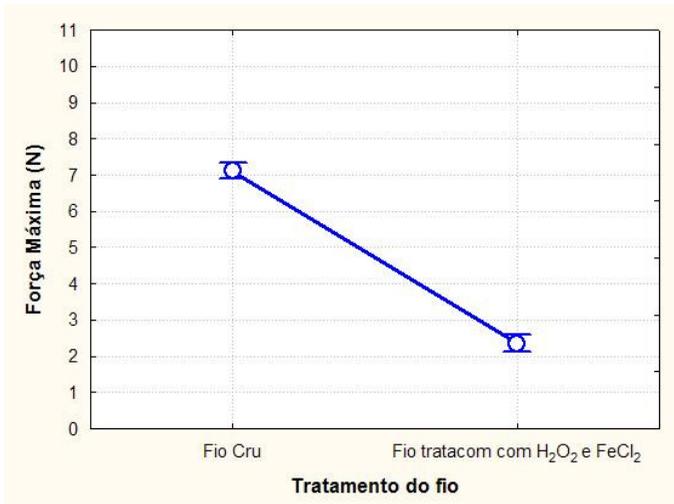


Figura 27: Teste de tração para o fio cru e tratado com H₂O₂ e FeCl₂.

Na Figura 27 verifica-se que a resistência mecânica do fio de algodão tratado com H₂O₂ e FeCl₂ sofre uma queda de aproximadamente 66,6% se comparado ao fio cru, sem recobrimento polimérico, ou seja, a resistência cai de 7,05N (fio cru) para 2,35N (fio tratado com H₂O₂ e FeCl₂).

Como foi visto no caso anterior, o peróxido agride o fio de algodão diminuindo drasticamente sua resistência mecânica. O efeito do peróxido somado ao efeito do FeCl₂ diminui ainda mais a resistência do fio.

Após verificação da aplicação do sistema Fenton na resistência mecânica do fio sem recobrimento, deseja-se conhecer o efeito da reação Fenton no processo de reticulação da camada de recobrimento polimérica do fio de algodão.

A Tabela 14 mostra os resultados da ANOVA, com nível de significância de 1 %, para o teste de tração do fio recoberto com PVP e reticulado via reação Fenton.

Tabela 14 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP e reticulado via reação Fenton

Fator	ANOVA para Força Máxima: R ² ajustado=0,72				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1) Peso Molecular (L)	3,4937*	1*	3,4936*	11,4012*	0,0012*
(2) Concentração (L)	5,1745*	1*	5,1745*	16,8866*	0,0001*
Concentração (Q)	13,0625*	1*	13,0625*	42,6285*	0,0000*
(3) Temperatura (L)	31,0595*	1*	31,0594*	101,3599*	0,0000*
1L x 2L	11,3102*	1*	11,3102*	36,9099*	0,0000*
1L x 2Q	5,1502*	1*	5,1501*	16,8071*	0,0001*
1L x 3L	11,4322*	1*	11,4321*	37,3079*	0,0000*
2L x 3L	5,3067*	1*	5,3067*	17,3180*	0,0001*
2Q x 3L	2,6427*	1*	2,6427*	8,6244*	0,0046*
Falta de ajuste	10,1244*	2*	5,0622*	16,5201*	0,0000*
Erro Puro	18,3857	60	0,3064		
SS total	118,6440	71			

* valores com variações significativas

A Tabela 14 indica que todas as variações dos parâmetros foram significativas. A Figura 28 apresenta o gráfico de pareto dos fatores significativos que influenciaram nos resultados deste teste de tração.

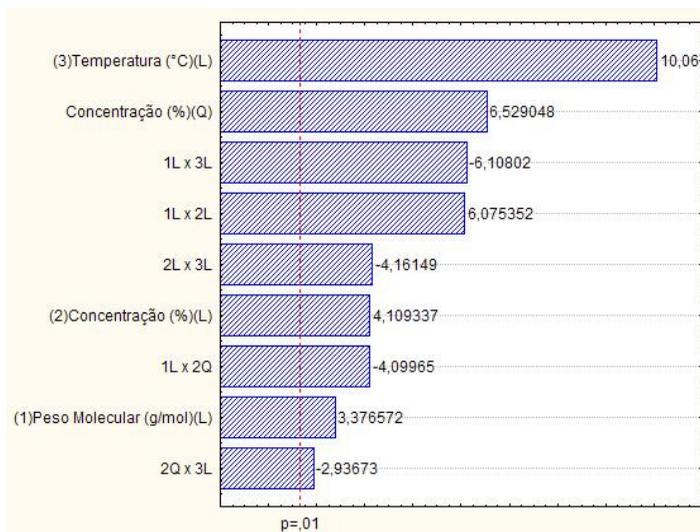


Figura 28: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP e reticulado via reação Fenton.

O gráfico de pareto da Figura 28 mostra que o efeito linear da temperatura é o fator que mais influencia nos resultados do teste de tração e o efeito quadrático da concentração também exerce forte influência sobre a variável resposta analisada.

Os coeficientes de regressão do modelo estimado segundo análise da variância são apresentados a Tabela 15.

Tabela 15 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima

Fator	Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima				
	Coeficiente de Regressão	Erro Puro	t (60)	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média/Intersecção	-0,1587	0,6589	-0,2409	-1,47675	1,15929
(1) Peso Molecular (L)	$2,40 \cdot 10^{-6}$	0,0000	3,7987	0,00000	0,00000
(2) Concentração(L)	1,9060	0,2680	7,1099	1,36977	2,44224
Concentração (Q)	-0,1506	0,0214	-7,0195	-0,19364	-0,10775
Temperatura (L)	0,0700	0,0089	7,8538	0,05217	0,08782
1L x 2L	$-7,025 \cdot 10^{-7}$	0,0000	-2,8970	-0,00000	-0,00000
1L x 2Q	$7,961 \cdot 10^{-8}$	0,0000	4,0996	0,00000	0,00000
1L x 3L	$-2,554 \cdot 10^{-8}$	0,0000	-6,1080	-0,00000	-0,00000
2L x 3L	-0,0126	0,0035	-3,5361	-0,01983	-0,00550
2Q x 3L	0,0008	0,0002	2,9367	0,00027	0,00141

Seguindo a tabela dos coeficientes de regressão, pode-se gerar a seguinte equação resultante:

$$\text{Força Máxima} = -0,1587 + 2,40 \cdot 10^{-6} * \text{PM} + 1,906 * \text{C} - 0,1506 * (\text{C})^2 + 0,07 * \text{T} - 7,025 \cdot 10^{-7} * \text{PM} * \text{C} + 7,961 \cdot 10^{-8} * \text{PM} * \text{C}^2 - 2,554 \cdot 10^{-8} * \text{T} * \text{PM} - 0,0126 * \text{T} * \text{C} + 8,423 \cdot 10^{-4} * \text{T} * \text{C}^2 \quad (4)$$

onde PM é o peso molecular (g/mol), C é a concentração (%) do polímero e T é a temperatura (°C) de secagem do fio recoberto.

Com a equação do modelo apresentada, podem-se gerar os gráficos de superfície de resposta para o teste de tração realizado com o fio de algodão recoberto com PVP e reticulado via reação Fenton, como mostra a Figura 29.

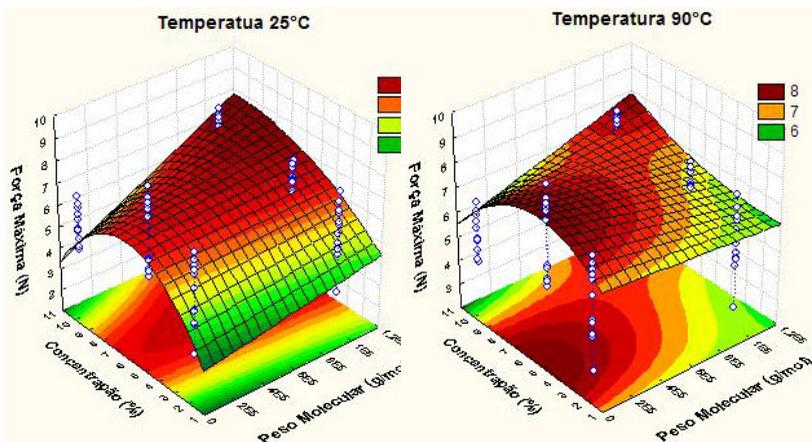


Figura 29: Testes de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via reação Fenton.

A reação Fenton diminuiu a resistência do fio de 9,85 N (fio recoberto com PVP) para 8,57 N (considerando melhor resultado: fio recoberto com PVP de peso molecular 40.000 g/mol, com concentração de 5%, seco à 90 °C e banhado na solução de FeCl₂).

A reação bimolecular de Fe²⁺ e H₂O₂ apresenta uma cinética relativamente rápida. Barros *et al.* (2006), estudou a produção de hidrogéis de PVP via reação Fenton e observou que quando duas soluções de PVP, uma contendo H₂O₂ e outra contendo FeCl₂, são misturadas, um consistente hidrogel é obtido quase instantaneamente, dentro de 5-10 segundos. No presente trabalho e no estudo de Barros *et al.* (2006), H₂O₂ é reduzido por Fe²⁺ para produzir radicais hidroxila e íons hidróxido. A Figura 30 apresenta algumas equações da produção de radicais hidroxila da reação Fenton.

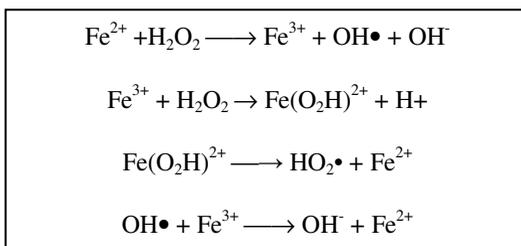


Figura 30: Reação Fenton.

A Figura 30 mostra que os radicais hidroxila são formados pela reação bimolecular primária. O aumento inicial imediato da concentração de radicais hidroxila leva a uma reticulação acelerada no início da reação Fenton. Embora o processo seja mais acelerado, não trouxe benefícios ao fio, tornando-o menos resistente. Isto pode acontecer devido a uma competição entre as reações de degradação, causadas pela presença de um sistema altamente oxidativo (como mostrou a Figura 27), e as reações de reticulação.

5.4 RETICULAÇÃO DO PVP VIA REAÇÃO FOTO-FENTON

A reação foto-Fenton é uma alternativa ao processo Fenton, onde um sal Fe^{3+} mais estável é utilizado em conexão com luz UV-A. A vantagem neste caso é o uso de uma fonte de radiação menos perigosa e de menor custo (lâmpadas de baixa pressão de Hg ou recobertas com fósforo).

O efeito da aplicação de H_2O_2 e FeCl_3 no fio de algodão, sem recobrimento polimérico, é apresentado na Figura 31.

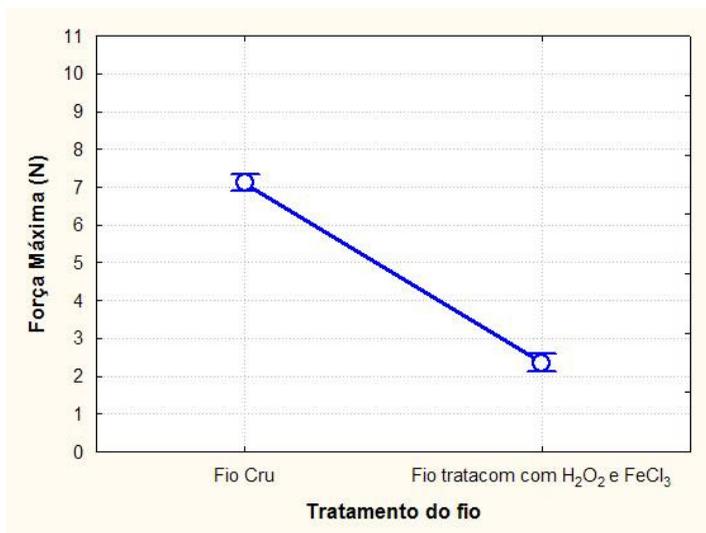


Figura 31: Teste de tração para o fio cru e tratado com H_2O_2 e FeCl_3 .

A Figura 31 apresenta o mesmo resultado encontrado para aplicação do sistema Fenton no fio cru, ou seja, uma queda de aproximadamente 66,6% da resistência mecânica do fio se comparado ao fio cru, sem recobrimento polimérico.

Após verificação da aplicação do sistema foto-Fenton na resistência mecânica do fio sem recobrimento, deseja-se conhecer o efeito da reação foto-Fenton no processo de reticulação da camada de recobrimento polimérica do fio de algodão.

A Tabela 16 mostra os resultados da ANOVA para o teste de tração do fio recoberto com PVP e reticulado via reação foto-Fenton, com nível de significância de 1 %.

Tabela 16 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP e reticulado via reação foto-Fenton

Fator	ANOVA para Força Máxima: R^2 ajustado=0,86				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1) Peso Molecular (L)	0,0516	1	0,0516	0,1277	0,72186
(2) Concentração (L)	84,0105*	1*	84,0105*	207,723*	0,00000*
Concentração (Q)	1,6728	1	1,6728	4,1361	0,04566
(3) Temperatura(L)	117,6407*	1*	117,6407*	290,877*	0,00000*
1L x 2L	18,0692*	1*	18,0692*	44,6777*	0,00000*
1L x 2Q	9,8006*	1*	9,8006*	24,2327*	0,00000*
1L x 3L	3,6001*	1*	3,6001*	8,9017*	0,00388*
2L x 3L	5,0700*	1*	5,0700*	12,5361*	0,00070*
2Q x 3L	0,4097	1	0,4097	1,0131	0,31754
Falta de ajuste	5,7779*	2*	2,8890*	7,1432*	0,00147*
Erro Puro	29,1193	72	0,4044		
SS total	284,3820	83			

* valores com variações significativas

Na Tabela 16, a análise de variância realizada para a força máxima aplicada ao fio indica que a variação do peso molecular do polímero de 40.000 para 1.000.000 g/mol não foi significativa, pois o valor do nível p calculado ficou maior que 1%. Todavia, a combinação dos efeitos do peso molecular com outros parâmetros apresentou resultados significativos. Já, os efeitos lineares da concentração e temperatura apresentaram variações significativas. A influência destes fatores também pode ser avaliada através do gráfico de pareto da Figura 32.

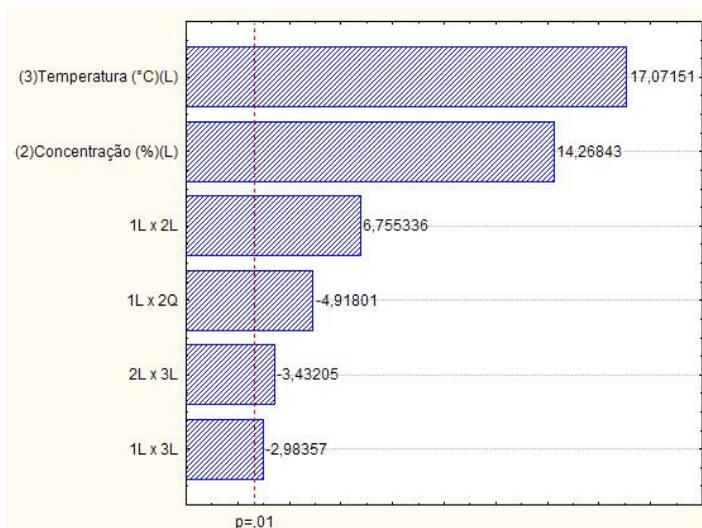


Figura 32: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVP e reticulado via reação foto-Fenton.

O gráfico de pareto da Figura 32 mostra que os efeitos lineares da temperatura e da concentração são os fatores que mais influenciam nos resultados deste teste de tração.

Os coeficientes de regressão do modelo estimado segundo análise da variância, considerando os fatores com efeito significativo, são apresentados a Tabela 17.

Tabela 17 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima

Fator	Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima				
	Coeficiente de Regressão	Erro Puro	t (72)	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média/Intersecção	1,017421	0,3130	3,2500	0,393374	1,64146
(2) Concentração(L)	0,268467	0,0472	5,6797	0,174241	0,36269
(3) Temperatura (L)	0,057985	0,0047	12,324	0,048606	0,06736
1L x 2L	$-1,348 \cdot 10^{-7}$	0,0000	-1,236	-0,000000	0,000000
1L x 2Q	$3,584 \cdot 10^{-8}$	0,0000	3,5713	0,000000	0,000000
1L x 3L	$-1,543 \cdot 10^{-8}$	0,0000	-3,947	-0,000000	-0,000000
2L x 3L	-0,002221	0,0006	-3,432	-0,003510	-0,00093

A equação resultante da tabela dos coeficientes de regressão, para o teste de tração do fio recoberto com PVP e reticulado via reação foto-Fenton, considerando apenas os fatores significativos dos resultados, é:

$$\text{Força Máxima} = 1,0174 + 0,2684 * C + 0,0579 * T - 1,348.10^{-7} * PM * C + 3,584.10^{-8} * PM * (C)^2 - 1,543.10^{-8} * T * PM - 0,00222 * T * C \quad (5)$$

onde PM é o peso molecular (g/mol), C é a concentração (%) do polímero e T é a temperatura (°C) de secagem do fio recoberto.

Com a equação do modelo apresentada, podem-se gerar os gráficos de superfície de resposta para o teste de tração realizado com o fio de algodão recoberto com PVP e reticulado via reação foto-Fenton, como mostra a Figura 33.

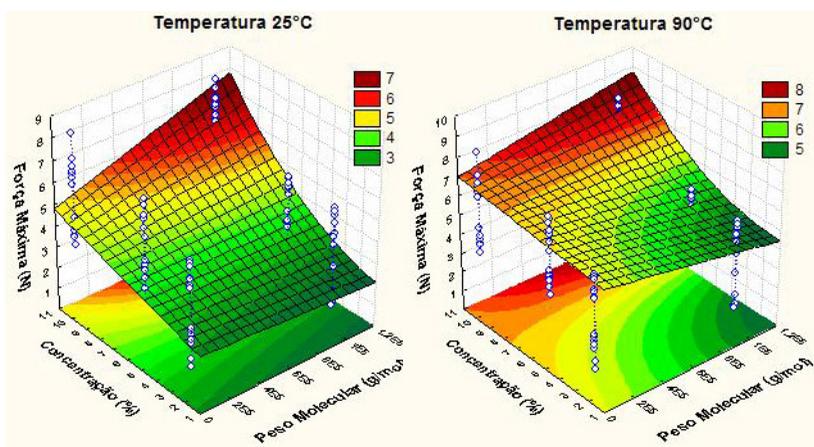


Figura 33: Teste de tração para o fio recoberto com PVP e reticulado via reação Foto-Fenton.

Neste estudo, nenhuma melhoria foi observada com as reações foto-Fenton, e a resistência final do fio recoberto com PVP ficou próxima a do fio cru sem nenhum recobrimento (7,50 N).

A reação foto-Fenton foi realizada com FeCl_3 ao invés de FeCl_2 , como na reação Fenton. Isto porque Fe^{3+} complexa com o peróxido ou com os radicais OH^\cdot presentes na solução, e esses complexos, $\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, são sensíveis a luz UV ($\lambda < \approx 360 \text{ nm}$), gerando Fe^{2+} e o radical hidroxila (OH^\cdot), o qual é responsável pela

reticulação do PVP. O Fe^{2+} gerado, na presença de H_2O_2 , é oxidado a Fe^{3+} e esta reação também gera $\text{OH}\bullet$. Nas reações foto-Fenton, a taxa de formação de $\text{OH}\bullet$ é aumentada pelas fotoreações de H_2O_2 ($\lambda < \approx 360 \text{ nm}$) e/ou Fe^{3+} , portanto, podem promover mais rapidamente as reações de degradação da cadeia polimérica em detrimento as reações de reticulação.

Normalmente, as reações de Fenton e foto-Fenton são utilizadas para degradação de compostos orgânicos em efluentes. Nesse caso, a reação foto-Fenton é mais rápida, pois como existe uma reciclagem de Fe^{2+} pela luz, mais radical $\text{OH}\bullet$ é produzido e os detritos são consumidos mais rapidamente. Para as reações de reticulação isso não ocorre, pois a quantidade de radical $\text{OH}\bullet$ necessária para que a reação foto-Fenton ocorra é menor do que quantidade necessária para as reações de degradação. Por isso, Fenton acaba sendo instantâneo, e o foto-Fenton, como precisa de um tempo de luz, fica mais lento.

Por fim, o melhor processo de reticulação do PVP, considerando todos os processos estudados, é o processo via radiação UV-C, em que a resistência do fio aumentou em 44%. É importante ressaltar que a reticulação via radiação UV-C resulta um produto livre de resíduos possivelmente tóxicos, e, portanto, nenhuma purificação é necessária, uma vez que o processo dispensa o uso de reagentes químicos. Nota-se também, através das tabelas de análise de variância, que a concentração da solução do polímero é o fator que mais influencia nos resultados finais de resistência do fio, com uma variação sempre significativa.

5.5 RETICULAÇÃO DO PVA

Antes de começar o estudo dos efeitos da reticulação do PVA, é importante conhecer a resistência conferida ao fio apenas com a camada de recobrimento polimérica.

Os resultados da ANOVA, com nível de significância de 1 %, são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVA

Fator	ANOVA para Força Máxima: R ² ajustado=0,82				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1) Peso Molecular (L)	13,1792*	1*	13,1792*	44,8511*	0,000000*
Peso Molecular (Q)	9,6853*	1*	9,6853*	32,9607*	0,000000*
(2) Concentração (L)	177,5101*	1*	177,5101*	604,0966*	0,000000*
Concentração (Q)	2,1414*	1*	2,1414*	7,2875*	0,007905*
(3) Temperatura (L)	0,2328	1	0,2328	0,7922	0,375132
1L x 2L	3,2449*	1*	3,2449*	11,0430*	0,001168*
1L x 2Q	0,0000	1	0,0000	0,0000	0,995947
1Q x 2L	19,3304*	1*	19,3304*	65,7846*	0,000000*
1Q x 2Q	11,4007*	1*	11,4007*	38,7985*	0,000000*
1L x 3L	0,8075	1	0,8075	2,7480	0,099885
1Q x 3L	3,9632*	1*	3,9632*	13,4873*	0,000355*
2L x 3L	0,4602	1	0,4602	1,5661	0,213110
2Q x 3L	3,7038*	1*	3,7038*	12,6047*	0,000543*
Falta de ajuste	10,6051*	4*	2,6513*	9,0227*	0,000002*
Erro Puro	36,7305	125	0,2938		
SS total	283,9826	142			

* valores com variações significativas

A Tabela 18 indica que o aumento da temperatura de secagem do polímero de 25 para 90 °C não gerou uma mudança significativa nos resultados. Porém, a variação dos outros parâmetros e a combinação entre eles apresentou uma variação significativa da resistência do fio. A concentração do PVA mostrou ser o fator que mais contribuiu para o aumento da resistência, como mostra o gráfico de Pareto da Figura 34.

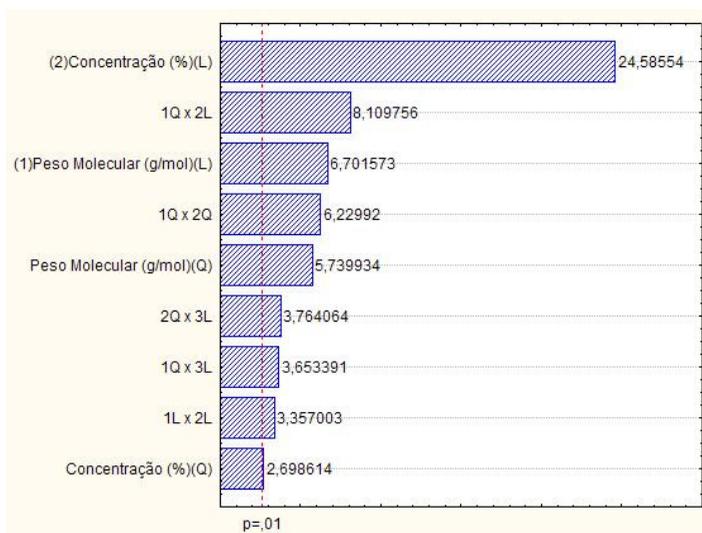


Figura 34: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVA.

O gráfico de pareto da Figura 34 mostra que o efeito linear da concentração é o fator que mais influencia nos resultados deste teste de tração.

Os coeficientes de regressão do modelo estimado segundo análise da variância, considerando os fatores com efeito significativo, são apresentados a Tabela 19.

Tabela 19 – Coeficientes de regressão para variável dependente Força Máxima

Fator	Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima				
	Coeficiente de Regressão	Erro Puro	t (125)	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média/Intersecção	5,999873	0,4268	14,055	5,155026	6,844720
(1) Peso Molecular (L)	-0,000039	0,0000	-3,685	-0,000060	-0,00001
Peso Molecular (Q)	$2,6819 \cdot 10^{-10}$	0,0000	3,817	0,000000	0,000000
(2) Concentração (L)	0,270214	0,1311	2,060	0,010635	0,52979
Concentração (Q)	-0,022626	0,0099	-2,277	-0,042291	-0,00296
1L x 2L	0,000013	0,0000	7,801	0,000009	0,00001
1Q x 2L	$-8,70 \cdot 10^{-11}$	0,0000	-5,814	-0,000000	-0,000000
1Q x 2Q	$1,154 \cdot 10^{-12}$	0,0000	1,270	-0,000000	0,000000
1Q x 3L	$2,188 \cdot 10^{-13}$	0,0000	1,424	-0,000000	0,000000
2Q x 3L	-0,000072	0,0000	-2,596	-0,000128	-0,00001

Seguindo a tabela dos coeficientes de regressão, pode-se gerar a seguinte equação resultante:

$$\text{Força Máxima} = 5,99 - 3,886 \cdot 10^{-5} * \text{PM} + 2,6819 \cdot 10^{-10} * (\text{PM})^2 + 0,270 * \text{C} - 0,0226 * (\text{C})^2 + 1,255 \cdot 10^{-5} * \text{PM} * \text{C} - 8,70 \cdot 10^{-11} * (\text{PM})^2 * \text{C} + 1,154 \cdot 10^{-12} * (\text{PM})^2 * (\text{C})^2 + 2,188 \cdot 10^{-13} * \text{T} * (\text{PM})^2 - 7,242 \cdot 10^{-5} * \text{T} * (\text{C})^2 \quad (6)$$

onde PM é o peso molecular (g/mol), C é a concentração (%) do polímero e T é a temperatura (°C) de secagem do fio recoberto.

Com a equação do modelo apresentada, podem-se gerar os gráficos de superfície de resposta para o teste de tração realizado com o fio de algodão recoberto com PVA, antes do processo de reticulação, como mostra a Figura 35.

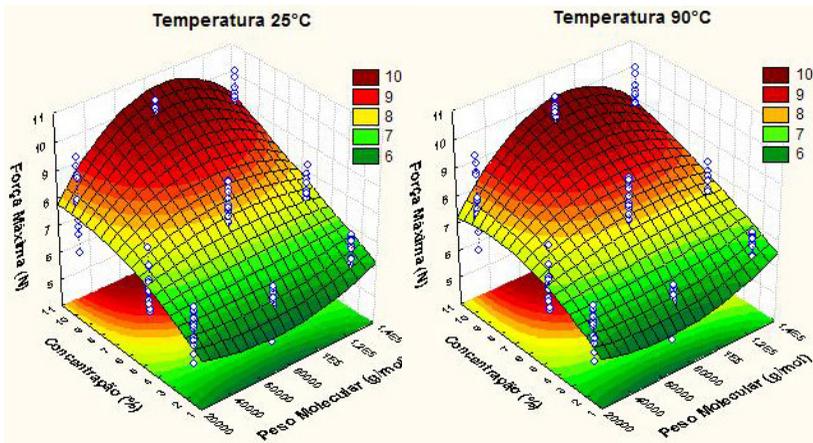


Figura 35: Teste de tração para o fio recoberto com PVA antes do processo de reticulação.

A Figura 35 mostra uma melhora na resistência do fio com o simples recobrimento polimérico. Este recobrimento do fio com PVA conferiu um aumento na resistência de 7,05 N (fio cru) para 9,95 N (fio recoberto com PVA de peso molecular 78.000 g/mol, concentração de 10%, seco em temperatura ambiente), ou seja, um aumento de aproximadamente 41%.

Após conhecer a influência da camada de recobrimento, os fios recobertos com PVA passaram pelos seguintes processos de reticulação:

- a) reticulação com glutaraldeído;
- b) reticulação via radiação UV-C.

5.6 RETICULAÇÃO DO PVA COM GLUTARALDEÍDO

Os resultados da ANOVA, com nível de significância de 1%, encontrados para o fio recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído

Fator	ANOVA para Força Máxima: R^2 ajustado=0,70				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1) Peso Molecular (L)	14,64113*	1*	14,64113*	42,6998*	0,00000*
Peso Molecular (Q)	20,07066*	1*	20,07066*	58,5346*	0,00000*
(2) Concentração (L)	0,01716	1	0,01716	0,0500	0,82422
Concentração (Q)	4,77540*	1*	4,77540*	13,9271*	0,00065*
(3) Temperatura (L)	1,67608	1	1,67608	4,8881	0,03348
1L x 2L	0,12615	1	0,12615	0,3679	0,54795
1L x 2Q	3,88815*	1*	3,88815*	11,3395*	0,00181*
1Q x 2L	0,48798	1	0,48798	1,4231	0,24068
1Q x 2Q	0,25351	1	0,25351	0,7393	0,39556
1L x 3L	8,50694*	1*	8,50694*	24,8098*	0,00001*
1Q x 3L	2,68694*	1*	2,68694*	7,8362*	0,00817*
2L x 3L	0,09507	1	0,09507	0,2772	0,60173
2Q x 3L	1,93011	1	1,93011	5,6290	0,02312
Falta de ajuste	5,65983*	4*	1,41496*	4,1266*	0,00746*
Erro Puro	12,34387	36	0,34289		
SS total	78,19561	53			

* valores com variações significativas

A análise de variância apresentada na Tabela 20 indica que o aumento da temperatura de 25 para 90 °C não implica em uma variação significativa nos resultados do teste de tração. Entretanto, a combinação da temperatura com o peso molecular e a concentração de banho gera uma mudança significativa, com o nível p encontrado menor que 1%.

A influência de cada parâmetro na resistência final do fio de algodão também pode ser analisada pelo gráfico de pareto da Figura 36.

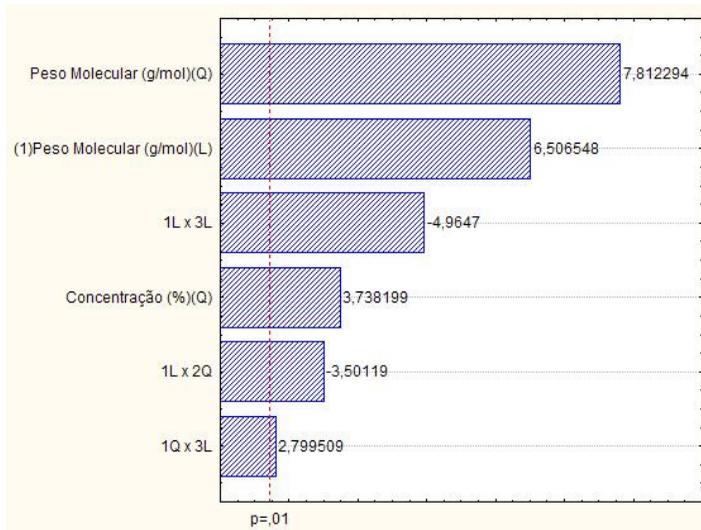


Figura 36: Gráfico de pareto para o fio recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído.

O gráfico de pareto da Figura 36 mostra que os efeitos quadráticos e lineares do peso molecular são os fatores que mais contribuem para a melhora nos resultados neste teste de tração.

Os coeficientes de regressão do modelo estimado segundo análise da variância, considerando os fatores com efeito significativo, são apresentados a Tabela 21.

Tabela 21 – Coeficientes de Regressão para variável dependente Força Máxima

Fator	Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima				
	Coeficiente de Regressão	Erro Puro	t (125)	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média/Intersecção	2,90235	0,6479	4,479	1,58825	4,21645
(1) Peso Molecular (L)	0,00005	0,0000	2,654	0,00001	0,00008
Peso Molecular (Q)	$-1,6 \cdot 10^{-10}$	0,0000	-1,407	-0,00000	0,00000
(2) Concentração (Q)	-0,00328	0,0052	-0,627	-0,01388	0,00732
(3) Temperatura (L)	-0,00166	0,0095	-0,174	-0,02102	0,01770
1L x 2Q	$7,32 \cdot 10^{-8}$	0,0000	1,670	-0,00000	0,00000
1L x 3L	$5,12 \cdot 10^{-7}$	0,0000	1,778	-0,00000	0,00000
1Q x 3L	$-4,9 \cdot 10^{-12}$	0,0000	-2,799	-0,00000	-0,00000
2Q x 3L	-0,00007	0,0000	-1,264	-0,00019	0,00004

A equação resultante da tabela dos coeficientes de regressão, para o teste de tração do fio recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído, considerando apenas os fatores significativos dos resultados, é:

$$\text{Força Máxima} = 2,9 + 5,073 \cdot 10^{-5} * \text{PM} - 1,65 \cdot 10^{-10} * (\text{PM})^2 - 0,00328 * (\text{C})^2 - 0,00166 * \text{T} + 7,326 \cdot 10^{-8} * \text{PM} * (\text{C})^2 + 5,12 \cdot 10^{-7} * \text{T} * \text{PM} - 4,99 \cdot 10^{-12} * \text{T} * (\text{PM})^2 - 7,5 \cdot 10^{-5} * \text{T} * (\text{C})^2 \quad (7)$$

onde PM é o peso molecular (g/mol), C é a concentração (%) do polímero e T é a temperatura (°C) de secagem do fio recoberto.

Com a equação do modelo apresentada, podem-se gerar os gráficos de superfície de resposta para o teste de tração realizado com o fio de algodão recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído, como mostra a Figura 37.

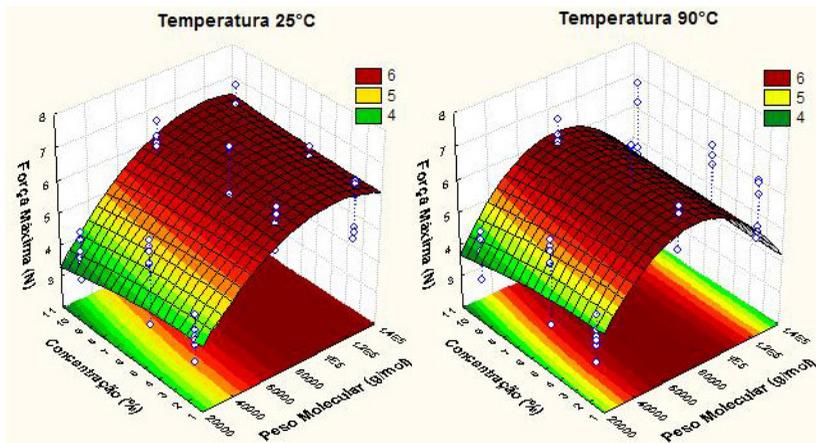


Figura 37: Testes de tração para o fio recoberto com PVA e reticulado com glutaraldeído.

Para a condição de reticulação com glutaraldeído, verifica-se que todos os resultados ficaram inferiores ao do fio cru, com exceção do fio recoberto com PVP de peso molecular 78.000 g/mol, na concentração de 5% e seco a 90°C. O processo, em geral, não apresentou nenhuma melhoria.

É importante notar que o fio de algodão é um material muito frágil e qualquer reagente adicional utilizado pode prejudicar as propriedades mecânicas da fibra. No caso do glutaraldeído, este conferiu um aspecto bastante rígido ao fio, tornando-o quebradiço. Isto explica o resultado apresentado na Figura 37, em que a reticulação do PVA com glutaraldeído reduziu a resistência do fio em aproximadamente 24% (considerando o melhor resultado obtido pela reticulação com glutaraldeído).

A reticulação química com glutaraldeído pode ter modificado a cadeia original do PVA com a redução significativa da sua flexibilidade pela formação de várias ligações covalentes, como ocorreu no estudo de Mansur e colaboradores, 2008.

O esquema da reticulação do PVA com glutaraldeído já foi apresentado na Figura 10, no item 3.9.4.

5.7 RETICULAÇÃO DO PVA VIA RADIAÇÃO UV-C

Os resultados da ANOVA, com nível de significância de 1%, encontrados para o fio recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C

Fator	ANOVA para Força Máxima: R^2 ajustado=0,82				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
(1) Peso Molecular (L)	9,924*	1*	9,924*	31,833*	0,0000*
Peso Molecular (Q)	31,958*	1*	31,958*	102,513*	0,0000*
(2) Concentração (L)	187,329*	1*	187,329*	600,900*	0,0000*
Concentração (Q)	1,994	1	1,994	6,398	0,0126
(3) Temperatura (L)	0,066	1	0,066	0,214	0,6438
1L x 2L	2,548*	1*	2,548*	8,173*	0,0049*
1L x 2Q	1,296	1	1,296	4,159	0,0435
1Q x 2L	17,223*	1*	17,222*	55,243*	0,0000*
1Q x 2Q	39,229*	1*	39,229*	125,835*	0,0000*
1L x 3L	2,422*	1*	2,422*	7,770*	0,0061*
1Q x 3L	1,131	1	1,131	3,628	0,0591
2L x 3L	2,195*	1*	2,195*	7,041*	0,0089*
2Q x 3L	17,076*	1*	17,076*	54,775*	0,0000*
Falta de ajuste	19,156*	4*	4,789*	15,364*	0,0000*
Erro Puro	38,968	125	0,311		
SS total	365,605	142			

* valores com variações significativas

Do mesmo modo, como no caso anterior de reticulação do PVA com glutaraldeído, o aumento da temperatura de 25 para 90 °C não gerou uma variação significativa nos resultados do teste de tração do fio recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C. Entretanto, as variações de todos os outros parâmetros foram significativas, bem como a combinação destes, com nível p calculado menor que 1%.

O gráfico de pareto da Figura 38 mostra a importância dos fatores estudados com efeitos significativos na resistência mecânica do fio de algodão

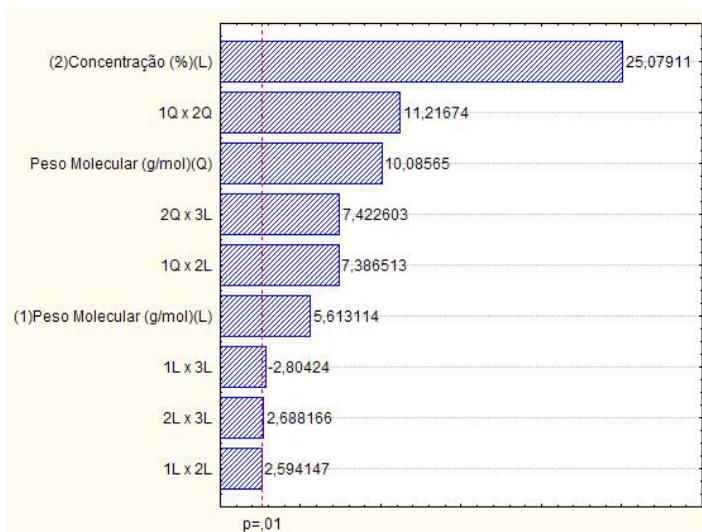


Figura 38: Gráfico de Pareto para o fio de algodão recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C.

O gráfico da Figura 38 mostra que o efeito linear da concentração exerce forte influência sobre a variável resposta analisada e a temperatura não apresenta nenhum efeito significativo.

Os coeficientes de regressão do modelo estimado segundo análise da variância, considerando os fatores com efeito significativo, são apresentados a Tabela 23.

Tabela 23 – Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima

Fator	Coeficientes de Regressão para variável Força Máxima				
	Coefficiente de Regressão	Erro Puro	t (125)	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média/Intersecção	6,108661	0,3789	16,118	5,358625	6,858696
(1) Peso Molecular (L)	0,000004	0,0000	0,3336	-0,000018	0,000025
Peso Molecular (Q)	$9,518 \cdot 10^{-11}$	0,0000	1,3554	-0,000000	0,000000
(2) Concentração (L)	0,007029	0,0579	0,1213	-0,107625	0,121683
1L x 2L	0,000011	0,0000	6,3599	0,000007	0,000014
1Q x 2L	$-9,3 \cdot 10^{-11}$	0,0000	-6,783	-0,000000	-0,000000
1Q x 2Q	$2,5 \cdot 10^{-12}$	0,0000	3,4308	0,000000	0,000000
1L x 3L	$-1,248 \cdot 10^{-7}$	0,0000	-4,406	-0,000000	-0,000000
2L x 3L	0,003974	0,0010	3,7378	0,001870	0,006079
2Q x 3L	-0,000298	0,0000	-3,053	-0,000492	-0,00010

A equação resultante da tabela dos coeficientes de regressão, para o teste de tração do fio recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C, considerando apenas os fatores significativos dos resultados, é:

$$\text{Força Máxima} = 6,108 + 3,67 \cdot 10^{-6} * \text{PM} + 9,518 \cdot 10^{-11} * (\text{PM})^2 + 0,00702 * \text{C} + 1,066 \cdot 10^{-5} * \text{PM} * \text{C} - 9,3 \cdot 10^{-11} * (\text{PM})^2 * \text{C} + 2,5 \cdot 10^{-12} * (\text{PM})^2 * (\text{C})^2 - 1,248 \cdot 10^{-7} * \text{T} * \text{PM} + 0,00397 * \text{T} * \text{C} - 2,98 \cdot 10^{-4} * \text{T} * (\text{C})^2 \quad (8)$$

onde PM é o peso molecular (g/mol), C é a concentração (%) do polímero e T é a temperatura (°C) de secagem do fio recoberto.

Com a equação do modelo apresentada, podem-se gerar os gráficos de superfície de resposta para o teste de tração realizado com o fio de algodão recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C, como mostra a Figura 39.

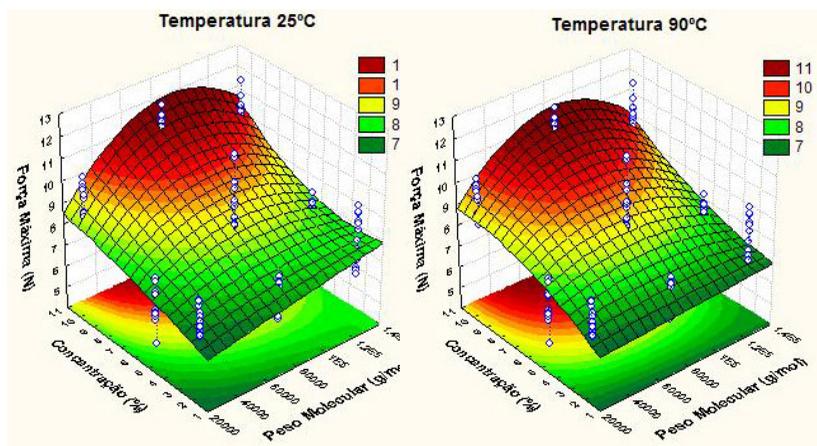
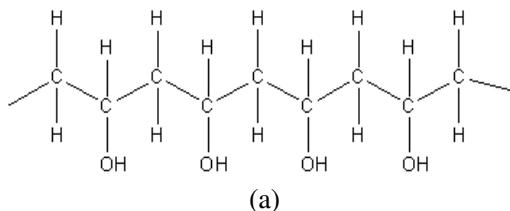
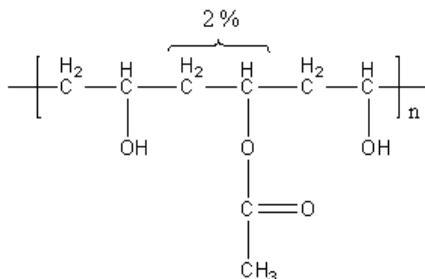


Figura 39: Testes de tração para o fio recoberto com PVA e reticulado via radiação UV-C.

Na Figura 39, verifica-se que ao expor o fio (recoberto com polímero de peso molecular 78.000 g/mol, concentração da solução de 10% e seco a temperatura ambiente) à radiação UV-C tem-se um aumento da resistência do fio de algodão de 9,95 N para 10,98 N, o que representa uma melhora de aproximadamente 10% em relação ao fio recoberto sem reticulação e 56% em relação ao fio cru.

Estes resultados indicam que o PVA respondeu aos estímulos da radiação UV-C promovendo a reticulação do polímero e conseqüente aumento da resistência mecânica do fio. Segundo Kaczmarek e Podgórski (2007b) e Paralikar *et al.* (2008), o PVA puro (100% hidrolisado) não absorve a radiação UV-C no comprimento de onda de 254 nm. Porém, Gouveia-Matos (1999) mostrou que a exposição do polímero à radiação UV-C leva a uma inicial degradação das cadeias poliméricas. Esta fotoxidação degradativa do PVA, pode ser considerada como um processo iniciado pelas impurezas, grupos cromóforos presentes no polímero, como grupos carbonila (grupo responsável pela absorção na região ultravioleta próximo, comprimento de onda de 380 até 200 nm). A presença de grupos carbonila (C=O) no PVA vem da produção do polímero. O PVA é obtido da hidrólise do poli(acetato de vinila), portanto, pode conter grupos acetato residuais provenientes do processo incompleto de hidrólise. Embora a presença dos grupos acetato no PVA utilizado seja baixa (máximo 2%) os efeitos no processo fotoquímico do polímero podem ser decisivos, pois os grupos carbonila de acetatos absorvem a radiação UV podendo, assim, gerar radicais livres. Dessa forma, os grupos acetato iniciam a degradação ou sensibilizam o processo no PVA. Esses radicais livres formados podem propagar a degradação da cadeia ou podem se recombinar, promovendo assim o processo de reticulação. Portanto o tempo de exposição do polímero à radiação UV-C deve ser observado, pois podem ocorrer dois processos simultâneos e competitivos, a quebra das cadeias pela degradação e a reticulação. A Figura 40 ilustra a estrutura química do PVA 100% hidrolisado (a) e contendo grupos residuais (b).





(b)

Figura 40: Estrutura química do PVA (a) 100% hidrolisado e (b) contendo grupos residuais.

As reações de reticulação que ocorrem no PVA também devem ser associadas à temperatura de secagem empregada antes da irradiação com UV. Estudos realizados por Figueiredo *et al.* (2009) mostram que quando o PVA é aquecido, a energia empregada é utilizada para modificar a organização espacial das cadeias e para estabelecer ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila, o que leva a um aumento da cristalinidade do polímero. Porém a intensidade e o tempo de aquecimento podem levar a degradação das cadeias. Holland e Hay (2001) mostraram que a termodegradação do PVA leva a um inicial aumento do peso molecular do polímero seguido de uma redução. Essas observações podem ser devido aos efeitos competitivos de reticulação e degradação. Portanto, a investigação do tempo de secagem do polímero e o tempo de exposição à radiação são fundamentais para favorecer o processo de reticulação.

Fazendo uma analogia ao fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C, percebe-se que os resultados encontrados para ambos os fio, recoberto com PVP e PVA, são semelhantes, ou seja, as melhores condições de operação são: utilização do polímero de maior peso molecular para o PVP, 1.000.000, e peso molecular intermediário para o PVA, 78.000 g/mol; concentração da solução do polímero de 10%; fio seco em temperatura ambiente e exposto à 1 hora de radiação UV-C.

Por fim, fazendo um comparativo dos melhores resultados encontrados para o recobrimento com PVP e PVA e reticulação via radiação UV-C obtêm-se o gráfico apresentado na Figura 41.

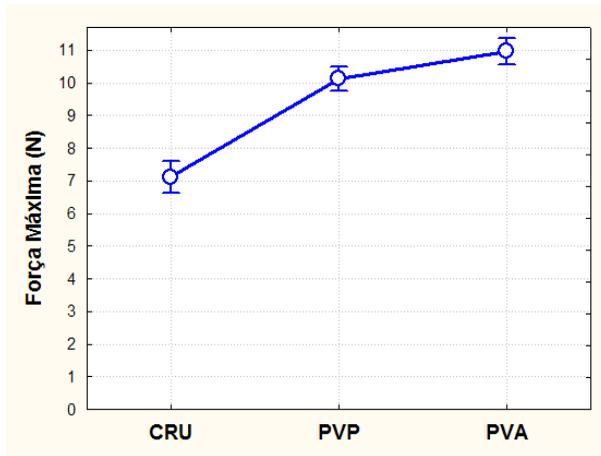


Figura 41: Comparativo entre os processos de reticulação para PVP e PVA.

Dessa forma, pode-se concluir que as melhores condições de operação para aumentar a resistência mecânica à tração do fio têxtil 100% algodão é o recobrimento com PVA de peso molecular intermediário, 78.000 g/mol, em uma concentração de 10%, seco em temperatura ambiente e posteriormente reticulado via radiação UV-C com lâmpada de comprimento de onda de 254 nm.

De acordo com os resultados, o método de reticulação via radiação UV-C mostrou ser o mais eficiente, portanto, torna-se necessário avaliar a influência do tempo de exposição do fio à radiação UV-C. Da mesma forma, é relevante continuar um estudo mais aprofundado da influência da temperatura de secagem na resistência mecânica do fio. Contudo, novos ensaios de reticulação polimérica foram realizados utilizando as melhores condições de operação já encontradas com variações de: temperatura de secagem do polímero (25, 90 e 150 °C) e tempo de exposição à radiação UV-C (0s, 10s, 30 min e 1 hora). Os resultados da ANOVA, com nível de significância de 1%, encontrados para o fio recoberto com PVP e reticulado via radiação UV-C são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVP, seco a 25, 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C

Efeito	ANOVA para Força Máxima				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
Intersecção	4697,40*	1*	4697,40*	14427*	0,0000*
Temperatura	43,108*	2*	21,554*	66,20*	0,0000*
Tempo de radiação	14,523*	3*	4,841*	14,87*	0,0000*
Temperatura * Tempo de radiação	26,433*	6*	4,405*	13,53*	0,0000*
Erro	15,629	48	0,326		

* valores com variações significativas

A análise de variância apresentada da Tabela 24 mostra que as variações de temperatura de secagem do polímero e tempo de exposição à radiação UV-C foram significativas, com nível p encontrado menor que 1%. A Figura 42 mostra o efeito da combinação dos dois parâmetros no teste de tração.

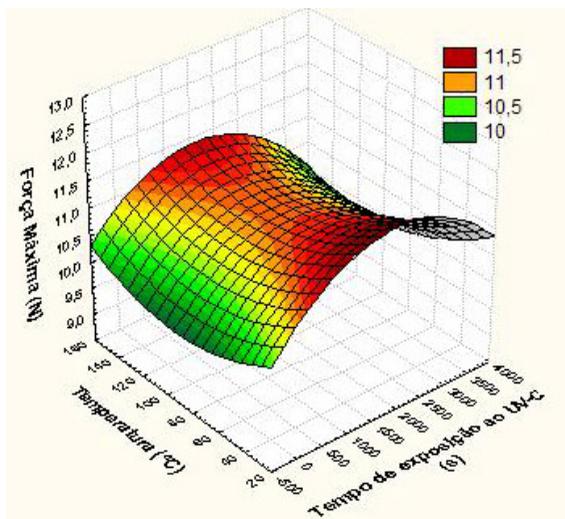


Figura 42: Teste de tração para fio recoberto com PVP, seco a 25, 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.

De acordo com a Figura 42, verifica-se que o aumento da temperatura diminuiu significativamente a resistência mecânica do fio e o aumento do tempo de exposição à radiação UV-C tende a enfraquecê-

lo. É possível que durante a secagem do polímero na fibra em temperatura elevada ocorra o início da reticulação que é finalizada com a radiação UV-C. Dessa forma, o excesso de radiação tornaria o fio mais fraco, pois poderia iniciar um processo de quebra das cadeias do polímero.

A Figura 42 não apresenta uma tendência única no comportamento da resistência do fio com variação do tempo de exposição para as diferentes temperaturas de secagem. Essa falta de tendência poderia ser justificada pelas reações simultâneas e concorrentes de reticulação e quebra da cadeia do polímero.

Os resultados da ANOVA, com nível de significância de 1%, encontrados para o PVA são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 – ANOVA para Força Máxima, com nível de significância de 1%, do fio recoberto com PVA, seco a 25, 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C

Efeito	ANOVA para Força Máxima				
	SS	Graus de Liberdade	MS	F	p
Intersecção	6964,74*	1*	6964,74*	15626*	0,0000*
Temperatura	6,052*	2*	3,026*	6,79*	0,0025*
Tempo de radiação	10,822*	3*	3,607*	8,09*	0,0001*
Temperatura * Tempo de radiação	9,260*	6*	1,543*	3,46*	0,0063*
Erro	21,394	48	0,446		

* valores com variações significativas

A análise de variância apresentada da Tabela 25 mostra que as variações de temperatura de secagem do polímero e tempo de exposição à radiação UV-C foram significativas, com nível *p* encontrado menor que 1%.

A Figura 43 mostra o efeito da combinação dos dois parâmetros no teste de tração.

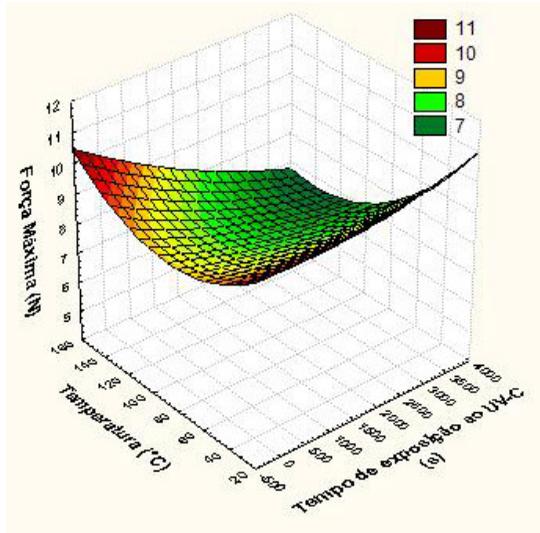


Figura 43: Teste de tração para fio recoberto com PVA, seco a 25, 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.

A Figura 43 mostrou que o aumento da temperatura de secagem não gerou melhorias na resistência mecânica do fio. Como foi explicado anteriormente, o aquecimento do PVA pode levar a termodegradação do polímero com diminuição do peso molecular, isso significa que poderia ocorrer uma quebra das cadeias poliméricas e, portanto, a estrutura da camada de recobrimento seria prejudicada. O aumento do tempo de exposição à radiação UV-C teve um efeito positivo até 30 minutos, aumentando a resistência do fio para 11,83 N, ou seja, um aumento de aproximadamente 67% se comparado ao fio cru e 19% se comparado ao fio recoberto e sem reticulação. Após esse tempo de exposição a fibra tende a enfraquecer, diminuindo a resistência do fio.

5.8 CÁLCULO DA FRAÇÃO GEL

A fração gel, ou seja, fração insolúvel, do PVP exposto à radiação UV-C no fio de algodão é apresentada na Figura 44.

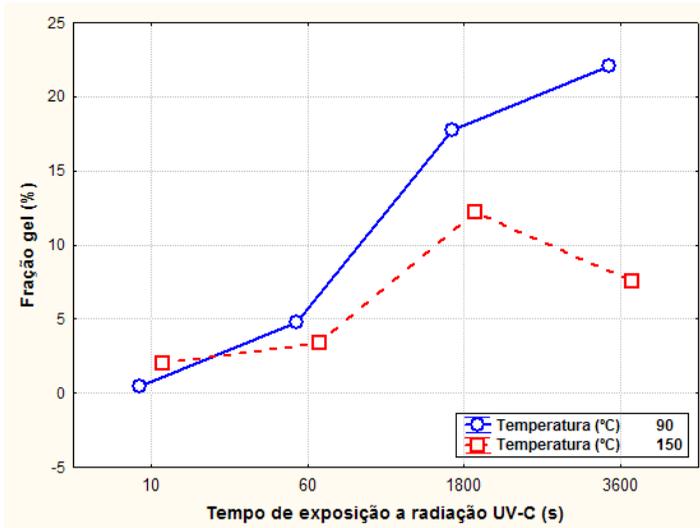


Figura 44: Fração gel do PVP, seco a 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.

O fração gel apresentada na Figura 44 mostrou que para o fio recoberto com PVP e seco a 90 °C, quanto maior o tempo de exposição à radiação UV-C, maior é a fração gel do polímero formada no fio.

Para o fio recoberto com PVP e seco a 150 °C, o aumento do tempo de exposição à radiação até 30 minutos aumenta a fração gel do polímero no fio. Porém, para tempos de exposição superiores a 30 minutos a radiação UV-C exerce um possível efeito de degradação do polímero.

A fração gel do PVA exposto à radiação UV-C no fio de algodão é apresentado na Figura 45.

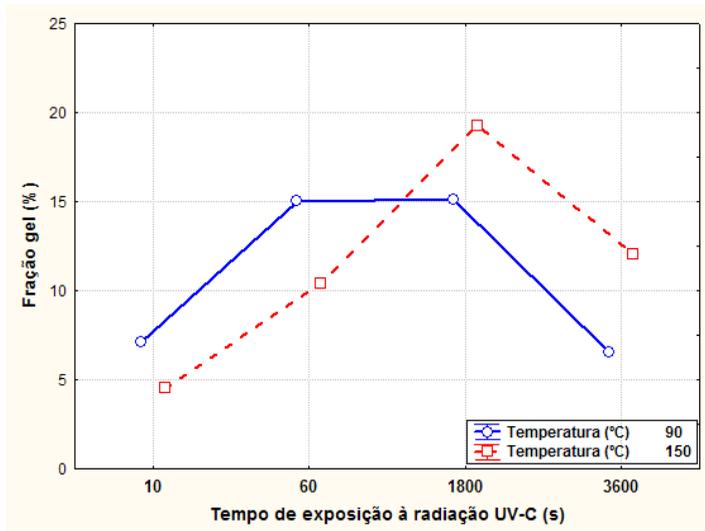


Figura 45: Fração gel do PVA, seco a 90 e 150 °C e exposto a diferentes tempos de radiação UV-C.

Na Figura 45 a relação da fração gel do PVA com o tempo de exposição à radiação UV-C segue a mesma tendência para ambas as temperaturas de secagem do fio, 90 e 150 °C. Na figura, verifica-se que a exposição do fio à radiação UV-C até 30 minutos aumenta a fração gel. Porém, a partir de 30 minutos, a radiação UV-C exerce um efeito negativo à reticulação do polímero, de modo a degradá-lo e facilitar sua remoção.

Dessa forma, pode-se concluir que as melhores condições de operação para aumentar a resistência mecânica à tração do fio têxtil 100% algodão são:

- a) recobrimento com PVA;
- b) polímero de peso molecular 78.000 g/mol;
- c) concentração do banho de polímero de 10%;
- d) seco em temperatura ambiente;
- e) reticulado via radiação UV-C, a seco, com lâmpada de comprimento de onda de 254nm;
- f) tempo de exposição à radiação UV-C de 30 minutos.

5.9 EXTRAÇÃO SOXHLET

Após extração soxhlet as amostras foram pesadas para verificação da fração gel, ou seja, fração insolúvel de polímero não removida na extração. A Figura 46 mostra os resultados obtidos.

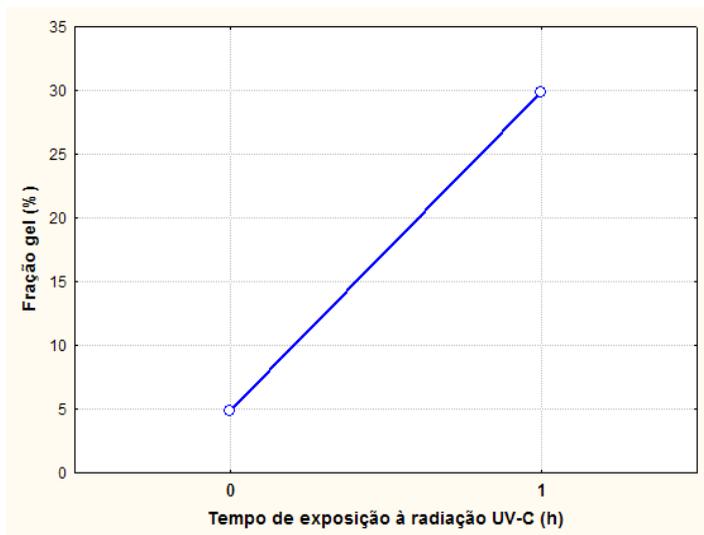


Figura 46: Fração gel da membrana de PVA.

Como mostra a Figura 46, a fração gel do PVA aumenta de 5% (PVA não irradiado) para aproximadamente 30% após irradiação da membrana do polímero com luz UV-C. Este resultado indica que o PVA sofre alteração nas suas propriedades físicas após irradiação UV, tornando-se mais insolúvel. Esta característica pode ser um indício da existência de ligações cruzadas presentes no polímero após as reações de reticulação ocorridas com a exposição da membrana de PVA à radiação UV-C.

5.10 INFLUÊNCIA DO *PICK UP* DE RECOBRIMENTO

O *pick up* utilizado no desenvolvimento do trabalho variou entre 2,5 e 7%, dependendo do peso molecular e da concentração do polímero.

Para verificar a influência do *pick up* de recobrimento, um novo ensaio foi realizado, onde este variou de 5 a 17%. Estes valores de *pick up* foram obtidos através do duplo recobrimento, de acordo com o item 4.10.

O novo ensaio foi realizado com as melhores condições de operação verificadas no item 5.8. Os resultados para os diferentes *pick up* de recobrimento do fio são mostrados a seguir na Figura 47.

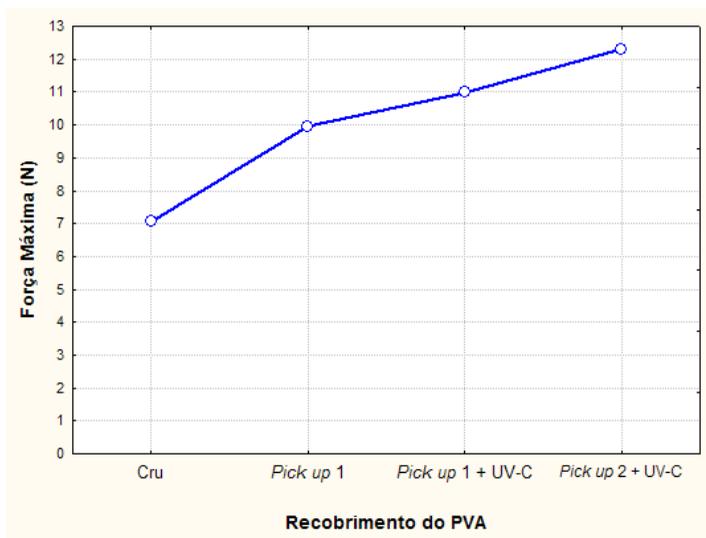


Figura 47: Influência do *pick up* de recobrimento na resistência mecânica da fibra.

Como mostra a Figura 47, o novo *pick up* conferiu uma resistência ao fio de 12,31 N, ou seja, um aumento de 74,6% em relação ao fio cru (7,05 N) e de 12,1% em relação ao fio recoberto com *pick up* entre 2,5 e 7% e reticulado via radiação UV-C (10,98 N). Esta melhora já era esperada, visto que o aumento da quantidade de polímero aderida à superfície da fibra promove a formação de uma película mais espessa que encapsula o fio e o protege do meio externo, aumentando dessa forma a resistência do fio de algodão.

5.11 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA

A determinação da viscosidade dinâmica, com base no tempo de queda de esferas, foi realizada para o PVA (133.000 g/mol) e PVP (1.000.000 g/mol) de acordo com as fórmulas (3) e (4).

$$\eta = t(\rho_{esfera} - \rho_{polímero})K \quad (3)$$

$$\rho_{polímero} = \left(\frac{P}{V}\right) + 0,0012 \quad (4)$$

Os resultados para o PVA são apresentados a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{diâmetro da esfera: } 13,5 \text{ mm} \\ K = 10,5 \text{ mPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g} \\ \rho_{esfera} = 16,16 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{PVA} = 1,017 \text{ g/cm}^3 \\ t = 28 \text{ s} \end{array} \right.$$

$$\eta_{PVA} = 4452,05 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

Os resultados pra o PVP são apresentados a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{diâmetro da esfera: } 13,5 \text{ mm} \\ K = 10,5 \text{ mPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g} \\ \rho_{esfera} = 16,16 \text{ g/cm}^3 \\ \rho_{PVP} = 1,004 \text{ g/cm}^3 \\ t = 50 \text{ s} \end{array} \right.$$

$$\eta_{PVP} = 7956,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$$

5.12 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os fios analisados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) são identificados a seguir:

- a) fio 100% algodão cru;
- b) fio 100% algodão recoberto.

A Figura 48 apresenta uma ampliação de 100 vezes do fio 100% algodão cru. Na figura pode-se perceber o afastamento ou dispersão entre as fibras na ausência do polímero. As fibras ficam mais soltas e isoladas, o que diminui a resistência à uma possível tração.

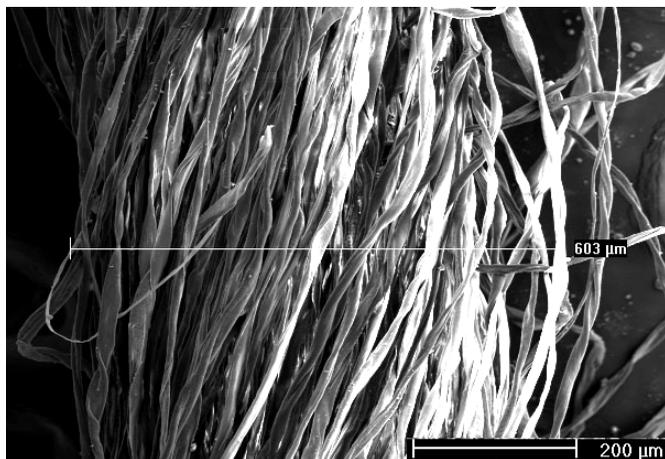


Figura 48: MEV do fio cru – ampliação de 100 vezes.

A Figura 49 mostra uma ampliação de 250 vezes do mesmo fio cru. Pode-se perceber com maior riqueza de detalhes o afastamento entre as fibras.

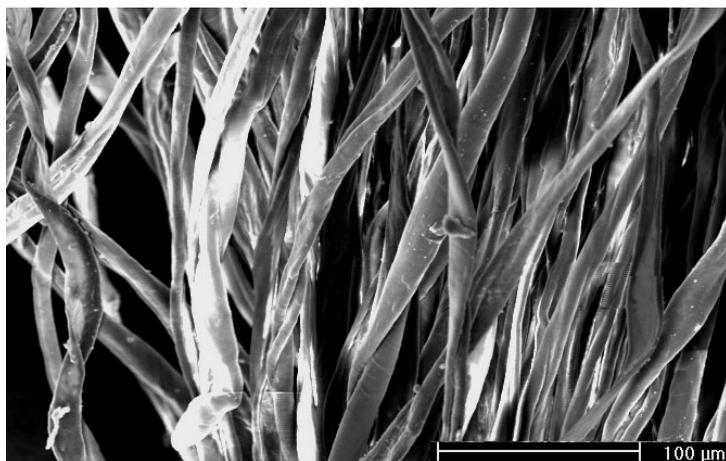


Figura 49: MEV do fio cru – ampliação de 250 vezes.

A Figura 50 apresenta uma ampliação de 30 vezes da ponta do fio de algodão cru, onde as fibras estão bastante separadas e desordenadas.

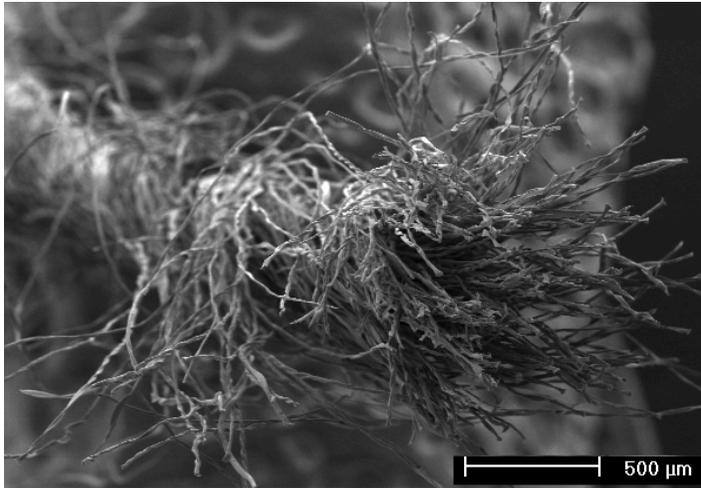


Figura 50: MEV do fio cru – ampliação de 30 vezes.

As fibras naturais cruas, sem qualquer revestimento externo, ficam mais susceptíveis ao ataque e crescimento de microrganismos, devido a sua grande área superficial e a habilidade de reter umidade. Para evitar essa contaminação, agentes microbianos podem ser aplicados às fibras têxteis através de vários métodos e um deles é o recobrimento da superfície da fibra e o encapsulamento do agente químico com a fibra em uma matriz (BAJAJ, 2002; IBRAHIM et al., 2002).

A Figura 51 mostra a organização conferida às fibras após o recobrimento com PVA.

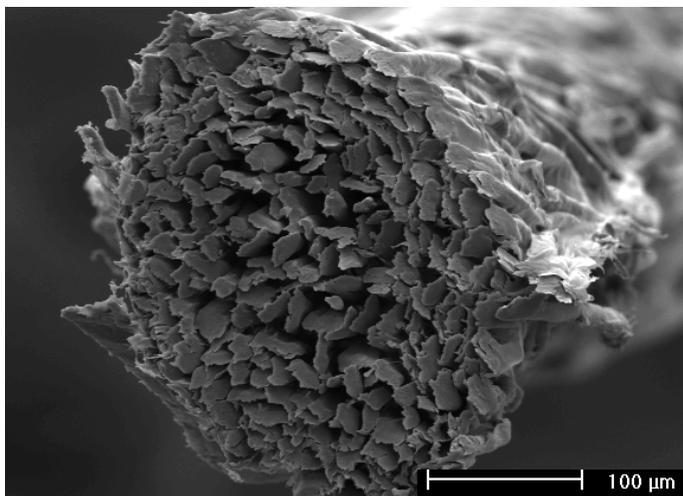


Figura 51: MEV do fio recoberto com PVA – ampliação de 175 vezes.

Nesta Figura 51, pode-se perceber a compactação e união das fibras após o recobrimento do fio com PVA, tornando seu diâmetro mais uniforme. O fio recoberto com PVA tem seu diâmetro reduzido de aproximadamente 603 μm (Figura 48) para 343 μm, como mostra a Figura 52.

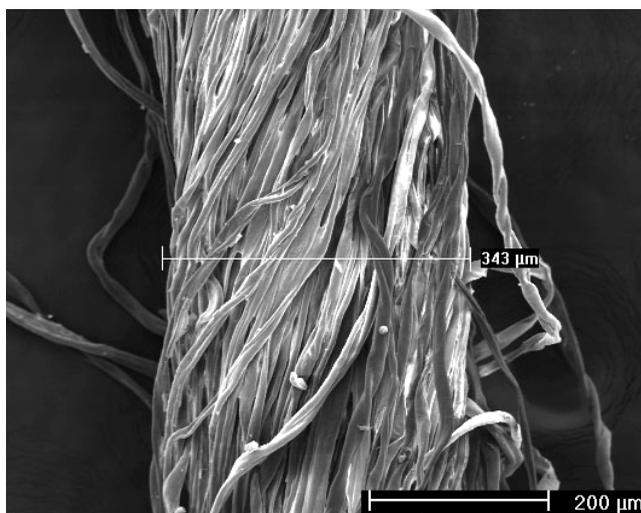


Figura 52: MEV do fio recoberto com PVA – ampliação de 100 vezes.

As Figuras 53 e 54 mostram ampliações de 250 e 1000 vezes do fio recoberto com PVA, respectivamente. Nestas ampliações é possível verificar a camada de polímero recobrindo e envolvendo o fio de algodão

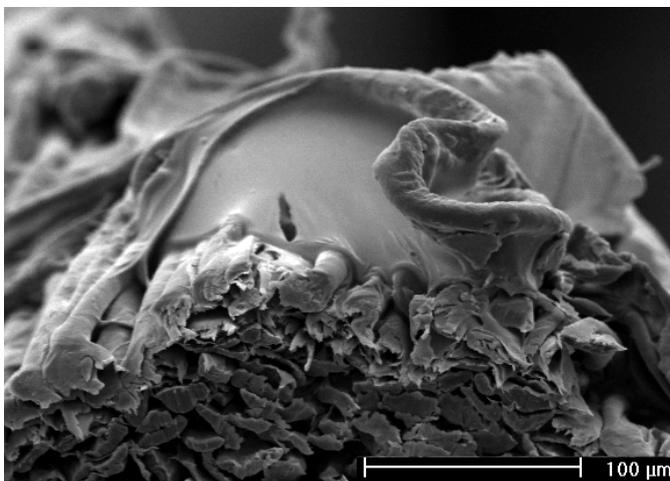


Figura 53: MEV do fio recoberto com PVA – ampliação de 250 vezes.

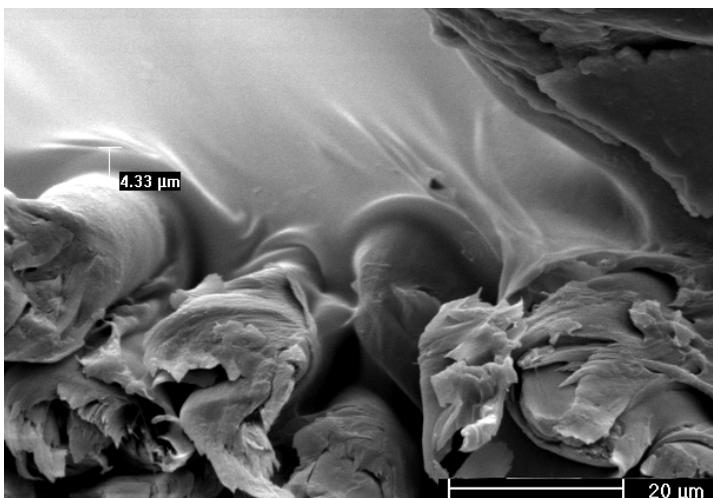


Figura 54: MEV do fio recoberto com PVA – ampliação de 1000 vezes.

A Figura 54 mostra a camada de recobrimento polimérica com espessura de 4,33 μm .

Apesar de a solução polimérica ser impregnada no fio por compressão dos rolos do foulard, as análises de imagem mostram que o recobrimento do fio é apenas superficial, não havendo transferência da solução de polímero para as fibras do interior do fio.

5.13 ANÁLISE DE TOXICIDADE AGUDA COM *DAPHNIA MAGNA*

Os resultados obtidos dos testes de toxicidade utilizando o microcrustáceo *Daphia magna* são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Toxicidade aguda com *Daphnia magna* após 48 horas de exposição

Amostra	CE ₅₀ * 48 h	pH	FD**	FD (limite máximo, Portaria 017/02; FATMA, 2002)
1. PVA (133.00 g/mol)	Não Tóxica	6,66	2	2
2. PVP (1.000.000 g/mol)	Não Tóxica	5,76	1	2

* Concentração efetiva

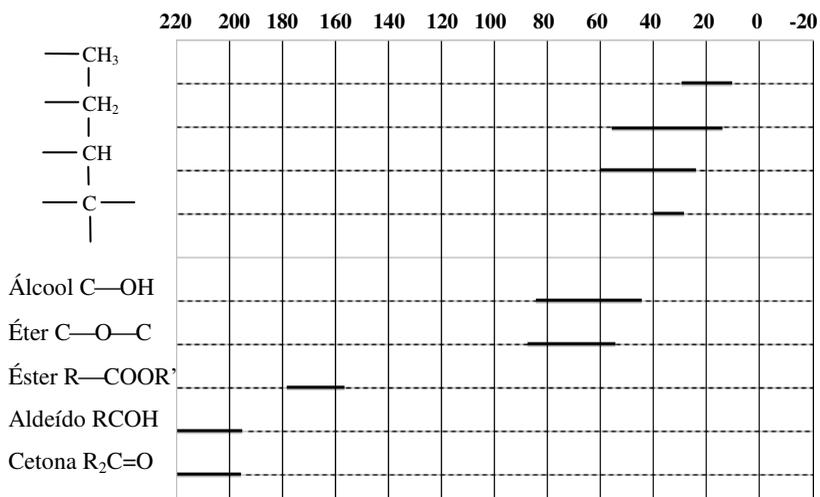
** Fator de diluição sem efeito

Como mostra a Tabela 26, o PVA e o PVP apresentaram um fator de diluição menor ou igual ao máximo permitido para efluente da indústria têxtil, ou seja, dois. Portanto, os polímeros reticulados e solubilizados são considerados não tóxicos para o meio ambiente aquático, podendo ser descartados sem necessidade de tratamento.

5.14 ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DO CARBONO – RMN

Para interpretação dos espectros de ressonância magnética do PVA é importante conhecer os deslocamentos químicos de alguns grupos funcionais. A Tabela 27 apresenta alguns deslocamentos químicos para hidrocarbonetos acíclicos, álcoois e outros grupos que possuem ligação com oxigênio, tais como éteres, ésteres, aldeídos e cetonas (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Tabela 27 – Deslocamento químico de ^{13}C para classes químicas.



Na análise de RMN realizada para o PVA, se obteve o seguinte espectro.

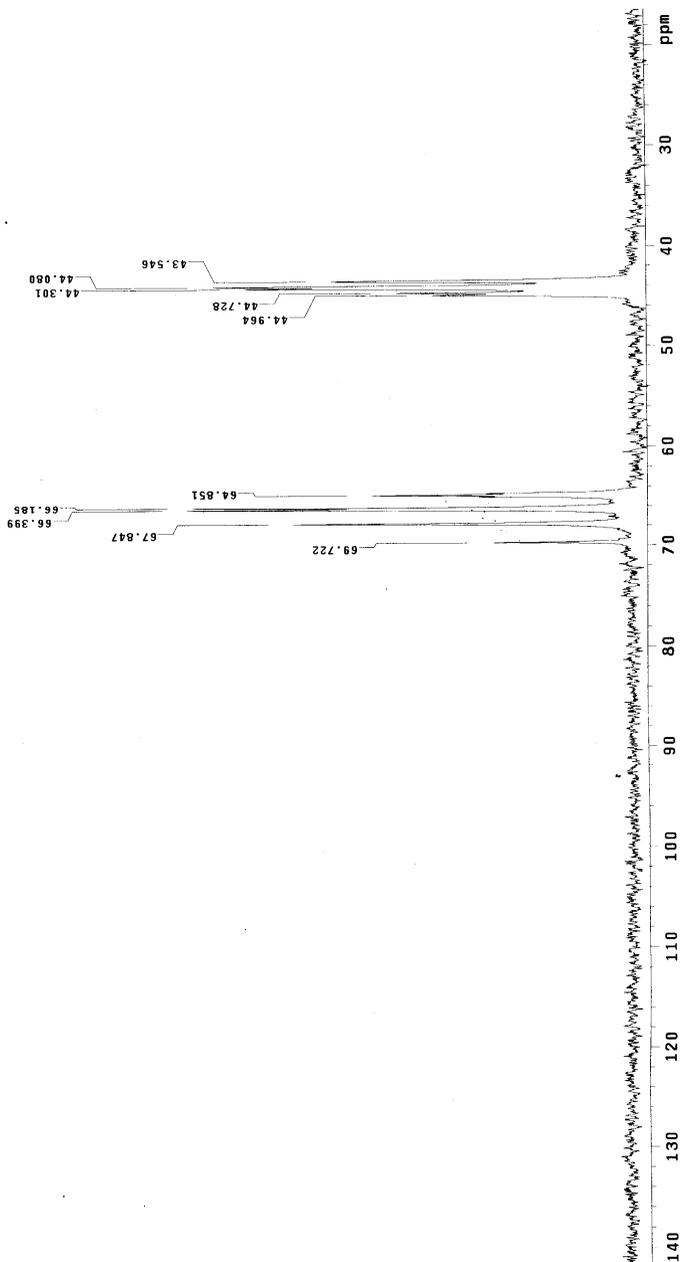


Figura 55: Espectro do RMN do Poli(álcool vínlico).

O espectro do RMN, apresentado na Figura 56, mostra as faixas de deslocamento químico para os átomos de carbono (^{13}C) da estrutura do PVA.

A faixa de deslocamento entre 64,661 e 69,722 ppm é referente ao deslocamento químico de átomos de carbono de álcoois, ou seja, átomos de carbono ligados ao grupo OH.

A faixa de deslocamento entre 43,531 e 44,972 ppm corresponde ao deslocamento químico de átomos de carbono de hidrocarbonetos acíclicos ($-\text{CH}_2-$), ou seja, átomos de carbono ligados aos átomos de hidrogênio.

A Figura 57 mostra a estrutura do PVA puro (100% hidrolisado) para identificação das ligações do átomo de carbono.

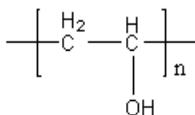


Figura 56: Estrutura do PVA

O PVA estudado possui grau de hidrólise de 99%. Isto significa que 99% do Poli(acetato de vinila) inicial, ou PVAc, foi convertido em Poli(álcool vinílico) por hidrólise, restando assim, 1% de Poli(acetato de vinila) residual. Dessa forma, esperava-se detectar esse 1% residual dos carbonos de grupos acetato presentes no PVAc. No entanto, o espectro do RMN de carbono estudado detectou apenas os carbonos da cadeia principal do PVA.

Não foi possível detectar nenhum carbono referente ao grupo acetato residual do PVAc. Isto pode ser devido à baixa concentração do resíduo ou a baixa sensibilidade da técnica de análise utilizada. Contudo, isso não invalida a hipótese de haver grupos cromóforos residuais presentes no PVA, uma vez que este não é puro (100% hidrolisado). Existe 1% de resíduos que podem absorver a radiação UV e assim sensibilizar o PVA desencadeando o processo de reticulação.

5.15 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Para interpretação dos espectros de infravermelho do PVA é importante conhecer as frequências de absorção de algumas moléculas orgânicas. A Tabela 28 apresenta a frequência de absorção de alguns grupos característicos (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Tabela 28 – absorção de grupos característicos

	cm ⁻¹	3600	3200	2800	2400	2000	1800	1600	1400	1200	1000	800
Alcanos												
Álcoois												
OH livre		↙										
Em lig. H intramol. (fraco)			↙									
Em lig. H intramol. (forte)												
Em lig. H intermol.												
Terciário saturado												
Secundário saturado												
Primário saturado												
Compostos carbonilados												
Dialquila												
Íon carboxilato												
Acetatos												

Na análise de infravermelho realizada para o PVA, se obteve o seguinte espectro.

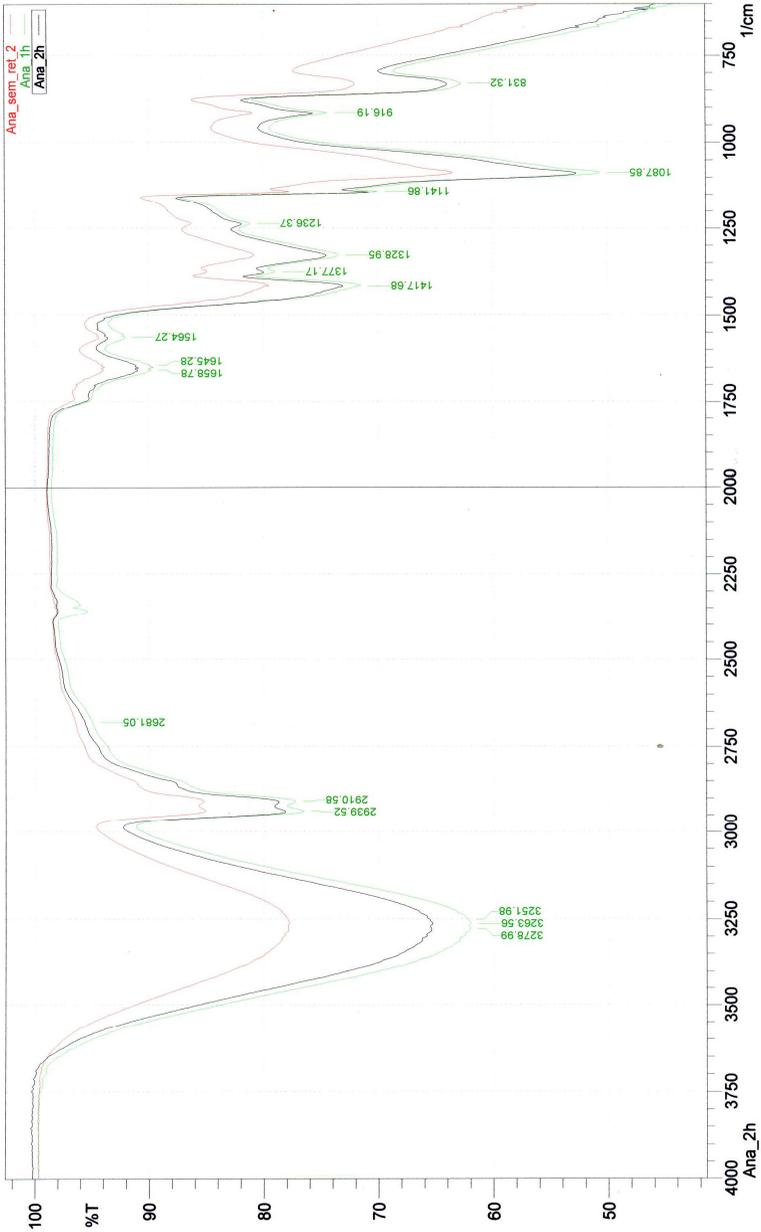


Figura 57: Espectro de infravermelho do Poli(álcool vinílico).

No espectro de infravermelho do PVA, apresentado na Figura 58, a banda entre 3251 e 3278 cm^{-1} pode ser atribuída principalmente ao estiramento vibracional do grupo O-H de álcoois ou O-H das moléculas de água (RAMOS *et al.*, 2009). A banda de absorção localizada na região de 2910 e 2939 cm^{-1} é característica de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metilas (-CH₃), metilenos (-CH₂-), e grupos -CH- que fazem parte da cadeia do PVA.

Na região de 1750 cm^{-1} é observada uma banda fraca associada com a absorção do grupo carbonila (C=O) de ésteres alifáticos. Neste caso específico, deve-se a presença de acetato remanescente da hidrólise incompleta do PVAc.

As bandas localizadas na região de 1645 e 1658 cm^{-1} são bandas complementares às bandas encontradas na região entre 3251 e 3278 cm^{-1} referentes ao estiramento vibracional do grupo O-H de álcoois e água (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2002).

As absorções localizadas em 1377 e 1417 cm^{-1} são características de vibrações simétricas e assimétricas de grupos metila, respectivamente (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2002). As bandas em 1328 e 1236 são características de bandas de absorção de hidrocarbonetos.

A absorção observada em 1087 cm^{-1} é referente ao estiramento vibracional de C-O de álcoois. O modo de estiramento C-O de álcoois é conjugado com um estiramento vibracional adjacente C-C. Portanto, em álcoois primários a vibração pode ser mais bem descrita como um estiramento vibracional assimétrico C-C-O (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2002).

Através da análise de infravermelho, foi possível detectar o grupo carbonila residual presente no PVA 99% hidrolisado. Dessa forma, pode-se validar a afirmação feita sobre a existência de grupos carbonila no PVA, responsáveis pela absorção da radiação UV e conseqüente geração de radicais livres. Esses radicais livres formados podem propagar a degradação da cadeia ou podem se recombinar, promovendo assim o processo de reticulação do PVA via radiação UV-C.

5.16 TESTE DE SOLIDEZ DA COR À LAVAGEM

As seguintes amostras foram tingidas:

- a) tecido cru, sem recobrimento polimérico;
- b) tecido recoberto com PVA e reticulado;
- c) tecido recoberto com PVA, reticulado e lavado;
- d) tecido recoberto com PVP e reticulado;
- e) tecido recoberto com PVP, reticulado e lavado.

Após o tingimento, a cor do tecido foi medida de acordo com o sistema $L^*a^*b^*$, também denominado CIELAB, que é expresso por um sistema tridimensional L, a, b, como mostra a Figura 59.

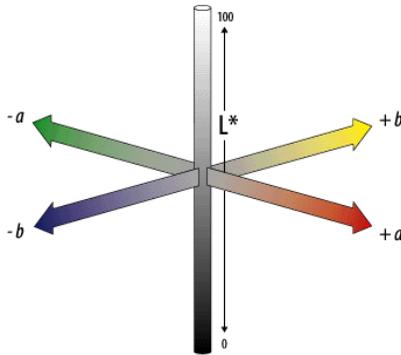


Figura 58: Espaço de cor CIELAB

Neste espaço, o L^* (Luminância) pode variar de 0 (preto) a 100 (branco); o eixo a^* assume valores negativos (verde) e positivos (vermelho) e o eixo b^* varia entre valores negativos (azul) e positivos (amarelo). Os planos a^*b^* podem ocorrer em qualquer nível de L^* , variando a claridade das cores. A Tabela 29 apresenta as diferenças de cor obtidas nas amostras tingidas.

Tabela 29 – Diferenças de cor obtidas no tingimento do tecido

Amostra	Dados				
	L*	a*	b*	c*	ΔE_{cmc}
1	61,58	-35,27	-21,41	41,26	-
1 (replicata)	62,44	-34,68	-21,62	40,62	0,45
1 (replicata)	60,56	-34,48	-21,25	40,50	0,55
2	58,30	-35,58	-21,11	41,37	-
2 (replicata)	62,22	-34,82	-20,61	40,46	1,71
2 (replicata)	54,63	-34,68	-22,41	41,29	1,80
3	60,41	-35,85	-20,96	41,52	-
3 (replicata)	62,30	-35,28	-20,99	41,05	0,84
3 (replicata)	60,17	-34,46	-21,64	40,69	0,83
4	48,11	-33,09	-22,48	40,01	-
4 (replicata)	47,01	-31,58	-21,64	38,28	0,91
4 (replicata)	42,69	-30,35	-22,50	37,78	2,88
5	62,61	-35,48	-20,08	40,77	-
5 (replicata)	65,59	-34,68	-19,92	40,00	1,27
5 (replicata)	59,40	-35,74	-21,70	41,81	1,57

De acordo com a Tabela 29, os valores negativos de a^* e b^* significam que as amostras se aproximam das cores azul e verde. Em geral, os valores de a^* e b^* estão semelhantes para o tecido cru e tecido recoberto com PVP e PVA, não havendo grande influência na tonalidade das cores.

As amostras 2 e 4, referentes aos tecidos recobertos com polímero e reticulados apresentam, em geral, o L^* menor que as amostras 3 e 5, em que o polímero reticulado foi removido. Quanto menor o L^* , mais escura é a cor do tecido. Isto significa que o polímero tem influência na luminosidade e brilho final do tecido tingido.

O valor de ΔE representa a diferença total de cor entre uma amostra padrão e a sua replicata. Os valores de ΔE inferiores a 1, tais como os valores das amostras 1 (tecido cru) e as amostras 3 (tecido tingido após remoção da camada de recobrimento) indicam que as diferenças de cores dos tecidos não são perceptíveis. Portanto, o tecido tingido após remoção do PVA apresenta maior reprodutibilidade e uniformidade de tingimento. O tecido tingido com PVP apresenta ΔE superior a 1, isto indica que as diferenças de cores entre as amostras são perceptíveis. Estas observações podem ser verificadas nas figuras que seguem.

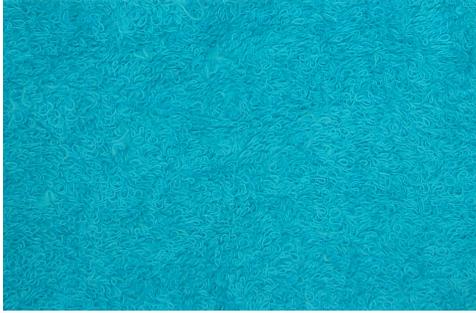


Figura 59: Amostra 1 - tecido cru tingido com azul turquesa.



Figura 60: Amostra 2 - tecido recoberto com PVA, reticulado e tingido.



Figura 61: Amostra 3 – tecido recoberto com PVA, reticulado, lavado e tingido com azul turquesa.



Figura 62: Amostra 4 – tecido recoberto com PVP, reticulado e tingido com azul turquesa.



Figura 63: Amostra 5 – tecido recoberto com PVP, reticulado, lavado e tingido com azul turquesa.

As Figuras 61 e 62 mostram que o recobrimento do tecido com PVA não comprometeu a etapa final de tingimento e o tecido permaneceu com cor uniforme e mesma tonalidade. Porém, o recobrimento com PVP prejudicou a etapa de tingimento, promovendo manchas no tecido e amostras com diferentes tonalidades, como mostram as Figuras 63 e 64.

A classificação do grau de transferência e alteração de cor foi feito com uso de escala de cinzas por dois avaliadores e são apresentados, em triplicata, na Tabela 30.

Tabela 30 – Classificação do grau de transferência e alteração de cor

Amostra	Tecido testemunha	Grau de transferência de cor	Grau de alteração de cor
1	Algodão	4	4-5
1 (replicata)	Algodão	3-4	4-5
1 (replicata)	Algodão	3	4-5
2	Algodão	2-3	4-5
2 (replicata)	Algodão	3-4	4-5
2 (replicata)	Algodão	3	4-5
3	Algodão	2-3	4
3 (replicata)	Algodão	3	4
3 (replicata)	Algodão	2-3	4
4	Algodão	2-3	4-5
4 (replicata)	Algodão	2-3	4-5
4 (replicata)	Algodão	2-3	4
5	Algodão	2-3	4
5 (replicata)	Algodão	2-3	3-4
5 (replicata)	Algodão	3	3-4

A Tabela 30 mostra as notas atribuídas aos tecidos após lavagem. A nota máxima para o grau de transferência e alteração de cor é 5. Esta nota indica que o tecido não teve transferência ou alteração de cor.

Em geral as amostras tiveram boas notas para alteração de cor, variando entre 4 e 5. Apenas a amostra de tecido recoberta com PVP teve uma nota mais baixa, indicando uma maior alteração de cor do tecido após lavagem.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo dos processos de reticulação empregados em fibras têxteis, 100 % algodão, recobertas com compostos poliméricos visando o aumento da sua resistência mecânica à tração.

Para o processo de recobrimento, foi verificada a influência de alguns parâmetros como: tipo de polímero, peso molecular, concentração da solução polimérica, temperatura de secagem do fio, tempo de exposição à radiação UV-C, umidade relativa do ambiente, espessura da camada de recobrimento com controle do *pick up*.

Para o processo de reticulação, foram verificadas as seguintes técnicas: reação Fenton, reação foto-Fenton, irradiação com luz ultravioleta com lâmpadas de baixa pressão de mercúrio, irradiação com luz ultravioleta na presença de peróxido de hidrogênio e com ação do agente reticulante glutaraldeído.

Os ensaios de tração realizados no fio indicaram que a reticulação via radiação UV-C, com lâmpadas de baixa pressão de mercúrio de comprimento de onda 254 nm, aumentou a resistência mecânica do fio em até 74,6% se comparado ao fio cru, ou seja, sem recobrimento polimérico e reticulação.

O polímero que apresentou os melhores resultados nos testes de tração após o processo de reticulação foi o Poli(álcool vinílico). Uma possível justificativa da reticulação do PVA via radiação UV-C seria a presença de grupos acetato, provenientes do processo incompleto de obtenção do PVA, ou seja, a hidrólise do Poli(acetato de vinila). Embora a contaminação dos grupos acetato no PVA utilizado seja baixa (máximo 2%) os efeitos no processo fotoquímico do polímero podem ser decisivos, pois os grupos carbonila, presentes no acetato, absorvem a radiação UV podendo, assim, gerar radicais livres. Dessa forma, os grupos acetato iniciam a degradação ou sensibilizam o processo no PVA. Esses radicais livres formados podem propagar a degradação da cadeia ou podem se recombinar, promovendo assim o processo de reticulação. Na análise de infravermelho realizada para o PVA, foi possível detectar grupos carbonila na região de absorção em 1750 cm^{-1} .

As reações de reticulação que ocorrem no PVA também devem ser associadas à temperatura de secagem empregada antes da irradiação com UV, pois quando o PVA é aquecido, a energia empregada é utilizada para modificar a organização espacial das cadeias e para

estabelecer ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila, o que leva a um aumento da cristalinidade do polímero. Porém a intensidade e o tempo de aquecimento podem levar a degradação do polímero. A termodegradação do PVA leva a um inicial aumento do peso molecular do polímero seguido de uma redução. Essas observações podem ser devido aos efeitos competitivos de reticulação e degradação. Por essas razões, a melhor temperatura de secagem observada foi a temperatura ambiente.

O tempo de exposição do polímero à radiação UV-C também foi observado, pois podem ocorrer dois processos simultâneos e competitivos, a quebra das cadeias pela degradação e a reticulação. Na reticulação do PVP, não há uma tendência no comportamento do fio com variação do tempo de exposição para as diferentes temperaturas de secagem. Essa falta de tendência poderia ser justificada pelas reações simultâneas e concorrentes de reticulação e quebra da cadeia do polímero. Na reticulação do PVA, o aumento do tempo de exposição à radiação UV-C teve um efeito positivo até 30 minutos, aumentando a resistência do fio para 11,83 N, ou seja, um aumento de aproximadamente 67% se comparado ao fio cru e 19% se comparado ao fio recoberto e sem reticulação. Após esse tempo de exposição a fibra tende a enfraquecer, diminuindo a resistência do fio.

O fração gel calculada para o PVA mostrou um aumento de 5 para 30% quando a membrana foi irradiada com luz UV-C, tornando-se mais insolúvel. Esta característica pode ser um indício da existência de ligações cruzadas presentes no polímero após as reações de reticulação ocorridas com a exposição da membrana de PVA à radiação UV-C.

O aumento da espessura da camada de recobrimento, com controle do *pick up*, melhorou o resultado final, visto que o aumento da quantidade de polímero aderida à superfície da fibra promove a formação de uma película mais espessa que encapsula o fio e o protege do meio externo, aumentando dessa forma a resistência do fio de algodão.

As análises de imagem realizadas no fio recoberto com polímero mostram a organização conferida às fibras após o recobrimento tornando seu diâmetro mais uniforme. Apesar de a solução polimérica ser impregnada no fio por compressão dos rolos do foulard, as análises de imagem mostram que o recobrimento do fio é apenas superficial, não havendo transferência da solução de polímero para as fibras do interior do fio.

Para trabalhos futuros sugere-se um estudo mais aprofundado sobre o agente reticulante glutaraldeído, utilizando várias concentrações de aplicação para encontrar a melhor condição de trabalho junto aos polímeros.

Verificar a influência da viscosidade do polímero nos ensaios de tração mecânica do fio recoberto.

Sugere-se também verificar o espectro de emissão da luz UV da lâmpada e o espectro de absorção de luz do polímero.

REFERÊNCIAS

AARTHI, T.; SHAAMA, M.S.; MADRAS, G. Degradation of Water Soluble Polymers under Combined Ultrasonic and Ultraviolet Radiation. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 46, p. 6204-6210, 2007.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007. 288p.

ANDRADE, G.; BARBOSA-STANCIOLI, E. F.; MANSUR, A. A. P.; VASCONCELOS, W. L.; MANSUR, H. S. Small-angle X-ray scattering and FTIR characterization of nanostructured poly (vinyl alcohol)/silicate hybrids for immunoassay applications, **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 450-463, 2008.

ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D.; Samuel S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – a review. **Review in Environmental Science and Bio/Technology**. v. 4, p. 245-273, 2005.

ANTOVA, G., VASVASOVA, P., & ZLATANOV, M. Studies upon the synthesis of cellulose stearate under microwave heating. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p. 131–134, 2004.

ARANHA, I. B. e LUCAS, E. F. Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 4, p. 174-181, 2001

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M. **Manual de engenharia textil**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 694 p.

BABU, K. F.; SENTHILKUMAR, R.; NOEL, M.; KULANDAINATHAN, M. A. Polypyrrole microstructure deposited by chemical and electrochemical methods on cotton fabrics. **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1353–1358, 2009.

BAJAJ, P. Finishing of textile material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, p. 631–659, 2002.

BARROS, J. A. G.; FECHINE, G. J. M.; ALCANTARA, M. R.; CATALANI, L. H. Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels produced by Fenton reaction. **Polymer**, v. 47, p. 8414-8419, 2006.

BARROS, J. A. G. **Reticulação da Poli (N-vinil-2-pirrolidona) e copolímeros por processos químicos**. 2007. 177 f. Tese (Doutorado em Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

BASIUK, E. V.; ANIS, A.; BANDYOPADHYAY, S.; ALVAREZ-ZAUCO, E.; CHAN, S. L.I.; BASIUK, V. A. Poly(vinyl alcohol)/CNT composites: An effect of cross-linking with glutaraldehyde. **Superlattices and Microstructures**, v. 46, p. 379-383, 2009.

BASTIDAS, J. C.; VENDITTI, R.; PAWLAK, J.; GILBERT, R.; ZANSHER, S.; KADLA, J. F. **Carbohydr. Polym.**, v. 62, p. 369, 2005.

BIELSKI, B. H. J., CABELLI, D. E.; ARUDI, R.L. Reactivity of H₂O₂/O₂-radicals in aqueous solution. **J. Phys. Chem.**, v. 14, p. 1041–1100, 1985.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3rd. ed. New York: J. Wiley, 1984. 578p.

BROYLES, N. S.; CHAN, R.; DAVIS, R. M.; LESKO, J. J.; RIFFLE, J. S. Sizing of carbon fibres with aqueous solutions of poly(vinyl pyrrolidone). **Polymer**, v. 39, n. 12, p. 2607-2613, 1998.

BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal Am. Chem. Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BÜHLER, V. Kollidon: **Polyvinylpyrrolidone for the pharmaceutical industry**. Basf Aktiengesellschaft. Alemanha. Ed. 6. 2001, 310p.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 17, p. 513–886, 1988.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. Editora Artliber. 2ª edição, São Paulo, 2006, 273p.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Água – teste de toxicidade aguda com peixes: parte I - sistema estático**. In: MÉTODOS de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos. São Paulo, 1999, p. 1-29.

CHETRI, P.; DASS, N. N.; SARMA, N. S. Conductivity studies of poly (vinyl alcohol)-iodine complex membrane. **Polymer Bulletin**, v. 58, p. 489–494, 2007.

COMNINELLIS, C.; KAPALKA, A.; MALATO, S.; PARSONS, S. A.; POULIOS, I.; MANTZAVINOS, D. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 769–776, 2008.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. **J. Photochem. Photobiol.**, v. A 157, p. 111–116, 2006.

D'ERRICO, G.; LELLIS, M.; MANGIAPIA, G.; TEDESCHI, A.; ORTONA, O.; FUSCO, S.; BORZACCHIELLO, A.; AMBROSIO, L. Structural and Mechanical Properties of UV-Photo-Cross-Linked Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) Hydrogels. **Biomacromolecules**, v. 9, p. 231–240, 2008.

DROSTE, R. J. **Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment**. John Wiley and Sons, New York, USA, 1997.

DUNN, A. S.; COLEY, R. L.; DUNCALF, B. **Thermal decomposition of polyvinyl alcohol**. Society of Chemical Industry: London, 1968. 208p.

EL-KADER, K. M. A. Spectroscopic Behavior of Poly(vinyl alcohol) Films with Different Molecular Weights after UV Irradiation, Thermal Annealing, and Double Treatment with UV Irradiation and Thermal Annealing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 589–594, 2003.

FAHMY, H. M.; ABO-SHOSHA, M. H.; IBRAHIM, N. A. Finishing of cotton fabrics with poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) to improve their performance and antibacterial properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, p. 845–850, 2009.

FATMA, **Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens**. PORTARIA N° 017/02 – 18 abr. 2002

FECHINE, G. J. M.; BARROS, J. A. G.; CATALANI, L. H. Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel production by ultraviolet radiation: new methodologies to accelerate crosslinking. **Polymer**, v. 45, p. 4705–4709, 2004.

FECHINE, G. J. M.; BARROS, J. A. G.; ALCÂNTARA, M. R.; CATALANI, L. H. Fluorescence polarization and rheological studies of the poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogels produced by UV radiation. **Polymer**, v. 47, p. 2629–2633, 2006.

FIGUEIREDO, K. C. S.; ALVES, T. L. M.; BORGES, C. P. Poly(vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p. 3074–3080, 2009.

FINCH, C. A. Polyvinyl Alcohol: Properties and applications. New York: Wiley, 1973. 622p.

FRESCHI, G. P. G.; DAKUZAKU, C. S.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. Espectrometria de absorção atômica multielementar simultânea com atomização eletrotérmica em forno de grafite – uma revisão da técnica e aplicações. *Eclét. Quím.*, v. 25, p. 213-226, 2000.

FRIGERIO, N. A.; SHAW, M. J. J. A simple method for determination of glutaraldehyde. **Journal of Histochemistry and Cytochemistry**, v. 17, p. 176-181, 1969.

GAO, S. L.; MÄDER, E.; ABDKADER, A.; OFFERMANN, P. Environmental resistance and mechanical performance of alkali-resistant glass fibers with surface sizings. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 325, p. 230–241, 2003.

GILLETT, R.; GULL, K. Glutaraldehyde – its purity and stability. **Histochemistry and Cell Biology**, v. 30, p. 162-167, 1972.

GIROTO, J. A.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R. Photo-Fenton removal of water-soluble polymers. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 2361–2369, 2008.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment. I. Oxidation technologies at ambient conditions. **Adv. Environ. Res.**, v. 8, p. 501–551, 2004a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment. II. Hybrid methods. **Adv. Environ. Res.**, 8, p. 553–597, 2004b.

GOLDWAITH, F. G.; GUTHRIE, J. D. in: H.R. Mauersberger (Ed.), *Matthew's Textile Fibers*, Wiley Interscience, New York, 1954.

GOUVEIA-MATOS, J. A. M. Mudanças nas cores dos extratos de flores e do repolho roxo. **Química Nova na Escola**, v. 10, p. 6-10, 1999.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 23, p. 71-78, 1999.

GUDEMAN, L. F.; PEPPAS, N. A. pH-sensitive membranes from poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) interpenetrating networks. **Journal of Membrane Science**, v. 107, p. 239-248, 1995.

GUERRINI, L. M.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; OLIVEIRA, M. P. Eletrofiação do Poli(álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, p. 286-293, 2006.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The thermal degradation of PVA. **Polymer**, v. 42, p. 6775-6783, 2001.

HOLME, I. Adhesion to textile fibres and fabrics. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 19, p. 455-463, 1999.

HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions V. Photomineralization of lactam ring-pendant polyvinylpyrrolidone at titania/water interfaces. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v. 138, p. 69-77, 2001.

HOU, A.; WANG, X.; WU, L. Effect of microwave irradiation on the physical properties and morphological structures of cotton cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 934-937, 2008.

HUANG, Yao-Hui; HUANG, Yi-Fong; CHANG, Po-Shun; CHEN, Chuh-Yung. Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 655-662, 2008.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Avaliação da toxicidade aguda para peixes**. In: MANUAL de testes para avaliação de ecotoxicidade de agentes químicos. Brasília, 1987. parte D. 3.

IBRAHIM, N. A.; ABO-SHOSHA, M. H.; EL-NAGDY, E. I.; GAFFAR, M. A. Eco-friendly durable press finishing of cellulose-containing fabrics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 2243, 2002.

KACZMAREK, H.; KAMINSKA, A.; SWIATEK, M.; RABEK, J. F. Photo-oxidative degradation of somewater-soluble polymers in the presence of accelerating agents, **Angew. Makromol. Chem.**, v. 261/262, p. 109-121, 1998.

KACZMAREK, H.; OLDAK, D.; MALANOWSKI, P.; CHABERSKA, H. Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 189-198, 2005.

KACZMAREK, H. e PODGÓRSKI, A. Photochemical and thermal behaviours of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 939-946, 2007a.

KACZMAREK, H. e PODGÓRSKI, A. The effect of UV-irradiation on poly(vinyl alcohol) composites with montmorillonite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 209–215, 2007b.

KENEALY, W.; BUSCHELE-DILLER, G.; REN, X. Enzymatic modification of fibers for textile and forest products industries. **Modified fibers with medical and specialty applications**. Springer. Netherlands, 2006. 240p.

KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DAIGGER, G. T. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of non-ionic surfactants, **Wat. Res.**, v. 33, p. 2561–2568, 1999.

KAVITHA, V. e PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235–1243, 2004.

KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, U.; WAGENKNECHT, U. W. **Comprehensive Cellulose Chemistry**, vol. 1, Wiley, Weinheim, 1998.

KOO, K.; CHOE, J.; PARK, Y. The application of PCMMCs and SiC by commercially direct dual-complex coating on textile polymer. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8313–8318, 2009.

KRÄSSIG, H. A. **Cellulose**, Gordon Breach Sci. Publ., Amsterdam, 1993.

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L.; SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 632–644, 2006.

LEÃO, M. M. D. *et al.* **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. Belo Horizonte. Segrad Editora e Gráfica, 2002. 356 p.

LEDAKOWICZ, S.; GONERA, M. Optimisation of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. **Water Research**, v.33, p. 2511-2516, 1998.

LEI, L.; HU, X.; YUE, P. L.; BOSSMANN, S. H.; GÖB, S.; BRAUN, A. M. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 116, p. 159-166, 1998.

LIU, S.; NIU, J.; GU, Z. Temperature-Sensitive Poly(N-tert-butylacrylamide-coacrylamide) Hydrogels Bonded on Cotton Fabrics by Coating Technique. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 2656–2662, 2009

LOPÉRGOLO, L. C.; LUGÃO, A. B.; CATALANI, L. H. Direct UV photocrosslinking of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) to produce hydrogels. **Polymer**, v. 44, p. 6217–6222, 2003.

LU, M. C.; LIN, C. J.; LIAO, C. H.; TING, W. P.; HUANG, R. Y. Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent, **Wat. Sci. Technol.**, v. 44, p. 327–332, 2001.

LUKES, P. **Water Treatment by pulsed streamer corona discharge**. Institute of Plasma Physics ASCR, Prague, Czech Republic, 2001.

MÄDER, E.; MAI, K.; PISANOVA, E. Interphase characterization on polymer composites - monitoring of interphasial behavior in dependence on the mode of loading mehr. **Composite Interfaces**, v. 7, p. 133-147, 2000.

MANSUR, H. S.; SADAHIRA, C. M.; SOUZA, A. N.; MANSUR, A. A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering**, v. C 28, p. 539–548, 2008.

MESQUITA, A. C. **Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando radiação ionizante**. 2002. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada á Universidade de São Paulo, São Paulo.

MI, F.-L.; KUAN, C.-Y.; SHYU, S.-S.; LEE, S.-T.; CHANG, S.-F. The study of gelation kinetics and chain-relaxation properties of glutaraldehyde-cross-linked chitosan gel and their effects on microspheres preparation and drug release. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 389-396, 2000.

MIRANDA, T. M. R.; GONÇALVES, A. R.; AMORIM, M. T. P. Ultraviolet-induced crosslinking of poly(vinyl alcohol) evaluated by principal component analysis of FTIR spectra. **Polymer International**, v. 50, p. 1068-1072, 2001.

MOLYNEUX, P. **Water-soluble synthetic polymers: properties and behavior**. Boca Raton: CRC Press, 1983. 225p.

NETO, A. **Fibras têxteis**. Rio de Janeiro: SENAI-DN: SENAI-CETIQT: CNPq: IBICT: PADCT:TIB, 1996

NEWLING, B.; BATCHELOR, S. N. **J. Phys. Chem.**, v. B 107, p 12391, 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. B98, p. 33–50, 2003.

PAIZIEV, A. A; KRAKHMALOV, V. A. Self-organization phenomena during developing of cotton fibers. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, p. 127–133, 2004.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 812p.

PALERMO, L. T.; SANCHEZ, E. M. S.; FELISBERTI, M. I. Avaliação da miscibilidade de blendas PVA/PVP em solução a partir de medidas viscosimétricas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14., 2000, São Pedro - SP. **Anais**.

PARALIKAR, S. A.; SIMONSEN, J.; LOMBARDI, J. Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 320, p. 248-258, 2008.

PENG, F.; LU, L.; SUN, H.; WANG, Y.; LIU, J.; JIANG, Z. Hybrid organic–inorganic membrane: solving the trade off between permeability and selectivity. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 6790–6796, 2005.

PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for an Additional Oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction. **Environ. Sci. Technol.**, v. 33 (11), p. 1832-1839, 1999.

PIMENTEL, F. A cadeia têxtil e de confecção: Panorama atual. **ABIT**, 2006.

POSPICHAL, J.; TIETZ, D.; ITTYERAH, T. R.; HALPERN, D.; CHRAMBACH, A. Gel electrophoresis of polystyrene particles in glutaraldehyde crosslinked polyvinyl alcohol. **Electrophoresis**, v. 12, p. 338-341, 1991.

PURSS, H. K.; QIAO, G. G.; SOLOMON, D. H. Effect of “Glutaraldehyde” Functionality on Network Formation in Poly(vinyl alcohol) Membranes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 780–792, 2005.

RAMOS, P. H.; GUERREIRO, M. C.; RESENDE, E. C.; GONÇALVES M. Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (PVA) do café. **Química Nova**, v. 32, p. 1139-1143, 2009.

RAND, G. M. Detection bioassay In: GUTHRIE, F. E. & Perry, J. J. Introduction to environmental toxicology. North Holland, Elsevier, p. 390-401, 1980.

RAND, G. M. **Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment**. 2 ed. Taylor & Francis, 1995.

REICHMANIS, E.; FRANK, C. W.; O'DONNELL, J. H. **Irradiation of polymeric materials: processes, mechanisms, and applications**. Washington: ACS, 1993. 338p

RIGG, T.; TAYLOR, W.; WEISS, J. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions. **J. Chem. Phys.**, v. 22, p. 575–577, 1954.

RJIBA, N.; NARDIN, M.; DRÉAN, J. Y.; FRYDRYCH, R. A study of the surface properties of cotton fibers by inverse gas chromatography. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, p. 373–380, 2007.

ROBINSON, B. V.; SULLIVAN, F. M.; BORZELLECA, J. F.; SCHWARTZ, S. L. PVP: a critical review of the kinetics and toxicology of polyvinylpyrrolidone (povidone). London: Lewis Publishers, 1990. 209 p.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5°C and 40°C. **Analytical Chemistry**, v. 32, p. 1375–1376, 1960.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1994.

SILVERTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SINCERO, A. P.; SINCERO, G. A. **Physical-Chemical Treatment of Water and Wastewater**. CRC Press, IWA Publishing, New York, USA, 2003.

SIONKOWSKA, A.; PŁANECKA, A.; KOZŁOWSKA, J.; SKOPINSKA-WISNIEWSKA, J. Surface properties of UV-irradiated poly(vinyl alcohol) films containing small amount of collagen. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 4135–4139, 2009.

SIRTORI, C.; ZAPATA, A.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; AGÜERA, A.; MALATO, S. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. **Water Research**, doi:10.1016/j.watres.2008.11.013, 2008.

SPRAGHE, J. B. The ABC's of pollutant bioassay using fish. In: Biological methods for the assessment of water quality. Philadelphia. **American Society for testing and materials**, p. 6-30, 1973.

TARR, M. A. Fenton and modified Fenton methods for pollutant degradation, in: M.A. Tarr (Ed.), Chemical degradation methods for wastes and pollutants – environmental and industrial applications, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 2003, p. 165–200.

TAKAKURA, K., TAKAYAMA, G., UKIDA, J. Ultraviolet-induced crosslinking of poly(vinyl alcohol) in the presence of sensitizers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 9, p. 3217- 3224, 1965.

TAZANOV, T.; CAVACO-PAULO, A. Surface modification of cellulose fibers with hydrolases and kinases. **Modified fibers with medical and specialty applications**. Springer. Netherlands, 2006. 240p.

TRIMPIN, S.; EICHHORN, P.; RADER, H. J.; MULLEN, K.; KNEPPER, T. P. Recalcitrance of poly(vinylpyrrolidone): evidence through matrix-assisted laser desorption-ionization time-of-flight mass spectrometry. **J. Chromatogr.**, v. A 938 (1/2), p. 67–77, 2001.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. Charles Griffin & Company Ltda. 6 ed., 1984.

TUBBS, R. K.; WU, T. K. Thermal properties of polyvinyl alcohol. John Wiley & Sons: London, 1973.

URAGAMI, T.; OKAZAKI, K.; MATSUGI, H.; MIYATA, T. Structure and permeation characteristics of an aqueous ethanol solution of organic–inorganic hybrid membranes composed of poly(vinyl alcohol) and tetraethoxysilane. **Macromolecules**, v. 35, p. 9156–9163, 2002.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Methods for measuring the acute toxicity of effluent to freshwater and marine organisms**. 3rd ed. Washington, D.C. 1985. 216 p.

VIJAYALAKSHMI, S. P.; MADRAS, G. Photodegradation of Poly(vinyl alcohol) Under UV and Pulsed-Laser Irradiation in Aqueous

Solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 958–966, 2006.

WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 95, p. 2987–2991, 1973.

WANG, T.; TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel. **Polymer International**, v. 53, p. 911-918, 2004.

XIE, K., HOU, A.; SUN, Y. Chemical and morphological structures of modified novel cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p. 285–290, 2007.

XIE, K., HOU, A.; WANG, X. Dyeing and diffusion kinetics of modified cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 646–651, 2008.

YOON, J.; LEE, Y.; KIM, S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment. **Wat. Sci. Technol.**, v. 44, p. 15–21, 2001.

ZAUSCHER, S. **Polymer Mediate Surface Interactions in Pulp Fiber Suspension Rheology**, Material Science Madison, University of Wisconsin, Wisconsin, 2000.

ZINCK, P.; MÄDER, E.; GERARD, J. F. Role of silane coupling agent and polymeric film former for tailoring glass fiber sizings from tensile strength measurements. **Journal of Material Science**, v. 36, p. 5245-5252, 2001.

ZHU, Z. F. Influence of oxidation extent of starch on the paste compatibility of oxidized-acetylated cornstarch with PVA. **Cotton Textile Technology**, v. 28, p. 26–30, 2000.

ZHU, Z. F. Starch mono-phosphorylation for enhancing the stability of starch/PVA blend pastes for warp sizing. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 115–118, 2003.