



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

Departamento de Ciência e Tecnologia Têxteis

# **Tratamento de Auto Limpeza de Materiais Têxteis Sintéticos**

**Álvaro José Gonçalves Monteiro Lino**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
**Engenharia Têxtil**

Orientador: Professor Doutor JOSÉ MENDES LUCAS  
Co-orientador: Professora Doutora AMÉLIA RUTE DOS SANTOS

**Covilhã, Outubro de 2010**





## Agradecimentos

Chegando ao fim deste trabalho gostaria de fazer alguns agradecimentos, nomeadamente:

Ao Professor Doutor José Mendes Lucas, que, como orientador, demonstrou sempre compreensão e apoio. Agradeço-lhe todos os ensinamentos ao longo do caminho académico e concretamente ao longo deste trabalho.

Ao Co-orientador deste trabalho, Professora Doutora Amélia Rute dos Santos, pela compreensão e imediata disposição em abraçar este projecto.

À Senhora Engenheira Ana Paula Gomes, e ao Senhor João Nuno Cruz do Centro Óptico, da Universidade da Beira Interior.

Ao Senhor Machado, pelo apoio dado no Laboratório de Tinturaria, Estampagem e Acabamento - Departamento de Ciência e Tecnologia Têxteis da Universidade da Beira Interior.

Ao Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho, nas pessoas dos Professores Doutores Noémia Carneiro Pacheco e António Pedro Souto por terem possibilitado o tratamento Corona sobre amostras de pvc



## Resumo

O presente trabalho tem como objectivo estudar a degradação de matérias orgânicas (e.g. corante têxtil) sobre substratos têxteis sintéticos, tecido de poliéster, tecido de poliéster/policloreto de vinilo (PVC) e filmes de PVC. Para o efeito, os substratos têxteis foram tratados com nanopartículas de dióxido titânio, usando técnicas físicas e químicas.

Assim iniciou-se o estudo da actividade fotocatalítica do dióxido de titânio na presença de radiação (UV), verificando-se que o corante Astrazon BN sofre uma decomposição efectiva. A escolha de um corante têxtil como exemplo de uma matéria orgânica prende-se com o facto de facilmente se poder fazer uma avaliação colorimétrica da sua degradação durante o trabalho experimental.

Da literatura sabe-se que o dióxido de titânio consegue degradar a generalidade de compostos orgânicos, podendo inferir-se que este agente seja adequado para enfrentar os poluentes do mundo exterior que se possam depositar à sua superfície dos objectos, exibindo assim um comportamento auto-limpante desejado.

Ao longo deste trabalho apresentam-se, discutem-se e comentam-se os resultados da degradação efectiva ao longo do tempo de um corante de aplicação têxtil. Os resultados obtidos são bastante promissores, de forma a se pensar que este método é viável em acabamentos de auto-limpeza de materiais e mesmo no tratamento de efluentes orgânicos.



## Abstract

The present work aims to study the degradation of organic materials (eg textile dye) on synthetic textile substrates, polyester fabric, polyester/polyvinyl chloride (PVC) fabric and PVC films. For this, the textile substrates were treated with nanoparticles of titanium dioxide, using physical and chemical techniques.

Thus the study of the photocatalytic activity of titanium dioxide in the presence of UV radiation was done, thus verifying that the Astrazon BN dye undergoes an effective decomposition. The choice of a textile dye as an example of organic matter relates to the fact that one can easily make a colorimetric evaluation of its degradation during the experimental work.

From literature it is known that titanium dioxide can degrade the majority of organic compounds, which can be inferred that this agent is adequate to address the pollutants of the outside world that may be placed on the surface of objects, thus exhibiting a required self-cleaning behaviour.

Throughout this paper we present, discuss and comment the results of the actual degradation over time of a textile dye. The results are very promising, so we think that this method is feasible in of self-cleaning finishing of materials and even in the treatment of organic wastewater.



## Palavras-chave

Tratamentos têxteis, Efeito auto-limpeza, Tecidos de poliéster, Tecido de poliéster/PVC, Filmes de PVC, nanotecnologia, Dióxido de titânio

## Keywords

Textile treatments, Self-cleaning effect, Polyester fabrics, Polyester/PVC fabrics, PVC films  
Nanotechnology, Titanium dioxide



# Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Palavras-chave	iv
Keywords	iv
Índice	v
-Índice de figuras	viii
-Índice de Tabelas	x
-Índice de Gráficos	xi
Capítulo 1: Introdução	1
1.1-Justificação do trabalho	1
1.2-Objectivos do trabalho	1
1.3-Metodologia seguida	2
1.3.1-Pesquisa de bibliografia	2
1.3.2-Ensaio experimentais	2
1.3.3-Analise de resultados e conclusões	2
1.3.4-Elaboração da dissertação	3
1.4-Estrutura da dissertação	3
Capítulo 2: Revisão bibliográfica	4
2.1-Considerações sobre métodos e materiais apresentados	4
2.1.1-Diferentes tipos de poliéster	6
2.1.2-Síntese do poliéster (PET)	7
2.1.3-Formação de fibras (PET)	8
2.1.4-Propriedades físicas (PET)	10
2.1.5-Propriedades químicas (PET)	11
2.1.6-Propriedades térmicas do poliéster (PET)	11
2.1.7-Resistência á luz solar	12
2.1.8-Filme de poliéster	13
2.2-Considerações gerais sobre o PVC	14
2.2.1-História do PVC	14
2.2.2-Fabricação do PVC	14
2.2.3-Características	15

---



2.2.4-Propriedades do Policloreto de Vinilo (PVC)	15
2.2.5-Aplicações	16
2.2.6-Compostos de pvc	17
2.2.6.1-O que é um composto	17
2.2.7-Aditivos funcionais	18
2.2.7.1-Estabilizantes térmicos	18
2.2.7.2-Lubrificantes	18
2.2.7.3-Plastificantes	18
2.2.8-Aditivos opcionais	18
2.2.8.1-Compostos rígidos	20
2.2.8.2-Compostos flexíveis	20
2.3-Fundamentos teóricos sobre propriedades do dióxido de titânio	20
2.3.1-Considerações sobre material semi-condutor	20
2.3.2-Energia de Fermi	21
2.3.2.1-Condução em termos de modelos de bandas e de ligações atómicas	22
2.3.2.2-Isolantes e semi-condutores	22
2.3.2.3-Conceito de lacuna catiónica	24
2.3.3-Semi-condutores e actividades fotocatalíticas	24
2.4-Morfologia e síntese do dióxido de titânio	25
2.5-considerações gerais sobre auto-limpeza	26
2.5.1-Auto-limpeza dos vidros	27
2.6-efeito lótus	29
2.7-aplicação da técnica dos nanocristais	30
Capítulo 3: Parte experimental	32
3.1-Degradação de material orgânica pela acção directa do TiO <sub>2</sub>	32
3.2-Medição da decomposição da matéria orgânica	32
3.3-Characterização dos substratos utilizados	33
3.4-Characterizaçãodo dióxido de titânio	33
3.5-Métodos de preparação dos substratos têxteis	34
3.5.1-Descrição dos processos de preparação	34
3.5.1.1-Processo de polimento	34
3.5.1.2-Processo Plasmático Corona	34
3.6-Métodos de impregnação	37
3.6.1-Método de dispersão	37
3.6.2-Método de ultra-sons	38

---



3.6.3-Método de inchamento (sweling)	38
3.7-Processo de degradação do material orgânico	40
3.7.1-Recta de calibração	41
3.7.2-Procedimento de colheita de amostras	42
Capitulo 4: Resultados e discussão	51
Conclusões	54
Perspectivas de estudos futuros	55
Bibliografia	56
Webgrafia	58
Anexos	59



# Índice de Figuras

Figura 1-Produção mundial de plásticos

Figura 2-Equação geral de um diol com um ácido

Figura 3-Formação de fibras poliméricas de (pet)

Figura 4-Resistência ao (UV) de fibras de poliéster

Figura 5-Estrutura de pvc

Figura 6-Lâminas de pvc rígido

Figura 7-Esquema energético das bandas electrónicas em materiais; condutores, semicondutores, e isolantes.

Figura 8-Esquematisação da energia de Fermi para os diferentes materiais; condutores, semicondutores, e isolantes.

Figura 9-Esquema de formação de lacuna electrónica

Figura 10-Esquema simplificado de acção fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$

Figura 11-Estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$

Figura 12-Esquema de fotocatalise á superfície de materiais auto-limpantes

Figura 13-Água na superfície da folha de Lotus

Figura 14-computação gráfica da superfície da folha Lotus

Figura 15-Diferença de transmitância em superfícies de vidro auto-limpante e não auto-limpante



Figura 16-Molécula de corante

Figura 17-Imagem de poliéster depois de tratada com dióxido de titânio.

Figura 18-Imagem de poliéster/PVC depois de tratada dióxido de titânio.



# Índice de Tabelas

Tabela 1-Estrutura química dos principais tipos de poliéster

Tabela 2-Propriedades de fibras de poliéster

Tabela 3-Propriedades químicas do poliéster

Tabela 4-Níveis de energia de “*band-gap*” para vários semi-condutores

Tabela 5-Tratamentos superficiais

Tabela 6-Valores de cálculo da recta de calibração

Tabela 7-Valores de absorvância

Tabela 8-Valores de absorvância de; poliester/corante

Tabela 9-Valores de absorvância de; corante

Tabela 10-Valores de concentração de; o corante

Tabela 11-Valores de concentração de; poliester/corante

Tabela 12-Valores de concentração de; poliester/pvc e corante



# Índice de Gráficos

Gráfico 1-Curvas de absorvância

Gráfico 2-Recta de calibração a 610nm

Gráfico 3-Concentrações a 610nm

Gráfico 4-Recta de calibração a 490nm

Gráfico 5-Concentrações a 490nm

Gráfico 6-Curva de absorvância de; corante e dióxido de titânio

Gráfico 7-Curva de absorvância de; poliester e corante

Gráfico 8-Curva de absorvância de; corante

Gráfico 9-Curva de absorvância de; poliester/pvc e corante



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Justificação do Trabalho

Por circunstâncias profissionais, estudou-se os fenómenos de auto-limpeza, sobre superfícies lisas de substratos têxteis, nomeadamente tecidos de poliéster e de PVC/poliéster e filmes de PVC. Fenómenos estes potenciados por nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), devido às suas potencialidades naturais fotocatalíticas induzidas com uma energia gratuita, localizada na luz do Sol, e com esta indução evidenciar um grande potencial de degradação de matérias orgânicas (e.g. sujidades) que posteriormente serão transportadas por água da chuva, deixando a superfície em causa completamente limpa.

Esta fase do trabalho consistiu em utilizar lâmpadas ultravioletas aplicadas à degradação de um corante têxtil, como exemplo de uma matéria orgânica.

### 1.2 Objectivos do trabalho

A aplicação de nanopartículas de dióxido de titânio foi efectuada sobre tecidos de poliéster e de poliéster/PVC e sobre filmes de PVC por vários métodos físicos e químicos, adiante descritos. Irá averiguar-se que estes tratamentos ajudam a proporcionar aos substratos têxteis em causa potencialidades fotocatalíticas que lhes permitam evidenciar eficácia em termos de:

- -Acção de auto-limpeza;
- -Acção de decomposição de matérias orgânicas em efluentes (e. g. corantes têxteis).



## 1.3 Metodologia seguida

### 1.3.1 Pesquisa Bibliográfica

Foi feita, como desenvolvimento inicial, uma pesquisa bibliográfica de informação existente explorando os objectivos do trabalho.

### 1.3.2 Ensaio Experimentais

Tendo em conta um estudo preliminar, definiram-se os métodos a utilizar, nomeadamente:

- Num primeiro passo, a preparação dos substratos:

- Polimento superficial com material abrasivo dos filmes de pvc
- Tratamento plasmático Corona sobre os filmes de pvc.

-Como segundo passo, foram utilizados os métodos propriamente ditos de impregnação do substrato que se descrevem:

- Dispersão
- Ultra-sons

Estes métodos não foram considerados eficazes, pelo que se aplicou um método de inchamento dos substratos estudados, com resultados favoráveis:

- Inchamento (*sweling*).

### 1.3.3 Análise dos Resultados e Conclusões

Assim ao estudarmos com objectividade a degradação de um corante, ao longo do tempo, pois esta seria facilmente mensurável, pelo equipamento disponível no Departamento Têxtil, conseguindo assim obter tabelas de absorvância, que traduzidos em gráficos, nos permitem uma interpretação adequada dos resultados obtidos ao longo de todo o procedimento experimental, acompanhados de perto, foram feitos os respectivos comentários e conclusões.



### 1.3.4 Elaboração da Dissertação

Posteriormente procedeu-se à recolha de toda a informação obtida para a preparação e elaboração da dissertação.

## 1.4 Estrutura da Dissertação

No Capítulo 1, e depois de apresentado o resumo do trabalho, é feita uma exposição do problema, isto é, a justificação da dissertação, bem como os seus respectivos objectivos e metodologias seguidas.

No Capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica, ou seja, após uma pesquisa de documentação científica e tecnológica é efectuado um aprofundamento acerca das características gerais do poliéster e do PVC. Apresentam-se considerações sobre o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e a suas particularidades técnicas e específicas para a fotocatalise. Ainda neste capítulo, faz-se uma breve descrição do efeito auto-limpeza e considerações sobre este efeito em vidros e ainda sobre o efeito Lotus, como outros mecanismos de auto-limpeza que se podem aplicar aos substratos têxteis.

No Capítulo 3 é descrita a Parte Experimental, onde são apresentados todos os ensaios realizados, para se conseguir um efectivo estudo ao longo do tempo da decomposição de matérias orgânicas (e. g. corantes têxteis).

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos com os ensaios e testes de controlo feitos. São ainda efectuadas as análises e a discussão de todos os parâmetros em estudo, que irão permitir obter várias conclusões.

Em seguida são apresentadas as conclusões inerentes ao desenvolvimento do trabalho e também, como conclusão directa do nosso trabalho, apontam-se vários caminhos possíveis de estudos a efectuar.

Finalmente é apresentada a bibliografia que foi consultada para realizar este trabalho e, por último, os Anexos, que mostram as tabelas de apoio aos gráficos.



## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

#### 2.Considerações sobre métodos e materiais

O facto de o nosso trabalho usar nanopartículas de dióxido de titânio, como agente activador na degradação das materiais orgânicos, prende-se com a similaridade eléctrica que estas nanopartículas apresentam relativamente a um material denominado de semi-condutor que, por sua vez, na presença de quantidade mínima de energia aponta para um alto desempenho fotocatalítico. Para se ultrapassar as dificuldades naturais destas nanopartículas em estabelecer ligações químicas com o substrato, foram aplicadas técnicas, para proporcionar às superfícies lisas a possibilidade de alojamento das nanopartículas de forma puramente iónica e mecânica.

Os métodos utilizados para alojar as nanopartículas de  $TiO_2$ , dividem-se em duas etapas:

Processo de preparação das superfícies:

i-processo físico de preparação das superfícies (*polimento*)

ii-processo químico de preparação das superfícies (*corona*)

Processo de impregnação das nanopartículas:

i-dispersão

ii-ultra-sons

iii-inchamento (*sweling*)

#### 2.1 Considerações sobre o Poliéster

A designação de “PLÁSTICO” tem origem no grego e exprime a característica dos materiais quanto à maleabilidade (mudança de forma física) Adopta-se este termo para identificar materiais que podem ser moldados por intermédio de condições de pressão e calor ou por reacções químicas. (Aprem et al,2003)

O primeiro acontecimento que levou à descoberta dos plásticos foi o desenvolvimento do sistema de vulcanização, por Charles Goodyear, em 1839, adicionando enxofre à borracha bruta, este tornando-a mais resistente ao calor, e também conferindo-lhe novas propriedades mecânicas, tal como recuperar a forma inicial após uma deformação mecânica (Aprem et al, 2003)



O segundo passo foi a criação do nitrocelulóide, em 1846 por Charles Schonboein, com a adição de ácido sulfúrico e ácido nítrico ao algodão. O nitrocelulóide era altamente explosivo e passou a ser utilizado como alternativa à pólvora. Posteriormente, foi desenvolvida a celulóide com a adição de cânfora. Esse novo produto tornou-se matéria-prima na fabricação de filmes fotográficos, bolas de pingue-pongue, próteses, etc.

Em 1909 Leo Baekeland criou a baquelite, o primeiro polímero realmente sintético, podendo ser considerado, portanto, o primeiro plástico. Era resultado da reação entre o fenol e formaldeído. Tornou-se útil pela sua dureza, resistência ao calor, e à electricidade (Hegde, 2009)

Os “plásticos” tiveram uma difusão a partir daí no nosso quotidiano pelo que não é possível imaginar hoje os nossos dias sem o “plástico”. Wallace Hume Carothers, pesquisador Norteamericano que desenvolveu em 1935 a poliamida 6.6, também efectuou estudos sobre polímeros de poliéster, mas com resultados insatisfatórios, pois os produtos obtidos apresentavam baixa resistência à hidrólise e baixo ponto de fusão, impossibilitando a aplicação como fibra têxtil (Gacén, J.Mailo.1995)

Em 1940, dois químicos ingleses, James Dickon e John Whinfield, retomaram as pesquisas iniciadas por Carothers e alcançaram êxito com o tereftalato de polietileno, polímero de poliéster que pelas suas excelentes propriedades, originou uma das mais importantes fibras sintéticas já desenvolvidas.

Em 1950 a empresa inglesa ICI lançou comercialmente a fibra com a marca Terylene, seguida nos Estados Unidos pela DuPont com a fibra Dracon (Morton e Hearle, 1975)

.

“Os Plásticos” por assim dizer, podem ser divididos em “termoplásticos” e “termofixos”.

- **Termoplásticos:** são polímeros com uma versatilidade e facilidade de utilização, mas têm a desvantagem de ser necessária uma tecnologia financeiramente dispendiosa para os manusear (Brzezinski, 2009)
- **Termofixos:** são polímeros de cadeia ramificada para os quais a polimerização é consequência de uma reação química irreversível (Hongu, 2000)



O poliéster é um tipo de plástico com diversas aplicações industriais. Em especial na Indústria Têxtil, é usado só ou em mistura com outras fibras, com vista a melhorar propriedades em termos de disponibilidade de vestuário (Kroschwitz, 1982)

### Produção mundial de materiais plásticos (%)

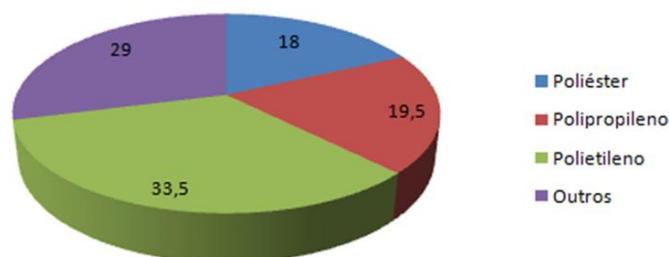


Figura 1. A produção mundial de poliéster para uso em têxteis, resinas, garrafas, filmes e aplicações especiais pode vir a ultrapassar 50 milhões de toneladas em 2010 (retirado de Lucas, 2008)

### 2.1.1 Diferentes Tipos de Poliéster

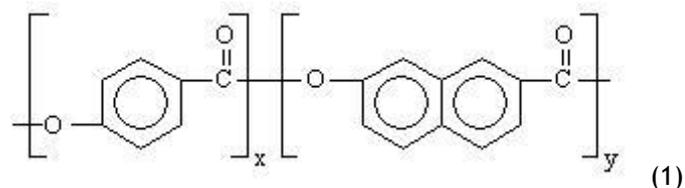
O Poliéster é um tipo de polímero que contém um grupo funcional - éster - na cadeia principal. Existem muitos poliésteres, mas este termo refere-se normalmente a um tipo específico: o poli (*tereftalato*) (*PET*). Dentro destes incluem-se vários polímeros sintéticos, sendo alguns biodegradáveis (Brzezinski ,2009).

Tabela 1. Estrutura química dos principais tipos de poliéster. (Retirado de Lucas, 2008)

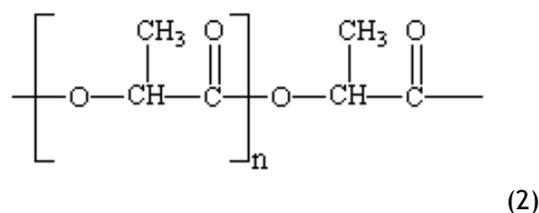
Derivado de		Polímero	
Ácido tereftálico	Diol		
	<b>etilenoglicol</b>	<b>Poli(etilenotereftalato)</b> $\text{H-O}-\left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O} \right]_n-\text{H}$	<b>PET</b>
	<b>1,4-cicloexano dimetanol</b>	<b>Poli(1,4-cicloexilendimetileno tereftalato)</b> $\text{H-O}-\left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n-\text{H}$	<b>PCHDT</b>
	<b>1,4-butanodiol</b>	<b>Poli(butilenotereftalato)</b> $\text{H-O}-\left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O} \right]_n-\text{H}$	<b>PBT</b>
	<b>1,3-propanodiol</b>	<b>Poli(trimilenotereftalato)</b> $\text{H-O}-\left[ \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O} \right]_n-\text{H}$	<b>PTT</b>



**POLIÉSTERES AROMATICOS** - são polímeros de cristais líquidos, obtidos por fusão. O VECTRAN (Equação 1), um exemplo destes polímeros, é obtido a partir da polimerização por acetilação dos ácidos p-hidroxibenzoico e 6-hidroxi-2-naftóico (Hegde, 2009). É usado em condições extremas que necessitem de resistência máxima ao desgaste, com elevado desempenho à rotura e resistência química. As suas principais aplicações são fitas de desgaste, limpa pára-brizas, foles, impermeabilizações, insufláveis e luvas médicas.



**Poliéster BIODEGRADÁVEIS--O ácido poli-láctico (PLA) (Equação 2)** é um poliéster alifático termoplástico, biodegradável, de cadeia linear, que se obtém de milho. No início esteve limitado a aplicações biomédicas, mas recentemente tem-se desenvolvido a sua produção para embalagens e fibras têxteis. Estes poliésteres são materiais que se degradam completamente pelo ataque dos microorganismos no meio ambiente (Gunatillake, 2003).



### 2.1.2 Síntese do Poliester (PET)

As fibras de poliéster são formadas a partir de um polímero de macromoléculas lineares cuja cadeia contém, em massa, pelo menos 85% de um éster de um diol e de um diácido, o ácido tereftálico, sendo a síntese deste polímero geralmente efectuada através de uma reacção de policondensação (ver Figura 2).

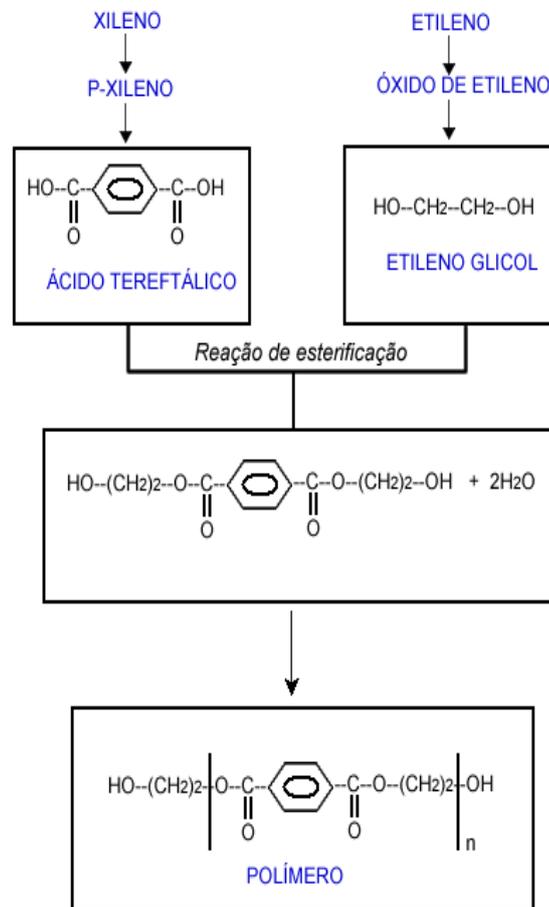


Figura 2. Reacção de um diol com um diácido. Como produtos secundários que resultam do equilíbrio químico nesta reacção podem surgir oligómeros.

O **poliéster comercial (PET)** obtém-se a partir do ácido tereftálico e do etilenoglicol. O ácido tereftálico é obtido por oxidação do **p-xileno** com o ar. Os xilenos resultam da destilação fraccionada do petróleo, resultando numa mistura dos isómeros **orto**, **meta** e **para**. Imediatamente antes da produção do poliéster, os isómeros são cuidadosamente separados, sendo o **orto** isolado por destilação e o **meta** e o **para**, por cristalização. (Mcintryra, 2005).

### 2.1.3 Formação de Fibras (PET)

A sequência para a produção de fibras (PET) depende das diferentes formas de polimerização (em **contínuo**, **descontínuo**, ou em **fase sólida**). O grau de polimerização é controlado de acordo com o fim em vista.



O PET é um polímero tipicamente fiado por fusão. No processo convencional, o polímero é extrudido e enrolado.

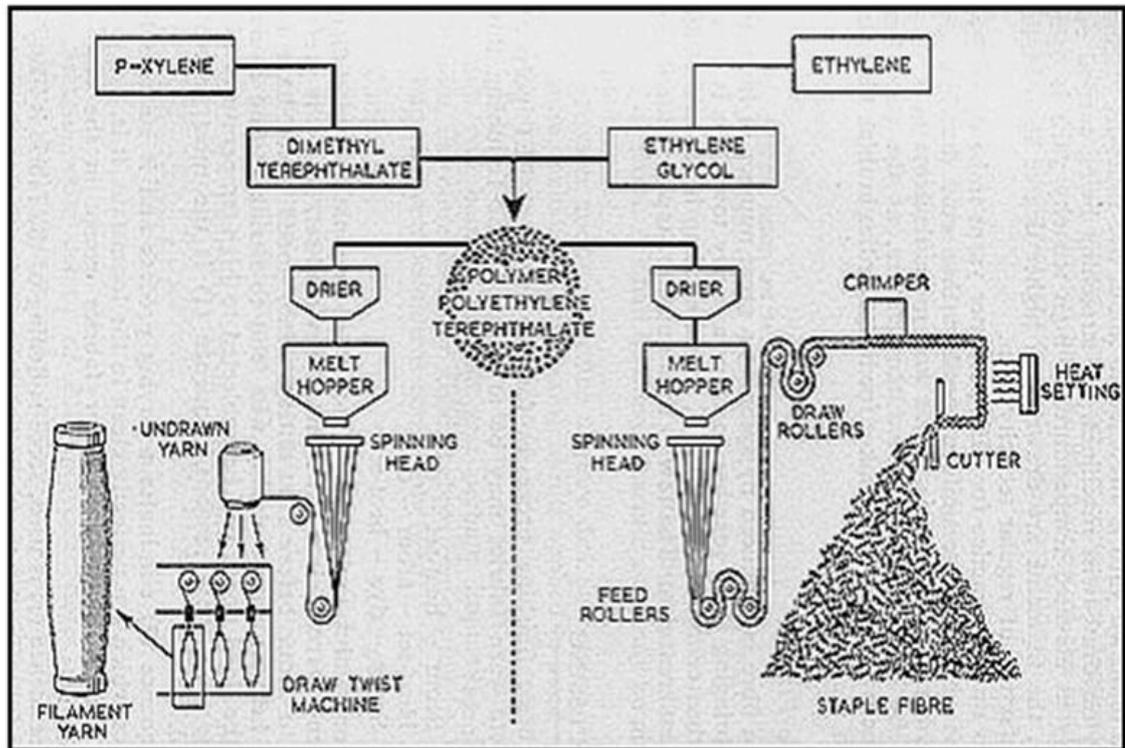


Figura 3. Formação de fibras poliéster de (PET)

Para fins industriais o PET tem um maior grau de polimerização, conduzindo a uma massa molecular e viscosidade mais elevadas. A massa molecular normal situa-se entre 15000 a 20000. Num processo normal com uma extrusão a temperaturas de 280° a 290°, obtém-se uma viscosidade baixa de 1000 a 3000 poise. O PET de baixa massa molecular é fiado a 265°, enquanto que o de elevada massa molecular é fiado a 300° ou mais.

A polimerização em fase sólida do PET é utilizada quando se necessita de uma massa molecular mais elevada que a conseguida pela polimerização por fusão.

Os grânulos do polímero são sujeitos a uma secagem intensa e tratados a uma temperatura crescente até ao ponto de cristalização máxima (160-170°C).

Devido a uma cinética e energia de activação mais favorável que na polimerização por fusão, na polimerização no estado sólido há um maior crescimento das cadeias macromoleculares do



PET. Este assim produzido, tem aplicação típica em garrafas para bebidas. Ainda o PET reciclado a partir deste é muito utilizado em revestimentos de chão, pois apresenta bastante resistência ao desgaste.

## 2.1.4 Propriedades Físicas

À medida que o grau de estiragem aumenta, dando maior cristalinidade e orientação, a resistência à tracção e o módulo inicial (módulo e Young) aumentam e a elasticidade diminui. Um aumento da massa molecular aumenta a resistência mecânica, o módulo, e o alongamento (Morton e Hearle, 1975). Algumas propriedades das fibras de poliéster apresentam-se na Tabela 2).

Tabela 2. Propriedades de fibras de poliéster (PET) do tipo normal

Densidade	1,38-1,50
Ponto de fusão	252-256 °C
Ponto de amolecimento	230-250 °C
Temp. de transição vítrea	68 °C
Calor específico (a 20°C)	1,35 J/g/°C
Calor específico (a 150°C)	1,75 J/g/°C
Calor específico (a 200°C)	3,15 J/g/°C
Resistência à rotura (filamento)	0,35 - 0,5 N/tex
Resistência ao nó	70% da resistência à rotura
Perda de resistência em molhado	0%
Absorção de humidade (20°C, 65%HR)	0,4%
Máxima temperatura de fixação	230°C

Considerando as fibras têxteis mais comuns, a resistência à abrasão do poliéster (PET) é muito boa comparada com generalidade das fibras têxteis, sendo ultrapassada apenas pela poliamida 6.6 (Mcintryra, 2005).



## 2.1.5 Propriedades Químicas(PET)

Tabela-3-Propriedades químicas do poliéster

SENSIBILIDADE AOS PRODUTOS QUÍMICOS
Boa resistência à maioria dos ácidos minerais e orgânicos. Decompõe-se em soluções concentradas de ácido sulfúrico. Boa resistência aos álcalis diluídos. Decompõe-se em álcalis fortes a quente. Sensível aos solventes orgânicos a quente. Boa resistência a agentes branqueadores e oxidantes

O poliéster apresenta uma excelente resistência aos ácidos inorgânicos a concentrações diluídas, assim como aos ácidos orgânicos em condições mais enérgicas (tabela 3) O efeito dos ácidos depende, no entanto da acção conjunta da concentração do ácido, da temperatura e do tempo de tratamento.

Os ácidos em geral, modificam pouca a resistência do poliéster quando actuam a temperatura ambiente e a sua concentração não ultrapasse os 30%.

Em condições suficientemente enérgicas de concentração e temperatura verifica-se uma rápida destruição ou dissolução da fibra por hidrólise ácida.

A hidrólise tem lugar através da protonação do átomo de hidrogénio do grupo - ester-, seguida da reacção com a água, dando origem aos grupos hidroxilos e carboxílicos

## 2-1-6-Propriedades Térmicas do (PET)

- Efeito do calor seco

As fibras de poliéster, quando submetidas a tratamentos térmicos, sobretudo termomecânicos (termofixação e texturização), podem sofrer alterações químicas e estruturais, nomeadamente o encurtamento da cadeia polimérica e/ou alteração da unidade estrutural,



que se manifestam, nas propriedades mecânicas das fibras, como a curva carga/alongamento, e eventualmente na afinidade tintorial (Morton e Hearle, 1975).

Desta forma, o conhecimento do processo térmico aplicado ao poliéster torna-se fundamental, já que dele depende o comportamento em tratamentos posteriores como a tinturaria, ou durante o uso do artigo final.

A termofixação, provoca um aumento da fracção cristalina, assim como um maior tamanho dos cristalitos. Por outro lado o aumento da temperatura de termofixação aumenta também a fracção cristalina, diminuindo a fracção não cristalina anisotrópica, mantendo constante a fracção não cristalina isotrópica (Brandrup, 1980)

- Efeito simultâneo da água e temperatura

Os principais componentes da estrutura química do poliéster convencional correspondem a grupos fenílicos, metilénicos e éster, que não têm uma forte interacção com água, através de ligações de hidrogénio. Esta é a principal razão das pequenas alterações que se manifestam ao nível das propriedades mecânicas do poliéster, depois de ser imerso em água fria ou morna.

Quando o poliéster é tratado com água à fervura, sofre um ataque hidrolítico, que se traduz nas propriedades mecânicas em molhado.

O tratamento com vapor tem efeito degradativo, que se manifesta, nomeadamente, na diminuição da tenacidade, e altera a cor do poliéster. Tanto com água à ebulição e com vapor, há ataque através da hidrólise dos grupos éster, que se reflecte no encurtamento da cadeia polimérica e, conseqüentemente, na diminuição da resistência (Brandrup, 1980).

### **2.1.7 Resistência à luz solar**

As fibras de poliéster apresentam boa resistência a luz solar, embora, a longo prazo, a radiação ultravioleta cause degradação.

Se as fibras estiverem protegidas da luz solar ou, por exemplo, através de um vidro, elas apresentam um excelente desempenho, quando tratadas com um estabilizador de UV, como se verifica em aplicações tais como cortinados e interiores de automóveis (Brandrup, 1980).

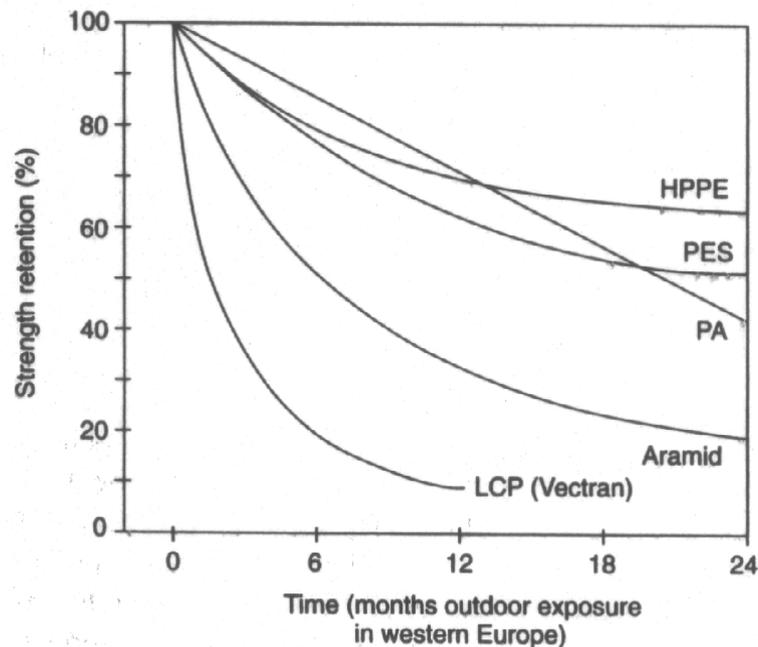


Figura 4 - Resistência aos raios ultravioletas das fibras de poliéster.

Os semicondutores que vamos estudar são o  $\text{TiO}_2$  (dióxido de titânio), é um óptimo agente fotocatalítico pois apresenta um baixo custo e não é tóxico.

### 2.1.8 Filme de Poliéster (PET) -

O filme de poliéster pode ser produzido num grande intervalo de espessuras e pode ser transparente ou opaco, ou seja, podem se manipular as propriedades ópticas de transmissão de luz.

O filme de poliéster é utilizado pela sua resistência à tracção, estabilidade química e dimensional, transparência, propriedades para eliminar gases e odores e isolamento eléctrico.

A resina de PET para produção de filmes é produzida através de uma reacção de condensação utilizando os monómeros glicol etileno e o ácido tereftálico, tendo como resultado, além do polímero, compostos secundários, como água. O processo dá-se por extrusão, utilizando feiras, e de seguida é estirado para a forma final.



Aplicações de filme de poliéster compreendem a embalagem e protecção de documentos, materiais isolantes, aplicações náuticas, indústria espacial, aplicações electrónicas e acústicas (AMPEF, 2010). (AMPEF, Association of Manufacturers of Polyester Film, Setembro 2010).

## 2.2 Considerações Gerais sobre o Policloreto de Vinilo (PVC)

### 2.2.1 Historia do PVC

O policloreto de vinilo, denominado de PVC, é dos materiais mais tradicionais e simultaneamente mais avançados dos nossos dias. O cloreto de vinilo, matéria-prima do PVC foi sintetizado pela primeira vez em 1835, pelo cientista JUSTUS VON LIEBIG.

O Cientista A.W. Hoffman, em 1860, publica as suas descobertas sobre o polibrometo de vinilo. Somente em 1872, com E. Baumann, surge o primeiro registo da polimerização do cloreto de vinilo e a obtenção do PVC.

Em 1912, Fritz Klatte desenvolveu a produção em grande escala do PVC, mas a falta de estabilidade térmica deste polímero, obrigou a novas investidas da ciência. Teve de se esperar até ao final de 1920 para a sua produção em escala industrial. O primeiro produto em PVC foi produzido nos Estados Unidos em 1929. Em Inglaterra só dez anos mais tarde e na América do Sul só em 1950 começa a produção e comercialização de produtos em PVC ([www.institutodoPVC.org](http://www.institutodoPVC.org),21-Agosto-2010).

### 2.2.2-Fabricação do PVC

O PVC é um “plástico” que não depende totalmente do petróleo. Depende em 57% do seu peso de cloro (derivado do cloreto de sódio, o sal de cozinha) e em 43% de eteno, um derivado do petróleo. Hoje em dia a Indústria Brasileira consegue obter eteno do álcool da cana do açúcar, o que significa que as matérias-primas do PVC são de origem natural e de fontes 100% inesgotáveis.

A partir do cloreto de sódio, pelo processo de electrólise, obtêm-se o cloro, soda cáustica e hidrogénio. Este método consiste na passagem de uma corrente eléctrica por água salgada (sal moura). Na etapa seguinte, o gás eteno, vindo da cadeia petroquímica, reage com o cloro



em fase gasosa, formando um produto intermediário o dicloroetano (DCE). Este é submetido a alta temperatura para se transformar no gás cloreto de vinilo (MCV). O polímero PVC é obtido da reacção de polimerização do gás MCV. Na polimerização as moléculas de MCV ligam-se, formando a resina de PVC, um pó muito fino, de cor branca (Aluplast, 2000)

### 2.2.3- Características técnicas do PVC

O PVC é um polímero, em que a sua molécula base se apresenta como na figura seguinte:

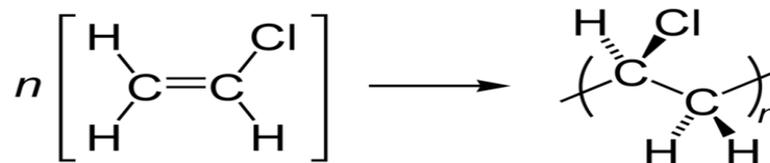


Figura -5- estrutura molecular do monómero de PVC

O PVC é um polímero muito versátil e leve o que facilita o seu manuseio e aplicação. Não é tóxico e é resistente à acção de fungos, bactérias, insectos, roedores e também a reagentes químicos.

Tem uma excelente resistência às condições climáticas adversas como exposição ao sol, chuva, vento e maresia, podendo ser lacado de várias cores. Pode ser transparente, opaco, translúcido, brilhante, metalizado e cristalino, podendo ainda ser impresso e apresentar forma rígida e flexível.

Este polímero exhibe um óptimo isolamento térmico, eléctrico e acústico, apresentando boa durabilidade em construções, pois a sua vida útil ultrapassa os 50 anos. É impermeável a gases e a líquidos e não propaga chamas devido à molécula de cloro que faz parte da sua composição química. É auto-extinguível e resistente a choques, sendo muito utilizado na protecção de fios, cabos, etc.

O PVC é ambientalmente correcto. Podendo ser reciclado e é fabricado com baixo custo energético.

### 2.2.4 Propriedades do policloreto de vinilo (PVC):

- Leveza- $1,4\text{g/cm}^3$ , o que facilita o manuseio e aplicação;
- Boa resistência à acção de fungos, bactérias e insectos;



- Boa resistência à maioria dos agentes químicos;
- Bom isolamento térmico, acústico e eléctrico;
- Resistente ao choque;
- Boa impermeabilidade a gases e líquidos;
- Boa resistência às intempéries;
- Vida útil em construções de 50 anos;
- Não propagação de chamas e auto-extinguível;
- Elevada versatilidade e ambientalmente correcto;
- Fabricação com baixo custo energético (Aluplast, 2000).

### 2.2.5-Aplicações do PVC

O PVC tem grande importância no nosso quotidiano. Devido às suas propriedades, características e óptima relação custo/benefício, o PVC é utilizado em diversos segmentos e contribui para o bem-estar e melhoria da qualidade de vida das pessoas.

É seguro e aprovado por órgãos como:

- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária);
- FDA (Food and Drug Administration)

É utilizado em áreas sensíveis como médica e de produtos alimentares, com toda a segurança. A versatilidade e o baixo custo são os responsáveis do sucesso do PVC na arquitectura e construção, sectores que necessitam de produtos acessíveis e de boa duração. Os produtos utilizados nas edificações e obras necessitam de vida útil muito longa, condição que os produtos de PVC atendem perfeitamente, pois são resistentes ao tempo e ao clima, mesmo quando expostos a ambientes corrosivos, como o litoral, áreas rurais e urbanas. Ainda na área médica, o PVC é usado também nos pisos e forros das salas de cirurgia, uma vez que estes locais necessitam de bastante higiene. Além disto, o PVC é utilizado para a fabricação de móveis, brinquedos, e artigos inflamáveis, tecidos espalmados decorativos e técnicos, peças para acabamentos de automóveis, entre outros.



## 2.2.6-Compostos de PVC

Utilizados em milhares de produtos, na forma rígida ou flexível, podem assumir tantas características quantos forem os processos de industrialização.

### 2.2.6.1-O que é um composto

Na Figura 6, fotografia (a), ilustra-se um exemplo de uma superfície em PVC, em que metade sofreu o tratamento de deposição de  $\text{TiO}_2$ , a da esquerda, e a outra metade, não sofreu tratamento algum, fotografia tirada a 22 de Julho 2004. Para as mesmas superfícies de PVC, observa-se que a 27 de Abril de 2007, na fotografia (b), o resultado do tratamento com e sem de  $\text{TiO}_2$  mostra a evidência do poder de fotocatalise do  $\text{TiO}_2$ .

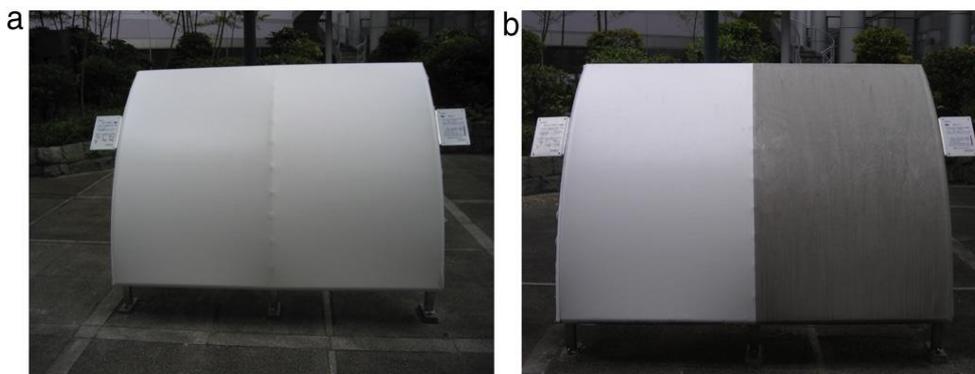


Figura 6-Superfícies de PVC com e sem tratamento com dióxido de titânio, evidenciando o efeito de fotocatalise deste agente.

O PVC é um produto comercializado na forma de granulado, proveniente da mistura homogénea do PVC e de outros componentes conhecidos como aditivos, cuja composição visa atender, em termos de transformação e propriedades físicas/químicas, um determinado produto transformado. O tipo e a quantidade adicionada destes aditivos conferem características específicas, tais como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, superfície brilhante ou mate, resistência à luz e às intempéries, cor, propriedades eléctricas, etc.



## 2.2.7-Aditivos funcionais

Estes incluem os estabilizantes térmicos, os lubrificantes, e no caso do **PVC** flexível; os plastificantes.

### 2.2.7.1-Estabilizantes térmicos

Estes aditivos são necessários em todas as formulações de **PVC** para prevenir a sua decomposição pelo calor ou pela tensão de corte durante o processamento. Normalmente é utilizado um co-estabilizante a fim de melhorar a estabilidade do composto.

### 2.2.7.2-Lubrificantes

- Os lubrificantes internos são produtos que facilitam os movimentos internos das cadeias do polímero. São, por exemplo, álcoois gordos e ésteres de álcoois gordos;
- Os lubrificantes externos são os que reduzem o atrito entre o polímero e as superfícies metálicas internas do equipamento. Entre estes encontram-se as ceras de polietileno oxidado e as parafinas;
- Os lubrificantes externo/internos têm um compromisso entre os efeitos externos e internos anteriores.

### 2.2.7.3-Plastificantes

Um plastificante é uma substância que torna o **PVC** flexível, resiliente e mais fácil de manipular. A selecção de plastificantes depende das propriedades finais requeridas pelo produto final (resistência a alta ou baixa temperatura). Os plastificantes actuais monoméricos são os esteres como adipatos e ftalatos.

Os plastificantes poliméricos são menos eficientes que os monoméricos. Estes são tipicamente usados quando uma baixa migração e uma baixa volatilidade são requeridas, podendo ser utilizados sozinhos ou em combinação com plastificantes monoméricos.



## 2.2.8-Aditivos opcionais

- Incluem uma gama de substâncias que actuam no **PVC** conferindo características específicas como:
- **Agentes de expansão:** formação de estrutura celular, com a consequente redução de densidade;
- **Antibloqueio:** redução de aderência entre camadas de filmes de **PVC**;
- **Antiestáticos:** redução de tendência de formação de cargas estáticas superficiais;
- **Antifogging:** redução da tendência de embaraçamento dos filmes de **PVC** decorrente da condensação de humidade ou vapor;
- **Biocidas:** redução de tendência de formação de colónias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis;
- **Cargas:** redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas, e dieléctricas;
- **Deslizantes (*slip*):** redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de **PVC**;
- **Modificadores de fluxo:** alteração do comportamento do fluxo durante o processamento;
- **Modificadores de impacto:** aumento da resistência ao impacto;
- **Pigmentos:** modificação da cor e aparência;
- **Retardantes de chama:** modificação das características de inflamabilidade.

Os compostos de **PVC** apresentam duas formas básicas:

- **Dry Blend:** composto de **PVC** na forma de pó, obtido após mistura da resina com os aditivos em misturadores rápidos. Devido à porosidade das partículas de **PVC**, obtido pelo processo de polimerização em suspensão, os aditivos líquidos são absorvidos pela resina e a mistura final apresenta-se na forma de pó seco. Os processos de transformação no caso de compostos rígidos, utilizam o *Dry Blend* directamente para alimentação.
- **Composto Granulado:** composto na forma de pó (*dry blend*) pode sofrer processo de plastificação e homogeneização em uma extrusora, que apresenta o *dry blend* em grânulos regulares

As vantagens de se utilizar o composto de **PVC** na forma de grão são as seguintes:

- Melhor dispersão dos pigmentos e aditivos incorporados na formulação



- Menor poluição do pó manipulado no ambiente de fábrica
- Não danifica o equipamento de transformação (infiltração de pó nos painéis eléctricos e nas partes lubrificadas dos equipamentos)
- Necessidade de utilizar uma extrusora para processar o pó

Os **compostos rígidos** são utilizados na fabricação de diversos produtos, desde embalagens a produtos da construção civil. Possuem como característica básica a dureza (penetração ou risco) e a tenacidade (tração e impacto).

Os **compostos flexíveis** são compostos que têm a característica de flexibilidade devido à presença de plastificantes na estrutura molecular.

O plastisol é obtido a partir da dispersão de resina de **PVC** em líquidos constituídos exclusivamente por plastificantes.

## 2.3-Fundamentos teóricos sobre as propriedades do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>)

### 2.3.1 Considerações sobre materiais semi-condutores.

As propriedades eléctricas dos materiais dependem da acção de um campo eléctrico aplicado, tendo em linha de conta os mecanismos de condução por electrões e a estrutura de bandas de energia de um material, determinando-se assim a sua capacidade condutora.

Deste modo dizemos que os materiais sólidos apresentam uma banda vazia de electrões, onde estes se podem mover livremente, chamada banda de condução, e uma outra banda preenchida onde os electrões não se movem, chamada a banda de valência. No espaço entre estas duas bandas esta denominada da zona de *band gap*, estando esta grandeza na razão inversa da condutividade. Se esta diferença for grande, há muita dificuldade de excitar electrões para que passem para a zona de condução, assim haverá muita dificuldade de condução, o que é característico de um material isolante; se, de outra forma, este espaço é muito pequeno, será muito fácil e rápido excitar os electrões, de modo a fazer evoluir estes da banda de valência para a banda de condução, o que é o caso de um semi-condutor. Ainda, no caso de um metal, em que as bandas de valência podem estar sobrepostas à banda de condução, aqui é quase automático a excitação com a condução.



Na Figura 7 apresenta-se um esquema gráfico para ilustrar as bandas de valência de condução e a banda de *gap*, para os materiais condutores, semicondutores e isolantes.

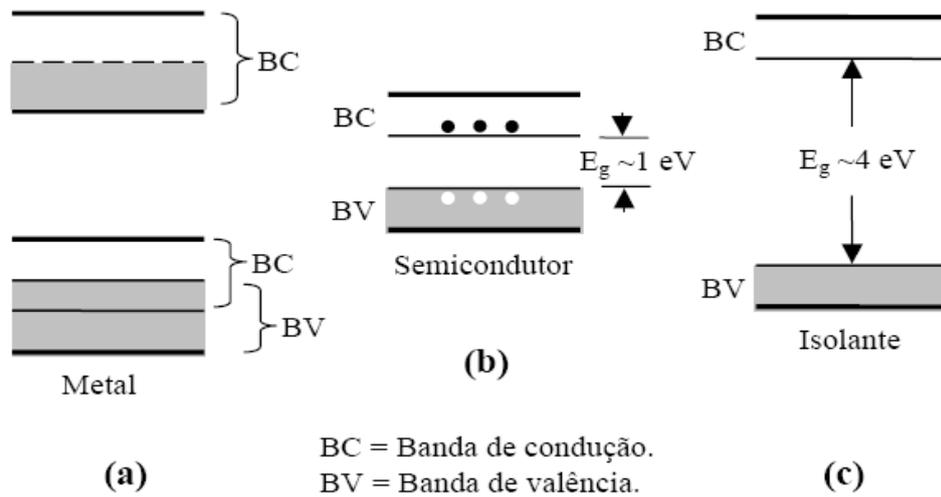
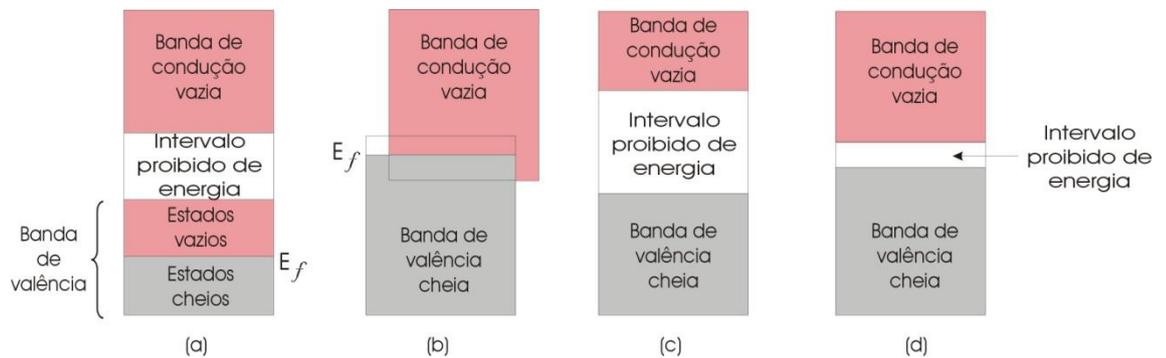


Figura 7-Esquema energético das bandas electrónicas em materiais, condutores, semi-condutores e isolantes

### 2.3.2-Energia de Fermi ( $E_f$ )

As propriedades eléctricas de um material sólido dependem da sua estrutura electrónica de bandas mais exteriores e do modo como são ocupados pelos electrões.

As 0°K (Kelvin) existem quatro tipos divergentes de disposições de bandas de energia, como se vê na Figura 8.



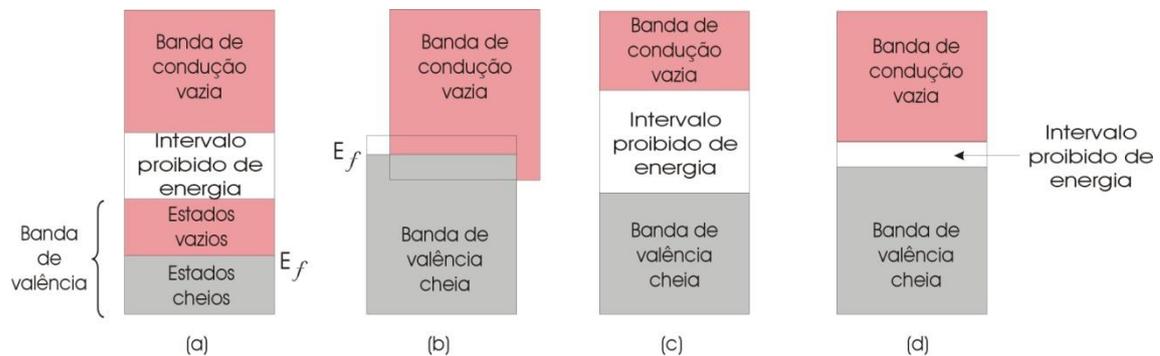


Figura 8-Esquema da energia de Fermi

-No primeiro caso (a), a banda de valência está desequilibradamente cheia de electrões. A energia relativa ao estado de mais alta energia a  $0^\circ K$  (Kelvin) designa-se por energia de Fermi ( $E_f$ ).

-No segundo tipo de estrutura de bandas de energia (b), também presente nos metais, tem a banda de valência cheia, mas sobrepõe-se com a banda de condução, a qual, se não houvesse sobreposição, estaria vazia. Por exemplo, o magnésio (Mg) tem este tipo de disposição de bandas.

-Os outros dois tipos de bandas são análogos. Em ambos os casos todos os estados da banda de valência estão integralmente carregados com electrões. Porém, não existe justaposição entre estas e a banda de condução vazia, suscitando assim, um intervalo proibido de energia entre ambos. A diferença entre os dois é a magnitude do intervalo proibido de energia (*band gap*) que, para os materiais que são isolantes, este intervalo é enorme Figura 8 (c), enquanto para os semi-condutores é relativamente pequeno Figura 8 (d).

### 2.3.2.1-Condução em termos de modelos de bandas e de ligações atómicas

Aqui vamos entender que apenas os electrões com energias superiores à energia de Fermi podem ser acelerados na presença de um campo eléctrico. Os que intervêm no processo de condução, são chamados de electrões livres. Nos semi-condutores e nos isolantes existe outra performance electrónica carregada e apelidada de lacuna catiónica. Estes têm energias menores que a energia de Fermi e também cooperam na condução eléctrica (Dowding, 1988).

A condutividade eléctrica é uma função directa do número de electrões livres e lacunas catiónicas. Além disto, a diferença entre condutores e não condutores (ou isolantes e semicondutores) reside no número de electrões livres e buracos transportadores de carga (Callister, 2003).



### 2.3.2.2-Isolantes e semicondutores

De forma a tornarem-se livres, os electrões devem ultrapassar um intervalo proibido de energia para alcançar os primeiros estados de energia de banda de condução. Isto só é possível se for dado ao electrão uma quantidade de energia equivalente à energia do *band-gap*. Em certos materiais, se este intervalo proibido tem uma amplitude de poucos *electrovolts*, estamos na presença de um semicondutor, se, pelo contrário, o intervalo é mais de dez *electrovolts*, estamos na presença de um isolante.

Por outras palavras, quanto maior for o intervalo proibido de energia, menor será a condutividade eléctrica para uma determinada temperatura. Apresenta-se na Tabela 4 uma comparação das energias de *gap* entre vários materiais semi-condutores.

Tabela 4-Valores da energia de “*gap*” para vários semi-condutores

Material	$E_{\text{Gap}} / \text{eV a } 300\text{K}$
Silica (Si)	1.11
Germânio (Ge)	0.67
Diamante (C)	5.5
Óxido de cobre(II) (CuO)	1.2
Óxido de zinco (ZnO)	3.37
Nitreto de alumínio (AlN)	6.3
Nitreto de gálio (GaN)	3.4
Dióxido de titânio, fase rutilo (TiO <sub>2</sub> )	3.0
fase anatase	3.2

A diferença entre semicondutores e isolantes é a quantidade de energia do intervalo proibido; nos semicondutores é pequena e nos isolantes é bastante grande.

A condutividade de materiais isolantes e semicondutores pode também ser compreendida numa conjuntura de modelos de ligação química.

Nos isolantes a ligação inter-atómica é iónica ou fortemente covalente, pois os electrões de valência estão fortemente ligados a átomos individuais ou são partilhados por eles.

As ligações dos semicondutores são predominantemente covalentes e relativamente frágeis, de modo que as ligações aos átomos são também frágeis. Consequentemente estes electrões são mais facilmente desligáveis que no caso anterior, por força da energia térmica (Callister, 2003).



Vamos observar uma figura demonstrativa do processo de excitação por via de energia calorífica (Figura 9), em que (a) demonstra a fase antes e (b) depois da excitação, desde a banda de valência à banda de condução, em cujo processo se forma um “buraco”.

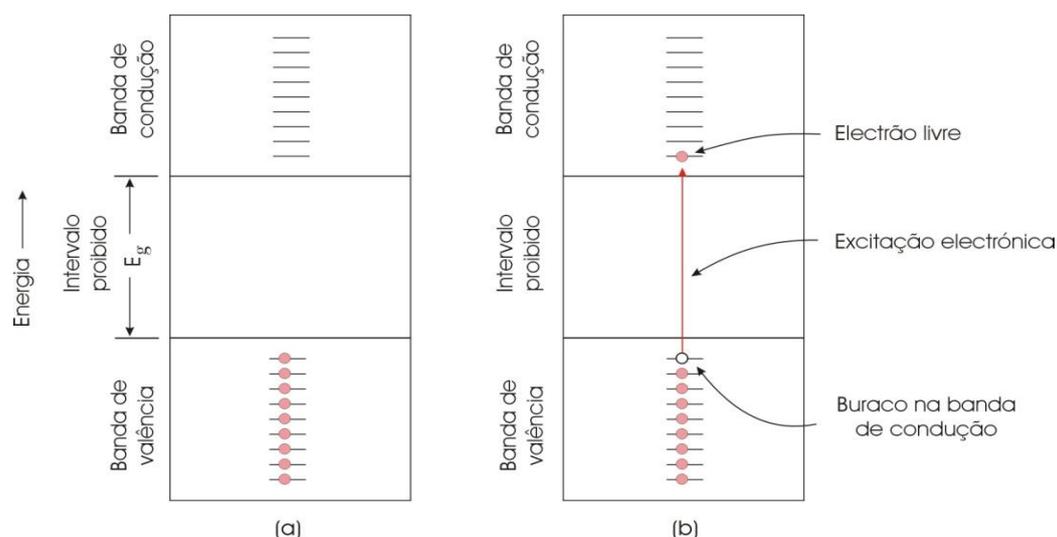


Figura 9-esquema da formação da lacuna eletrônica/elétron livre num material semi-condutor

Nos materiais semi-condutores, a banda de valência está completamente saturada e separada da banda de condução, que está completamente vazia e separada desta por um intervalo de energia reduzido

### 2.3.2.3-Conceito de lacuna catiónica

Nos semicondutores, cada elétron excitado para a banda de condução, deixa atrás um elétron ausente numa das ligações covalentes. Na terminologia de bandas, corresponde a um estado eletrônico vago na banda de valência, tal com se vê na Figura 9

### 2.3.3 Semicondutores e actividade fotocatalítica

A fotocatalise heterogénea é um método muito eficaz na decomposição de materiais orgânicos (Hoffman et al., 1995; Evgenidou et al., 2005). Os semicondutores que actuam como fotocatalisadores são caracterizados por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC). Ambas estão separadas por uma zona de energia denominada de “band gap”. Assim que uma quantidade suficiente de energia é capaz de excitar um elétron (e-) da banda de valência, considera-se que essa quantidade de energia é superior à energia de “band gap”, e



o electrão ( $e^-$ ) é transferido da banda de valência até à banda de condução e, em simultâneo, dá origem a uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência (Hoffman et al., 1995).

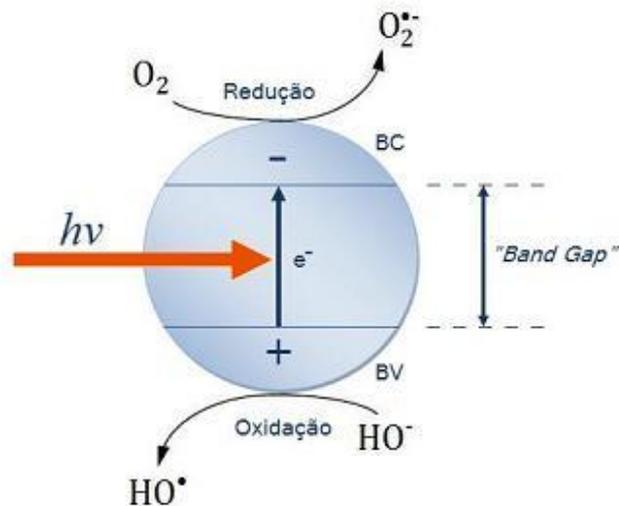


Figura-10-esquema simplificado da acção fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  em solução, quando lhe é aplicada uma determinada quantidade de energia.

O agente com características de semicondutores que vamos estudar é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ). Trata-se de um óptimo agente fotocatalítico e apresenta um baixo custo e não é tóxico.

## 2.4 Morfologia e síntese do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ )

O titânio é o nono elemento mais abundante no nosso planeta. Encontra-se sob três formas cristalinas: rutilo, anatase, e broquite. Neste trabalho vamos utilizar na fase cristalina anatase.

Das três formas cristalinas, a fase anatase é a termodinamicamente mais instável, tornando-a assim mais susceptível a excitação fotoeléctrica. Na sua estrutura, cada átomo de titânio é rodeado por seis átomos de oxigénio, numa configuração octaédrica mais ou menos distorcida, e cada octaedro encontra-se em contacto com oito octaedros vizinhos (Diebold, 2003)

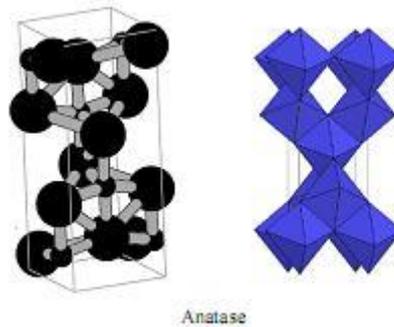


Figura 11-Representação esquemática da estrutura cristalina de  $\text{TiO}_2$  anatase

Esta estrutura cristalina de  $\text{TiO}_2$  apresenta uma grande actividade fotocatalítica, devido a elevada área superficial e alta densidade em sítios activos para adsorção e catálise. A energia de “*band gap*” para a anatase está definida em 3,2 eV. A actividade fotocatalítica é despoletada apenas por radiações na zona do ultra-violeta.

Para sintetizar o  $\text{TiO}_2$  existem vários métodos:

- Método da coprecipitação que é uma precipitação ácido/base, onde o precursor de  $\text{TiO}_2$  é adicionado a um meio alcalino recolhendo-se o  $\text{TiO}_2$  no precipitado;
- Método solvotermal que é a síntese de  $\text{TiO}_2$  partindo de um precursor orgânico seguindo-se um tratamento térmico;
- Método sol-gel é onde um precursor orgânico é suspenso em fase coloidal e posteriormente forçado a polimerizar por acção de temperatura, obrigando-o a calcinar para separar os compostos orgânicos dos inorgânicos ( $\text{TiO}_2$ ). (*TiO2 Photocatalysis and related surface phenomena, surface Reports 63 (2008) 515-582*)

Embora existam mais métodos de síntese estes são os principais, dos quais o primeiro é usado à escala industrial e os outros dois em síntese laboratorial.

È importante salientar que o dióxido de titânio usado neste trabalho é de granulometria nanométrica, pois esta escala maximiza a área superficial por massa de catalisador

## 2-5- Considerações gerais de auto-limpeza

As flores de Lotus são belíssimas e as suas folhas estão sempre limpas. Isto acontece graças à sua superfície naturalmente repelente à água, em que as gotas escorrem pelas folhas, levando consigo todo e qualquer grão de poeira que esteja no caminho.



Há anos que os cientistas se inspiram nestas estruturas, tentando desenvolver materiais que possam significar o fim da limpeza em janelas das casas e até de carros (Goetzendorf, 2004).

Do ponto de vista industrial, há dois interesses básicos em materiais que possam repelir fortemente a água:

- Vestuário e tecidos que não se molham.
- Vários materiais auto-limpantes.

Se a água da chuva, conseguir levar consigo todo o lixo acumulado, as despesas com limpeza de janelas e edifícios envidraçados podem ser praticamente eliminados. O segredo do “efeito de Lotus”, como é conhecido, está na microestrutura de minúsculos nódulos existentes sobre as folhas da famosa planta.

Os micronódulos não oferecem uma superfície suficiente para que a água possa aderir a esta, contraindo-se em gotas e rolando sobre a superfície. Em superfícies normais, a água cobre esta e assume uma estrutura hemisférica, deixando o material molhado (CeliK e Kadoglu, 2004).

Os cientistas japoneses foram mais além e sintetizaram um material que pode apresentar este comportamento. O material sintético é inicialmente liso. Quando o filme de diáriteno é irradiado com luz ultravioleta, a superfície, antes incolor, torna-se azul e repelente, formando minúsculas fibras de cerca de um micrómetro cada uma delas (Qian e Hinestroza, 2004).

O efeito tem origem na estrutura molecular do material sintético, no qual cada molécula é formada de cinco anéis. A luz ultra violeta causa a isomerização da molécula, resultando na formação de quarto anel. O isómero com o quarto anel, cristaliza na forma de agulhas, que crescem para fora do cristal do isómero com o anel aberto assim que se atinge uma determinada concentração. A luz na faixa visível do espectro faz o efeito contrário, causando a abertura do anel e o desaparecimento das agulhas. No actual estágio da pesquisa não é possível saber se o material será economicamente viável. Mas, se depender das aplicações possíveis, os cientistas farão com que seja possível de o fabricar de forma viável (Lendlein, 2008).

## 2-5-1 Auto-limpeza nos vidros

O vidro com actividade de auto-limpeza funciona graças à acção combinado de dois elementos naturais: A luminosidade do sol (energia) e a chuva (transportador de sujidade):

- A luminosidade do sol, mesmo em tempo nublado, decompõe as sujidades existentes sobre o vidro e torna a superfície hidrófoba;
- A chuva espalha-se, sem formar gotas, sobre a face exterior do vidro e limpa definitivamente os resíduos decompostos pela radiação ultravioleta do sol.

Podemos sintetizar este fenómeno em duas acções:

- A fotocatalise, por exposição aos raios ultravioleta da luz do sol, provoca a decomposição das sujidades orgânicas e torna a superfície auto-limpante (Figura 12);

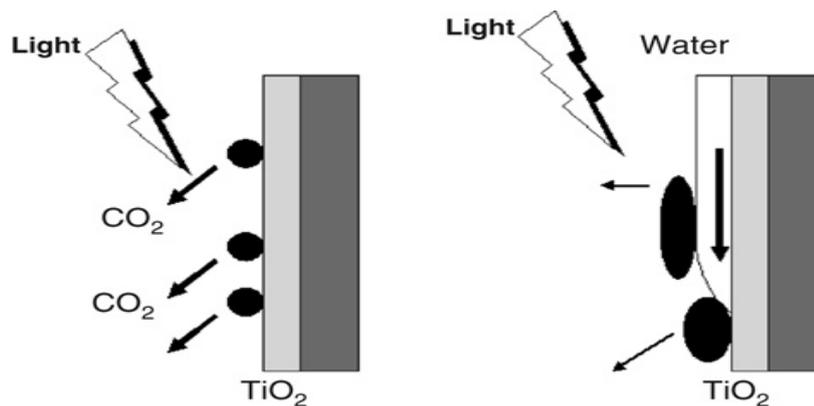


Figura 12. Esquema da fotocatalise à superfície de materiais auto-limpantes

- Devido ao seu carácter hidrófilo, a água da chuva que se espalha sobre o vidro elimina os resíduos decompostos e as poeiras minerais.

Como vantagens podemos citar a redução de frequência de limpeza, pois esta é executada pela luz solar. Reduzem-se os custos de manutenção/limpeza, com vantagens para a protecção do ambiente, pois reduz-se a utilização de detergentes. Ainda, torna-se mais cómoda a visão continuada através das superfícies limpas dos respectivos vidros.

A auto-limpeza de vidros baseou-se numa fina película de dióxido de titânio de revestimento. O vidro limpa-se em duas fases: A fase fotocatalítica do processo de degradação de materiais orgânicos, utilizando radiação ultravioleta e luz visível, faz com que haja quebras de ligações na estrutura molecular das substâncias que compõem a sujidade. No passo seguinte a chuva



lava a poeira e as sujidades, deixando quase sem manchas o vidro que é de natureza hidrófoba, espalhando-se a água uniformemente sobre sua superfície.

O dióxido de titânio é um material de eleição, pois é caracterizado por elevadas propriedades fotocatalíticas, estabilidade química e baixo preço. A sua fase anatase é a mais fotocatalítica. Quando sob a acção da irradiação UV, então a aquela acção manifesta-se em grande escala, devido às suas propriedades semicondutoras. Das diferentes fases cristalinas do  $TiO_2$ , a anatase que, devido a exibir uma estrutura totalmente cristalina, é a que melhor desempenho propõe para os processos de degradação.

Há uma relação directa entre a absorção da radiação ultravioleta e a actividade fotocatalítica, ou seja, a maior absorção UV implica que os nanocristalitos apresentam uma grande proximidade ou até sobreposição das bandas de valência e de condução, onde os electrões passam com relativa facilidade e, por sua vez, criam as lacunas iónicas, É este incessante movimento que vai produzir a actividade fotocatalítica.

## 2-6-Efeito Lotus

O **efeito de Lótus** refere-se a uma repelência à água muito elevada (*superhydrophobicity*) exibido pelas folhas da planta (*Nelumbo*). As partículas de sujidade são apanhadas por gotículas de água devido a uma complexa arquitectura à escala nano da superfície, que minimiza a aderência.



Figura 13:Água na superfície de uma folha de lótus.

O fenómeno foi inicialmente estudado por Dettre e Johnson, em 1964, com superfícies hidrofóbicas em bruto. Estes trabalhos desenvolveram um modelo teórico baseado em experiências com contas de vidro revestido com parafina ou telómero à base de PTFE. A



propriedade de auto-limpeza de superfícies superhidrofóbicas, micro-nanoestruturadas foi descoberta na década de 1970 e tem sido aplicada desde a década de 1990 em produtos técnicos biomiméticos. Materiais perflúoralquílicos *superhidrofóbicos* foram desenvolvidos em meados dos anos 1990 para uso com produtos químicos e fluidos biológicos.

Devido à sua alta tensão superficial, as gotas de água depositadas nas folhas de lótus tendem a minimizar a sua superfície aproximando-se da forma esférica.

O hidrofobicidade de uma superfície é determinado pela medida do ângulo de contacto. Quanto maior o ângulo de contacto maior será a hidrofobicidade de uma superfície. Superfícies com um ângulo de contacto menor que  $90^\circ$  são referidas como hidrófilas e, com um ângulo superior a  $90^\circ$ , são consideradas hidrofóbicas (figura 14).

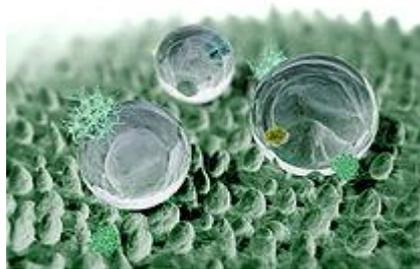


Figura 14: Hidrofobicidade da superfície da folha de lótus.

Algumas plantas mostram ângulos de contacto de até  $160^\circ$  e são chamadas de super-hidrofóbicas, o que significa que apenas 2 a 3% de uma gota de água estará em contacto com uma superfície. Plantas com uma superfície de casal estruturado como o lótus pode alcançar um ângulo de contacto de  $170^\circ$ , onde a área de contacto real de uma gota é de apenas 0,6%, conduzindo a um efeito de auto-limpeza.

Este efeito é de grande importância para as plantas como uma defesa contra patógenos, como fungos ou o crescimento de algas e também para os animais como borboletas, libélulas e outros insectos. Outro efeito positivo da auto-limpeza é a prevenção de contaminação da área de superfície da planta exposta à luz, resultando numa fotossíntese.

## 2-7-Aplicação da técnica de nanocristais de $\text{TiO}_2$

- O porquê da utilização de nanocristalitos de  $\text{TiO}_2$  prende-se com a sua capacidade de oxidação e de estabilidade, tendo sido desenvolvidas aplicações em diferentes áreas:

- purificação do ambiente;
- desodorização;
- esterilização;
- anti-incrustamento;
- auto-limpeza de vidro.

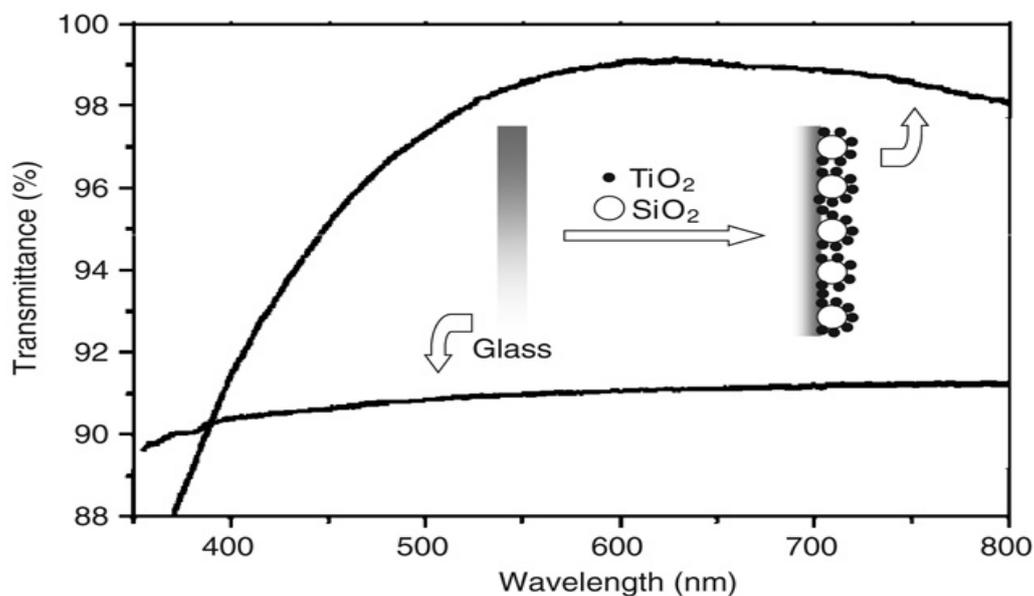


Figura 15. Diferença de transmitância em superfícies de vidro com e sem funcionalidades de auto-limpeza.

Alguns cientistas nas áreas da nanotecnologia desenvolveram tratamentos, revestimentos, tintas, telhas, tecidos e outras superfícies que podem ficar secas e que se podem limpar da mesma forma como a folha de lótus. Esta propriedade pode ser conseguida usando tratamentos de silicone em superfícies estruturadas ou com revestimentos contendo micropartículas. Materiais super-hidrofóbicos compreendendo micropartículas de Teflon foram usados em diagnósticos médicos. É possível obter estes efeitos utilizando combinações de polietilenoglicol com glicose e sacarose (ou partículas insolúveis) em conjugação com uma substância hidrofóbica.



O fenómeno de auto-limpeza de superfícies super-hidrofóbicas à escala microscópica é baseado num efeito físico-químico puro que pode ser transferido para superfícies técnicas numa base biomimético. O primeiro e mais bem sucedido produto com propriedades super-hidrofóbicas de auto-limpeza foi lançado em 1999 e tem sido aplicado em mais de 500 mil edifícios em todo o mundo até agora.

Outras aplicações têm sido comercializadas, tais como, óculos de auto-limpeza dos sensores instalados em unidades de controlo de tráfego nas auto-estradas alemãs. A empresa Evonik AG desenvolveu um spray para a geração de filmes de auto-limpeza em vários substratos. Revestimentos super-hidrofóbicos com efeito de Lotus aplicado a antenas de microondas podem reduzir significativamente a aderência de chuva, bem como de gelo e neve.

## Capítulo 3: Parte Experimental

### 3-1-Degradação de material orgânico pela acção directa de $\text{TiO}_2$

A estabilidade do  $\text{TiO}_2$  e a sua potencialidade de degradação de materiais orgânicos com um mínimo de energia é um requisito para os nossos ensaios. Assim, um dos objectivos industriais é preparar a forma anatase a baixa temperatura e a pressão atmosférica, de modo a potenciar o  $\text{TiO}_2$  para processos de interesse económico e social, como o de *auto-limpeza*, *actividade bactericida*, e *decomposição de matérias orgânicas*, através da incidência de raios ultravioleta.

Assim e em resumo, podemos dizer que, o estudo das propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  vão apontar o nosso estudo para a degradação de um material orgânico, que neste caso será um corante de modo a sustentar a capacidade de degradação de materiais orgânicos num processo de auto-limpeza.



### 3-2-Avaliação da decomposição da matéria orgânica

As matérias orgânicas que vamos sujeitar a uma degradação fotocatalítica são o corante *Astrazon BN*, de cor preta que, como se vê na Figura 16, tem a seguinte estrutura molecular:

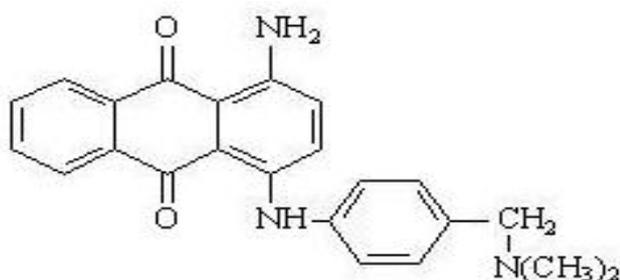


Figura 16- Estrutura química do corante Astrazon BN

Esta avaliação é realizada analisando a diminuição da concentração pela leitura da absorvância da solução sujeita à degradação no tempo, durante a exposição à radiação ultravioleta. A degradação de corante sob irradiação UV deve-se directamente à potencial propensão para a fotocatalise intrínseca do dióxido de titânio. A forma anatase, com maior grau de cristalinidade, é a mais benéfica para a actividade fotocatalítica.

### 3.3 -Caracterização dos substratos utilizados.

Foram utilizados no presente trabalho, tecidos de poliéster, tecido de poliéster/PVC (70-30) e filmes de PVC (100%).

De seguida apresenta-se as propriedades básicas de cada de cada tecido utilizado no estudo.

#### 3.3.1 Tecido de poliéster

Propriedades:

Massa: g/m<sup>2</sup>-228,7

Cor-branco

Ligamento-Táfeta

Densidade dos fios:- teia-24 fios/cm

- trama-14 passagens/cm



### 3.3.2 - Poliéster /PVC (70/30)%

Massa:  $\text{g/m}^2$ -298,7

Cor-creme

Ligamento-Tafeta

Densidade de Fios:-teia-20 fios/cm

Ttrama-18 passagens/cm

Título do fio-50-tex

Acabamento - tecido revestido

### 3.3.3 - PVC

Os provetes de PVC provêm de amostras cedidas pela Aluplast GmbH, de cor branca e com uma densidade de  $0,8\text{g/cm}^3$

## 3.4-Characterização do Dióxido de Titânio

A forma utilizada foi a Anatase que é uma das três formas minerais do dióxido de titânio (enciclopédia Britânica 11º edição).

Nome - Dióxido de titânio (anatase), 99,8%, Sigma Aldrich

Fórmula química -  $\text{TiO}_2$

Cor e aparência - Pó sólido branco

Densidade -  $4,23\text{ g.cm}^{-3}$

Massa Molar -  $79,87\text{g.mol}^{-1}$

Granulometria <25 nanómetros, com área específica de superfície 200 a  $220\text{ m}^2/\text{g}$

Outras características - não radioactivo, não magnético, não fluorescente.

## 3.5 - Métodos de preparação dos substratos têxteis

### 3.5.1-Descrição dos processos de preparação (polimento, corona)

#### 3.5.1.1-Processo de polimento

Previamente preparamos os provetes de PVC com lixa de forma a tornar irregular a sua superfície, de modo a haver uma retenção mecânica e eficaz em termos de dióxido titânio.

Equipamento máquina de polir

Marca-STRUERS ROTOPOL-2



Lixa nº 320

Velocidade de execução: 150 rpm

Tempos de execução: 5 e 15 minutos

Considerando os provetes de PVC devidamente preparados, passamos então aos ensaios segundo os métodos abaixo descritos.

### 3.5.1.2-Processo plasmático Corona

Nos dias de hoje para Indústria Têxtil tem uma preocupação fundamental a economia dos processos e a qualidade de vida ambiental, pois usam-se grandes quantidades de água e associada a produtos químicos, o que torna fundamental o controlo da poluição e racionalização de energia. Aqui a radiação plasmática tem um contributo valioso na medida em que:

- Substitui alguns pré-tratamentos;
- Aumenta a as propriedades de absorção de água;
- Aumenta a adesão de agentes de acabamento;
- Aumenta a afinidade do corante.

É um tratamento com o objectivo de efectuar a modificação das características superficiais dos substratos têxteis a pretender de forma física e aproveitando o potencial iónico do  $TiO_2$ , para que este se aloje assim na superfície das nossas amostras, digamos que esta preparação superficial é efectuada de forma a não afectar a integridade e propriedades intrínsecas.

Este tratamento tem o objectivo de aumentar a energia superficial, como forma de aumentar a adesão de diversos produtos, que no nosso caso é para a adesão dos nanomateriais de  $TiO_2$ .

O tratamento Corona consiste na aplicação de uma descarga entre eléctrodos à pressão atmosférica, com alta voltagem e baixa frequência, criando-se assim uma mistura de iões, ozono, radicais que reagem à superfície dos substratos. Este bombardeamento de electrões, ozono e diversas partículas provocam uma oxidação da superfície dos substratos, que têm de ser removida por um sistema de sucção. Em relação a outros processos designados por **plasma**, o tratamento designado por **Corona**, tem como principal vantagem a aplicação em processos industriais e em contínuo, além da redução de custos inerentes aos tratamentos que funcionam sob pressão.



### Ensaio de tratamento CORONA

Um equipamento típico de **descarga Corona** utilizado compreende essencialmente um gerador de frequências, um transformador de alta voltagem e os eléctrodos, de tratamento e contra-eléctrodo.

Diversas amostras de **PVC** foram submetidas ao tratamento Corona no Departamento de Engenharia Têxtil da Universidade do Minho. Dado que a distâncias entre os eléctrodos da máquina Corona são bastante reduzidas, as amostras tratadas foram previamente preparadas para uma espessura de 1mm, valor máximo permitido. Foram submetidas amostras respectivamente a 3 e a 5 passagens na máquina.

Assim, de acordo com a equação (1), a dosagem plasmática Corona aplicada às amostras de **PVC** foi a seguinte:

Assim de acordo com a equação (1), a dosagem plasmática Corona aplicada às amostras de **PVC** foi a seguinte:

**Para as amostras com 3 passagens:**

$$\text{DosagemPlasmáticaCorona} = \frac{1000\text{W} \times 3}{3\text{m/min} \times 0,5\text{m}} = 2000\text{W/m}^2 \cdot \text{min}$$

**Para as amostras com 5 passagens:**

$$\text{DosagemPlasmáticaCorona} = \frac{1000\text{W} \times 5}{3\text{m/min} \times 0,5\text{m}} = 3333,33\text{W/m}^2 \cdot \text{min}$$

Vamos então agora passar a descrever os processos de impregnação de  $\text{TiO}_2$  sobre as superfícies dos vários provetes, segundo os métodos de Dispersão, Ultra-Sons e inchamento (*Swelling*).

Após o processo de preparação das respectivas superfícies, nomeadamente **Polimento e Corona** efectuaram-se os processos de impregnação superficial.



### 3.6.-Métodos de impregnação: Dispersão, Ultra-sons e Inchamento

#### 3.6.1-Método de Dispersão

É um processo de agitação orbital com o objectivo de se fixar  $TiO_2$  na superfície do substrato de PVC. Foi preparada uma suspensão 2g/l de  $TiO_2$  (99,8%-ANATASE)

Provetes: polidos, não polidos e Corona

Equipamento utilizado: Agitador marca P-SELECTA, Tipo ROTATERM

Provetes de PVC rígido com dimensão (20mm\*30mm).

Os provetes de PVC com e sem tratamento prévio foram depositadas em recipientes de vidro com 100ml da dispersão de dióxido de titânio e no equipamento atrás descrito.

Deu-se início ao processo com uma velocidade 113 V/mim a uma temperatura estabilizada de 75°C.

Foi-se registando as temperaturas da solução ao longo do tempo, verificando-se uma estabilização aos 50°C, isto porque a 0,5 horas de ensaio, a temperatura registada foi de 40°C e a temperatura medida ao fim de 1hora foi de 48°C e a 1,15h de 50°C, mantendo-se a esta temperatura por tempo indeterminado, como se verifica no quadro de valores (1).

Ao fim de 3h de tratamento retiraram-se as amostras e executou-se uma lavagem sobre as mesmas, para se observar macroscopicamente, conforme figura adiante.

Vamos aqui caracterizar os trabalhos desenvolvidos, e observar a respectiva observação microscópica.

#### 3.6.2-Método de impregnação por ULTRA-SONS

A própria vibração propõe uma libertação de bolhas de oxigénio dissolvido que, ao explodirem, promove fixação de  $TiO_2$  no substrato, impregnando superficialmente as amostras de PVC com dióxido de titânio.

Provetes: polidos, não polidos e Corona

Foi preparada uma solução 2g/l de  $TiO_2$  (99,8%-ANATASE)

Provetes de dimensões (20mm\*30mm) de PVC.



---

Equipamento usado: ROTOQUIMICA, Tipo:-Ultra Sonic Clear, Fabricante-Fungilab

Os provetes de PVC com e sem tratamento prévio, foram depositadas em recipientes de vidro com 100ml da solução e no equipamento atrás descrito.

Deu-se início ao processo com uma vibração de nível 1, com dois tempos de impregnação respectivamente 5 minutos e 15 minutos, a uma temperatura estabilizada de 30°C. Registando as leituras efectuadas no espectrofotómetro conforme quadro, de valores (1).

### 3.6.3-Tratamento por inchamento (*sweling*)

Este tratamento foi efectuado com provetes de tecido de poliéster e provetes de tecido de poliéster/PVC (70%/30%). Foi preparada uma solução de 1g/l de agente de inchamento e 0,5 g/l de TiO<sub>2</sub>

Equipamento Multi-dye;

Tempo de ensaio 5 horas;

Velocidade de agitação mínima;

Dimensão do provete (22cm\*7cm) num conjunto de 14 provetes;

Massa de cada provete: 1,55g;

Tratamento a temperatura constante de 100°C.

O carrier utilizado neste trabalho foi o Tanavol PEW, fabricado pela Bayer, que é um acelerador de tingimento indicado para fibras de poliéster.

Propriedades:

- Bom efeito de aceleração no tingimento
- Praticamente inodoro
- Pouco volátil
- Bom efeito de uniformidade
- Líquido auto-emulsionante

Tabela 5-Tratamentos superficiais efectuados sobre os substratos estudados.

---

S/TIO2	DISP.	ULTRA.	ULTRA	CARRIER
		5 MIN	15MIN-	

---



---

---

PVC	Sem polimento	0	1	2		
	Com polimento 5 min	4	5	6		
	Com polimento 15 min	8	9	10		
	Verde		3	12		
	Tratamento Croma 3 Passagens		14/20	16	17	
	Tratamento Croma 5 Passagens		21	15/18	19	
Poliéster			22	5	24	BRANCO
Poliéster/PVC			25	26	27	BEGE

---

Tensão superficial de gotas sobre o PVC com e sem tratamento Corona.

Verificou-se visualmente que a tensão superficial da água sobre as superfícies tratadas com 3 e 5 passagens, respectivamente, são praticamente iguais, embora se perceba que é superior com o provete que esteve sujeito a 5 passagens de tratamento. Estes valores são muito superiores aos verificados na amostra de PVC não tratada, levando à conclusão de que a alteração da tensão superficial é directamente proporcional ao tratamento Corona.

### 3.7 Processo da degradação do material orgânico



Considerando que o Departamento Têxtil da Universidade da Beira Interior tem um determinado equipamento, foi baseado neste que orientamos o nosso trabalho de modo a poder avançar com a componente experimental do estudo. Assim utilizou-se um corante (preto Astrazon BN Líquido) para poder, através da sua evolução de cor, efectuando leituras num espectrofotómetro de visível, de modo e de forma contínua conhecermos a evolução da respectiva degradação de cor.

Após uma análise visual das imagens SEM dos provetes, seleccionamos dois substratos têxteis - tecido em poliéster 100% e tecido em poliéster/PVC nas proporções 70%/30% - porque estes apresentam uma uniformidade de moléculas de  $TiO_2$  na superfície, o que por si só dariam garantias de alojamento de  $TiO_2$ . O método que apresentou melhores resultados de impregnação superficial de  $TiO_2$  foi o do inchamento (*swelling*).

Considerandos que, após a selecção das amostras, daremos então início ao estudo da degradação do material orgânico (corante), nas seguintes condições:

- Corante na presença de  $TiO_2$ ;
- Corante na presença de tecido de poliéster;
- Corante na presença de tecido de poliéster/PVC;
- Corante.

O processo contempla as seguintes tarefas:

1. Preparação das soluções padrão a partir da solução mãe (1g/l);
2. Leitura da transmitância no visível das soluções no espectrofotómetro;
3. Determinação da recta de calibração do corante.

### 3.7.1 Determinação da recta de calibração do corante

Com a preparação dos padrões, as respectivas leituras de transmitância foram efectuadas com um varrimento num intervalo de comprimento de onda de 400nm a 700nm (Gráfico 1).

Nota: o espectrofotómetro só lê na zona do espectro visível, pois para estudar a degradação de cor



### Curvas do espectro das absorvâncias

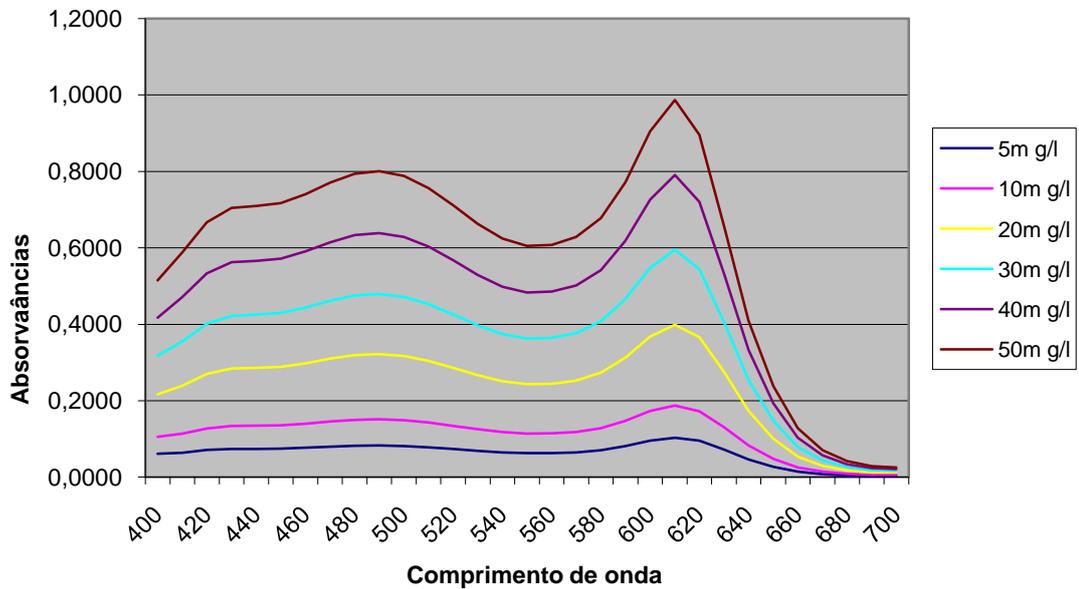


Gráfico 1-Curvas de absorvância no visível do corante Astrazon BN em função da concentração.

Deste gráfico dos espectros das absorvância das soluções padrão observamos dois picos, respectivamente aos:

- 490 nm
- 610 nm

No entanto, para o estudo considerou-se em primeiro lugar o pico de absorvância mais elevado, o de 610nm. Para este comprimento de onda determinou-se a recta de calibração do corante, que se apresenta no Gráfico 2.



x	y
0,5	0,1031
1	0,1873
2	0,3988
3	0,595
4	0,7902
5	0,9867

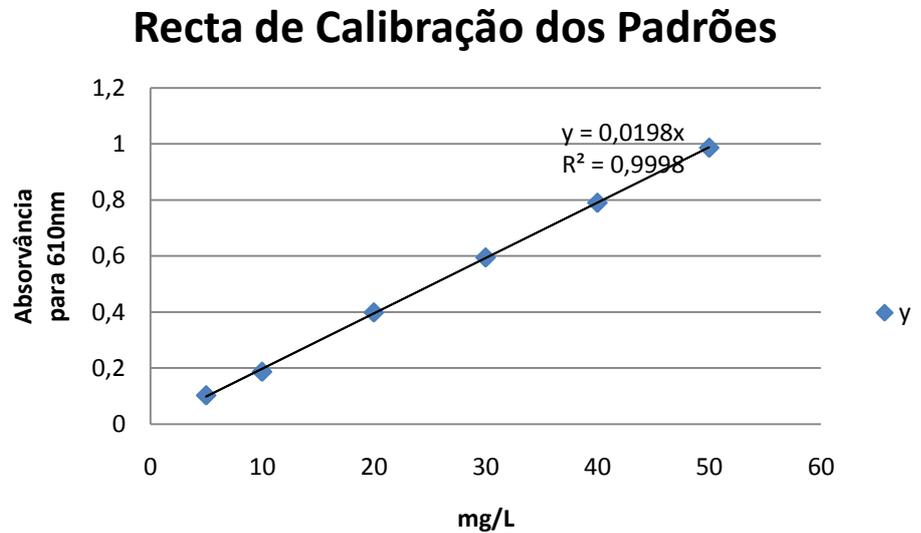


Gráfico 2- Recta de calibração a 610nm do corante Astrazon BN.

### 3.7.2. Colheita das amostras para leitura do espectrofotómetro

Corante Astrazon BN LIQUIDO

Provetes: 41 cm<sup>2</sup> \* 5 amostras, com superfície de exposição dos dois lados - cortados em peças de 1 cm<sup>2</sup>, o que perfaz no total de superfície de exposição de 412,5 cm<sup>2</sup>.

Solução de dióxido de titânio a 1 g/l;

Lâmpada com emissão de radiação UV de 365nm, marca-VL-6 LC, 12W/2;

Lâmpada visível de 200W de potência, 230 V, 50Hz.

Foi feita uma montagem de forma a poder criar uma incidência de radiação UV e luz visível a uma distância de 25 centímetros do bordo superior do recipiente, sobre quatro soluções com a seguinte constituição:

- **Volume 1:** solução de 1000ml de corante *Astrazon BN*, a 20ppm mais TiO<sub>2</sub>, com agitação permanente;
- **Volume 2:** solução de 1000ml de corante *Astrazon BN*, a 20 ppm com uma amostra de tecido poliéster, de 192 peças cortadas com 1cm de lado, em agitação permanente;
- **Volume 3:** solução de 1000ml de corante *Astrazon BN*, a 20 ppm com uma amostra de tecido poliéster-70%+PVC-30%, de 192 peças cortadas com 1cm de lado, em agitação permanente;



- **Volume 4:** solução de 1000ml de corante *Astrazon BN*, a 20ppm, em agitação permanente.

Procedimento de tiragens para a respectiva medição:

Vamos tirar amostras de 25ml, não sem antes fazer a devida correcção (em balão volumétrico de 1000 ml c/funil) imposta pela evaporação com a seguinte periodicidade; 3h; 9h 30m; 30h e fazer as respectivas leituras, no espectrofotómetro, de modo a que a recta de calibração previamente calculada nos forneça as concentrações, para assim avaliarmos a degradação do corante, ao longo do tempo. Todas as amostras dos ensaios do  $TiO_2$ , foram sujeitas a uma centrifugação durante 12 minutos a uma velocidade 3200 rpm, com o objectivo de separar as partículas ( $TiO_2$ ) em suspensão.

Iniciou-se o processo da degradação do corante partindo-se de uma concentração de 12,5mg/l, e verificou-se que os padrões mais diluídos apresentavam linhas de absorvância quase concordantes. Por este motivo alterou-se a concentração para 20mg/l, pois a solução inicial não deveria ser muito concentrada, para não inibir a degradação, que poderia acontecer pela não penetração da luz, que é causada pelo catalisador sólido. A razão pela qual utilizamos esta concentração (20mg/l), prende-se com o facto de o espectrofotómetro não permitir efectuar leituras de soluções muito concentradas e ainda porque para estas soluções, o processo de catálise iria ser dificultado, por causa do impedimento de penetração da luz visível e ultravioleta nas soluções durante o processo de degradação.

O Gráfico 3 apresenta os resultados da degradação do corante após a exposição à luz visível e ultravioleta nas diferentes situações estudadas: corante em solução, solução de corante na presença do tecido de poliéster/PVC tratado com dióxido de titânio (processo de inchamento), solução de corante na presença de tecido de poliéster também tratado com dióxido de titânio (processo de inchamento) e solução de corante na presença de dióxido de titânio.



### Concentrações 610nm

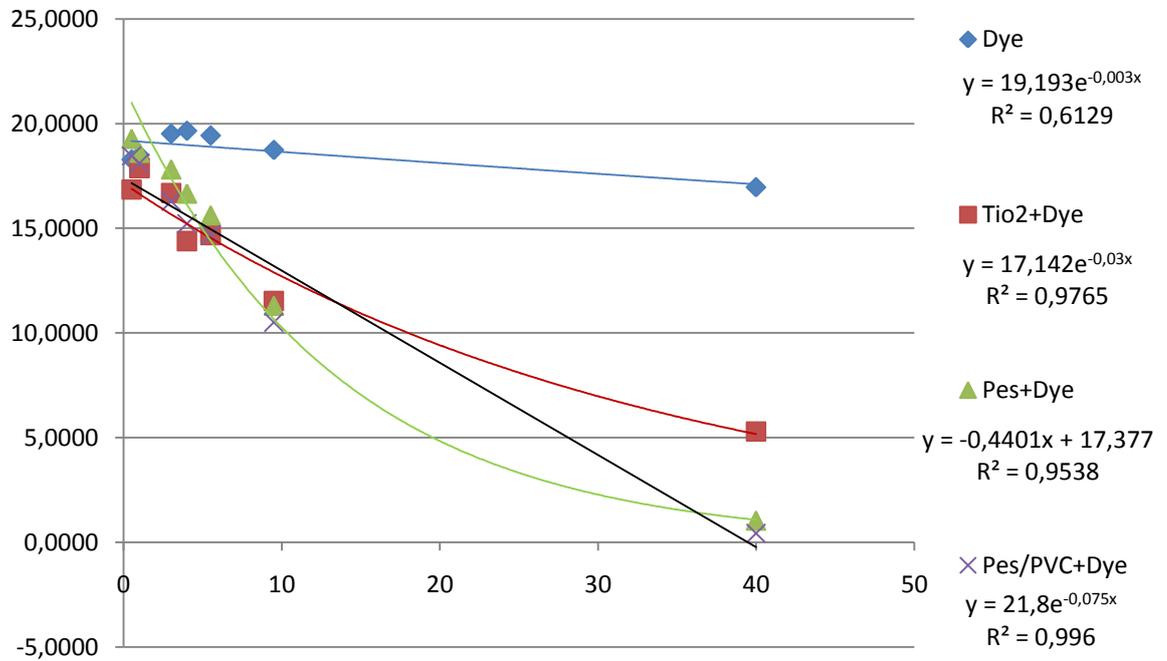


Gráfico 3-Evolução da degradação em função do tempo do corante Astrazon BN com e sem a presença de dióxido de titânio (comprimento de onda a 610nm).



Estudo da Recta de Calibração a 490nm

x	y
5	0,08281
10	0,151318
20	0,321937
30	0,479255
40	0,638461
50	0,800794

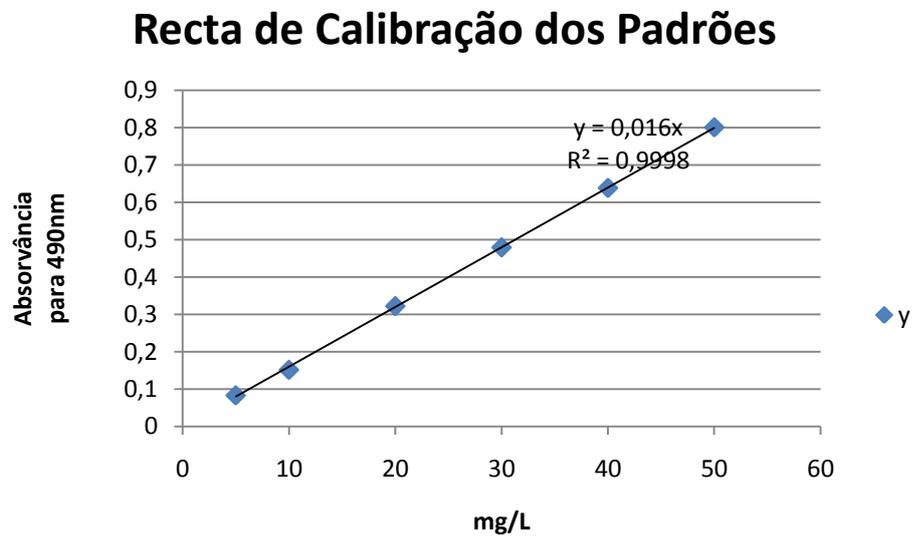


Gráfico 4-Recta de calibração a 490nm do corante Astrazon BN.

Dado que o comportamento do corante em termo de absorvância no espectro visível evidenciava dois picos, para além do pico máximo a 610nm, um outro a 490nm, foi também feito um estudo análogo para este segundo comprimento de onda. A recta de calibração para este comprimento de onda de 490nm está apresentada no Gráfico 4. A respectiva evolução da degradação mostra-se no Gráfico 5.

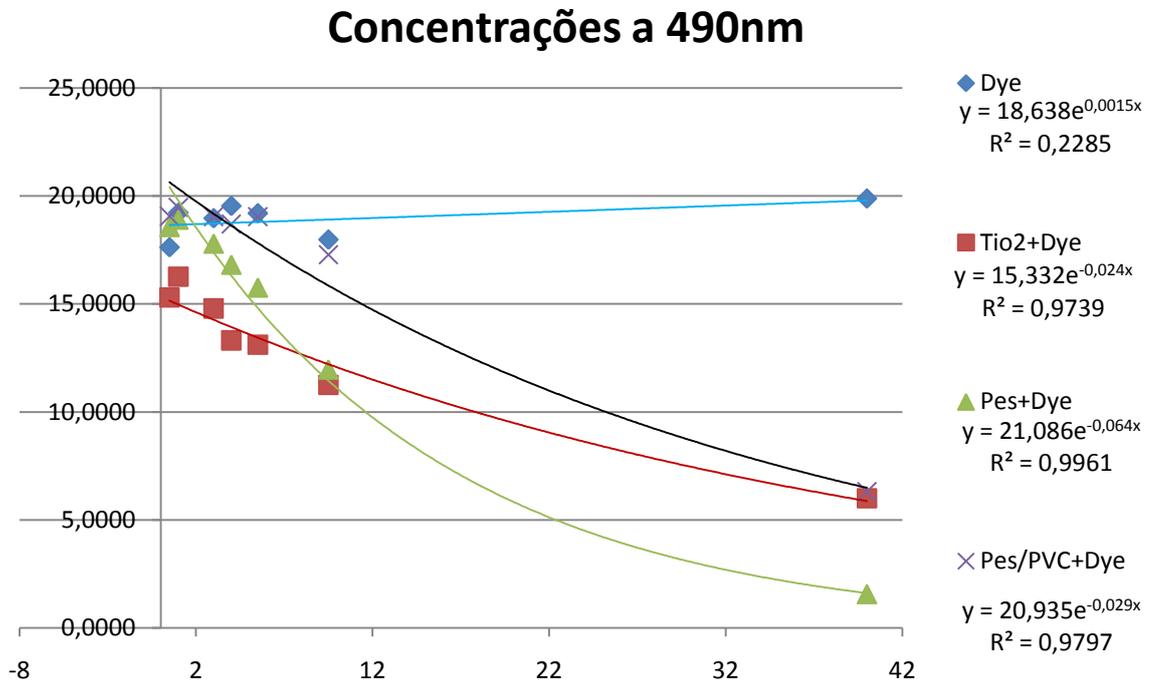


Gráfico 5- Evolução da degradação em função do tempo do corante Astrazon BN com e sem a presença de dióxido de titânio (comprimento de onda a 490nm).

Os gráficos 6, 7, 8 e 9 apresentam as curvas de absorvância ao longo do tempo para as quatro soluções estudadas e que foram objecto de estudo da degradação do corante preto Astrazon BN pela acção catalítica do dióxido de titânio.

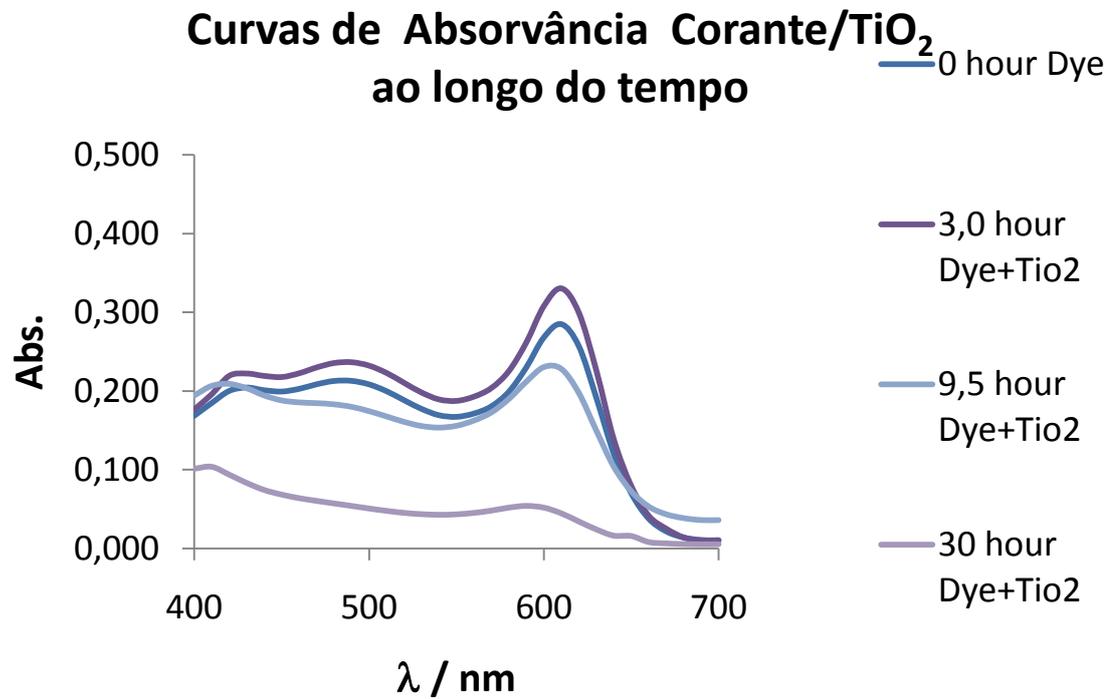


Gráfico 6-Curvas de absorvância do corante preto Astrazon BN na presença de  $\text{TiO}_2$  na solução em função do tempo.

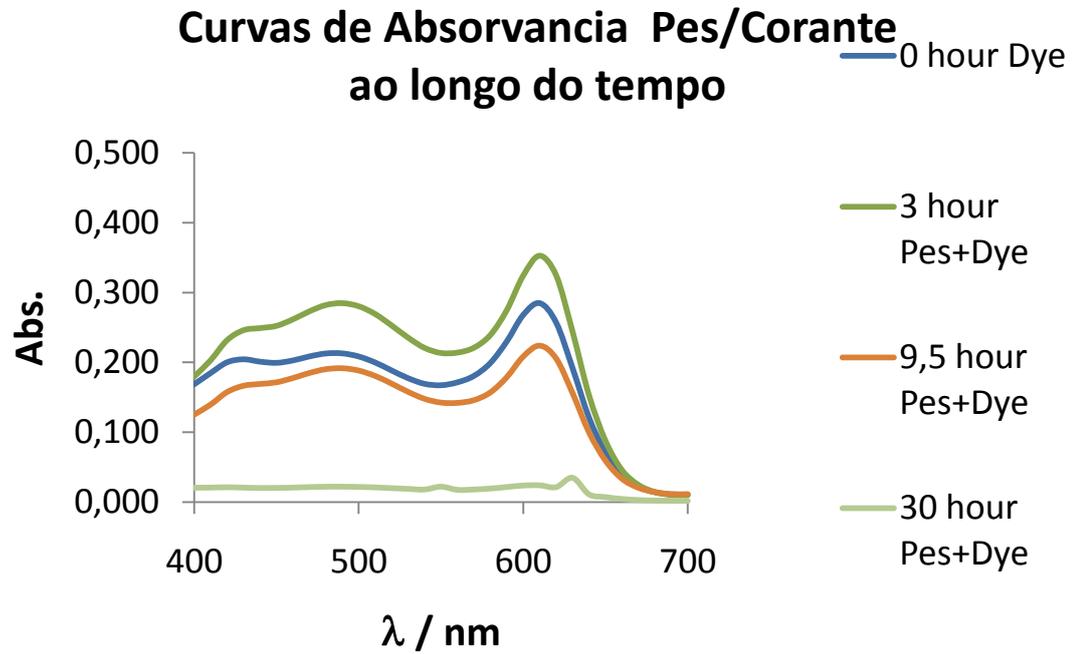


Gráfico 7- Curvas de absorvância do corante preto Astrazon BN na presença de tecido de poliéster tratado com dióxido de titânio em função do tempo.

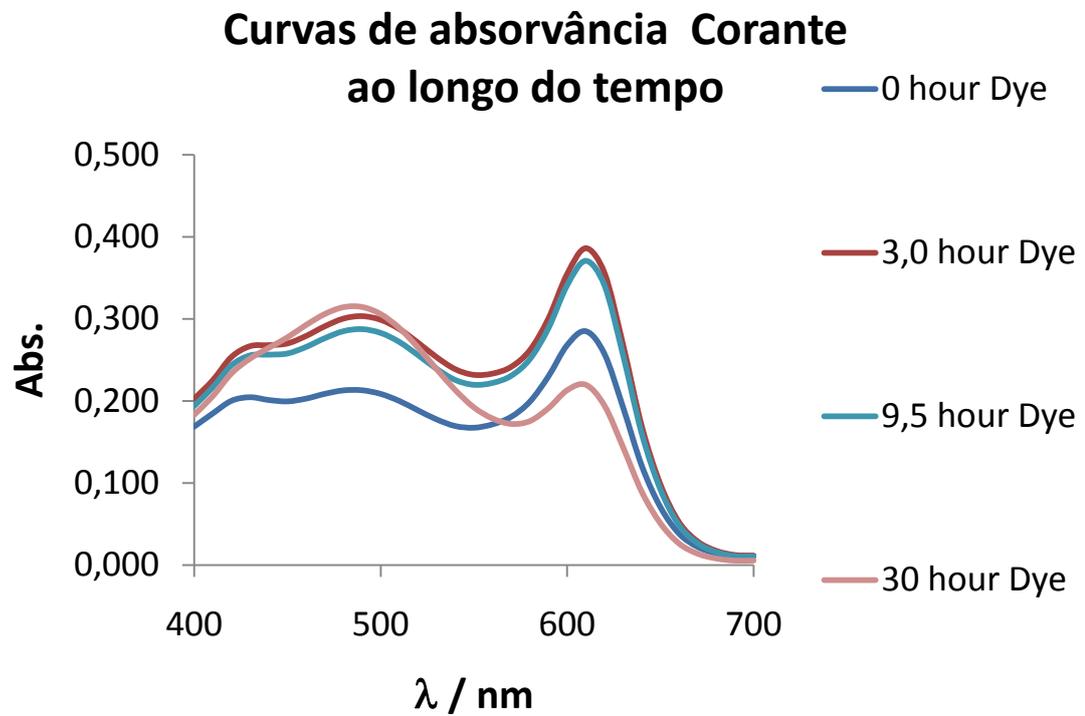


Gráfico 8- Curvas de absorvância do corante preto Astrazon BN em função do tempo.

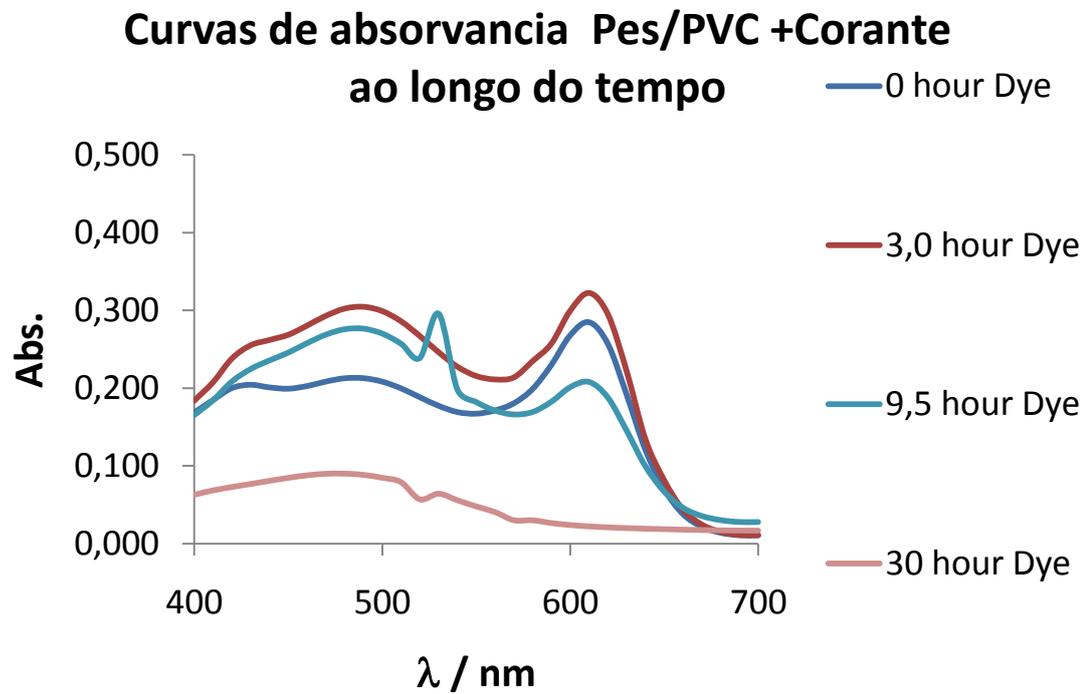


Gráfico 9- Curvas de absorvância do corante preto Astrazon BN na presença de tecido de poliéster/PVC tratado com  $TiO_2$  em função do tempo.



---

## Capítulo 4: Resultados e Discussão

A técnica de deposição do dióxido de titânio que provou ser eficaz foi a que consistiu no tratamento do substrato com um agente de inchamento (carrier). Este procedimento possibilitou uma boa retenção de dióxido de titânio, como se provou pela lavagem subsequente dos substratos tratados. Dada a espessura e rigidez elevadas dos filmes de PVC, por este processo só foram tratados os tecidos de PES/PVC e de PES.

A técnica baseada em procedimentos mecânicos do filme de PVC (polimento) não deu resultados satisfatórios, depreendendo-se que os poros criados à superfície deste filme não foram suficientes para a retenção das nanopartículas de dióxido de titânio. Esta conclusão é suportada pela análise faz imagens SEM dos substratos tratados que se encontram em anexo. Embora houvesse uma aparente boa deposição, a maioria das nanopartículas foi eliminada por lavagem.

Por outro lado, o tratamento Corona, que permitiu criar posições reactivas à superfície do filme de PVC, não se revelou eficaz na retenção das nanopartículas de dióxido de titânio, apesar de se ter verificado um aumento significativo da molhabilidade das amostras tratadas. Isto leva a admitir que, na ausência de ligações covalentes entre o substrato e o dióxido de titânio, as ligações iónicas que porventura se possam formar, também não foram suficientes para uma boa adesão das nanopartículas ao substrato. Também aqui a solidez à lavagem foi baixa.

Por motivo de as superfícies dos substratos usados serem lisas, e porque os processos mecânicos falharam, fomos obrigados a recorrer a meios químicos de inchamento, para assim alojar nos poros criados, por este processo, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , de modo a que intervirem na fotocatalise de degradação das partículas orgânicas.

O mecanismo de degradação do corante verifica-se a dois níveis:

- Fotólise directa do corante na presença de radiação U.V.
- Actividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$ , que vai gerar espécies radicalares que vão intervir na degradação das moléculas orgânicas presentes em solução

Terá de haver sempre um compromisso entre a deposição superficial das nanopartículas de dióxido de titânio no substrato, existindo eventualmente uma solidez reduzida, com a deposição das nanopartículas no interior do material, com a conseqüente diminuição da acção



catalítica, pois este processo depende da presença de luz UV e visível. No entanto, há que salientar a existência de métodos que incorporam o dióxido de titânio na massa dos polímeros, como se refere na literatura. Neste caso poderá haver interferência indesejável nas propriedades dos materiais e só o agente catalítico que estiver à superfície será eficaz.

É de notar que quando se trata de uma solução concentrada de corante, a acção fotocatalítica será, em princípio diminuta, por causa da dificuldade de penetração da luz no interior da solução. Evidentemente que um factor fundamental para promover a degradação duma matéria orgânica numa solução é a agitação desta. Por esta razão, soluções muito concentradas acima dos 20ppm não deram bons resultados

Relativamente aos quadros cinéticos (concentração/tempo) explicito pelas linhas de concentração, observa-se uma degradação contínua ao longo do tempo, notando-se um declive mais acentuado nos ensaios com o  $TiO_2$  totalmente esperado. Averigua-se também que o corante sofre uma fotólise directa quando exposto à radiação UV, no entanto o efeito de fotólise directa na concentração do corante é mínimo.

O corante estudado exhibe dois picos de absorvância no espectro visível, pelo que a sua cor será em grande parte resultante das tonalidades definidas por estes picos. Algumas soluções, durante o processo de degradação apresentam alteração de cor, possivelmente por haver uma decomposição mais acentuada de alguns dos grupos químicos da molécula do corante. São exemplos desta situação a degradação do corante na presença de dióxido de titânio (Gráfico 6) em que o pico a 490nm tende a desaparecer mais rapidamente que o pico a 610nm. Situação semelhante acontece na degradação do corante na presença do tecido de PES/PVC tratado (Gráfico 9).

Dada a complexidade da molécula do corante estudado, haverá a possibilidade da degradação conduzindo ao aparecimento de moléculas mais simples, mas coradas, pelo que a solução do corante após um, determinado tempo de degradação, pode apresentar uma cor diferente da inicial, antes de se atingir uma solução incolor quando a degradação estiver completa. Está neste caso a degradação do corante após 30 horas (Gráfico 8) e a solução do corante na presença do tecido de PES/PVC ao fim de 9,5 horas (Gráfico 9).

Observando a evolução da degradação do corante estudado em função do tempo, considerando o pico de absorvância de 610nm (Gráfico 3), pode concluir-se que o corante, na ausência do dióxido de titânio, sofre uma degradação muito lenta. Na presença deste agente catalítico, a degradação é bastante acentuada, quer usando os tecidos tratados, quer



aplicando o dióxido de titânio directamente à solução. Em todos os casos a evolução da degradação segue uma tendência exponencial, com valores de  $R^2$  entre 0,95 e 0,99, com excepção do corante em solução em que este valor é apenas de 0,61. Uma situação análoga acontece para o pico de absorvância de 490nm.

Fazendo uma análise às fotografias da microscopia electrónica, é bastante evidente a baixa rugosidade do filme de PVC e dos tecidos em estudo antes de serem submetidos a algum dos tratamentos efectuados. Nota-se que o processo de polimento de superfície não foi eficaz, pois a rugosidade do material não tem vocação para alojar  $TiO_2$ , para que este desempenhe a sua missão fotocatalítica. No entanto, é evidente o impacto que o tratamento químico apresenta na superfície dos materiais tratados, promovendo o aparecimento de poros viáveis para o alojamento de nanopartículas fotocatalíticas.



## CONCLUSÕES

Verifica-se que há uma degradação efectiva, sendo possível obter-se acabamentos de auto-limpeza em materiais têxteis, através da acção de agentes fotocatalíticos.

Esta conclusão é suportada por termos obtido uma degradação eficaz de um corante como exemplo de uma substância orgânica e pela literatura específica consultada sobre o tema.

Das técnicas de preparação da superfície, as físicas provaram-se ineficientes, em particular as técnicas de polimento superficial em materiais lisos de PVC. Também as técnicas plasmáticas não atingiram os resultados esperados nestes materiais, apesar de terem aumentado significativamente a hidroflicidade destes.

Relativamente à deposição das nanopartículas à superfície dos substratos, o método de dispersão e de ultra-som deram alguns resultados, embora não atingindo os esperados, surgindo assim a necessidade de utilizar métodos alternativos.

O método aplicado a tecidos de poliéster e de poliéster/PVC que se provou eficaz foi o de inchamento (“swelling”), usando um carrier frequentemente usado nos processos de tingimento do poliéster com corantes dispersos.

A eficácia deste tratamento pode ser observada pela alta actividade fotocatalítica dos tecidos, como meio de alojar o dióxido de titânio, como se pode verificar através da análise -

No caso em estudo, o objectivo é pois conseguir incorporar o dióxido de titânio, preferentemente à superfície do substrato, embora com algum grau de penetração neste para garantir solidez suficiente. Em aplicações de degradação de corantes ou outras matérias orgânicas em solução, o método desenvolvido terá vantagens sobre a adição de dióxido de titânio directamente as estas soluções, por que não haverá necessidade, uma vez completa a degradação, de remover as nanopartículas de dióxido de titânio em suspensão, bastará remover o substrato têxtil, sendo um processo mais limpo e eficaz.

Os tratamentos com nanocristalitos que foram preparados, apresentam alta performance no desempenho de degradação de matérias orgânicas, que a indústria têxtil pode aproveitar para uma alta performance a implementar nos tecidos, industrializados e em termos de auto-limpeza, as poeiras e agentes poluição vigentes no nosso mundo. Isto aproveitando o espectro



dos raios solares para propor uma degradação mais conveniente e propícia em termos de se considerar útil para a humanidade

## Perspectivas de estudos futuros

Percebendo que o  $\text{TiO}_2$  pode ser utilizado usando uma fonte de energia gratuita, a luz solar, tem todo o interesse baixar a energia de activação para a excitação da partícula do semiconductor. Isto pode ser realizado através de uma alteração ao nível da estrutura cristalina do próprio catalisador, dopando-o com átomos de outros elementos químicos, processo muito frequente na indústria electrónica.

Ao longo deste trabalho notou-se que existe uma degradação efectiva do corante em estudo, o que nos permite generalizar no contexto de degradação de efluentes; no entanto deixa-se a sugestão de estudar mais em pormenor a degradação dos corantes e produtos auxiliares, ao longo do tempo, recorrendo a outros métodos, por exemplo, cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa acoplado (GC-MS).

Sugerimos também estender de forma ambiciosa a outros materiais de origem natural e sintética, como na área do vestuário e dos têxteis-lar.



## Bibliografia

Aprem, Abi Santhoch e tal, Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber, European Polymer Journal 39, 2003.

Askeland, Donald R. (2001): "Ciencia e Ingeniería de Los Materiales", Thomson Editores, Spain, pp 5ª85, 601-602.

Biodegradable syntactic polymer for tissue engineering; Gumtella et Adhikau, European cells and Materials.

Blackburn, R.S., editor, Biodegradable and Sustainable Fibres, The Têxtil Institute, Woodhead Publishing Limited, England, 2005.

Brandrup, J. Immergut, E.H. Polymer Handbook 3ªED, John Will & Sons, New York, 1980.

Brzezinski, S et al, Effect of Corona Discharge Treatment on the Surface Strength and Performance Properties of Synthetic fibre Textiles, FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe 2009, vol 17, Nº 5 (76) pp 62-68.

Callister, William D. (2003) "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Vol. II, pp. 612-646.

Celik P., Kadoglu H., " A research on the compact spinning for long staple yarns". 2004.

Dowding, B. (1988). "Principles of Electronics", Prentice hall international (UK), pp. 10-11.

Fernandes, F.J.M., Optimização da Uniformidade de Materiais Têxteis Tingidos com Corantes de Cuba Pré-tratados com Descarga Plasmática Corona, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2007.

Gacén, J., Fibras de Poliéster, Universidade Politécnica de Catalunya, 1991.

Gacén, J., Mailo, J., Fine Structure variations in polyester fibres heat treated, Eurotex, 1995.

Goetzendorf-Grabowska B, Królikowska H., Gadzinowski M., "Polymer microspheres as carriers of antibacterial properties of textiles", 2004.



Hearle, J.W.S., editor, High-Performance Fibres, The Textile Institute Woodhead Publishing Limited, England, 2000.

Hegde, R. et al, Polymer Crystallinity, <http://web.utk.edu/~mse/Textiles/Polymer/Crystallinity.htm>, Junho de 2009.

Hongu, T., Philips, G.O., Takigami,; New millennium Fibres, The Textile Institute, Woodhead Publishing Limited, England, England, 2000.

Kroschwitz, J. "Enciclopédia de los polimeros e ingenieria", John Wiley & Sons, Nova York, Volume 17, 1985.

Lendlein A., "Textiles come to life", Materials today, 2008, vol. 11.

Lucas, J.M., Textos de apoio de Têxteis de Alta Tecnologia, UBI, 2008.

McIntyre, J.E., Synthetic fibres, Ch. 3-East, A.J., Polyester fibres, The Textile Institute, Woodhead Publishing, Cambridge, 2005.

Morton, W.E., Hearle, J.W.S., Physical properties of Textile fibres, The Textile Institute, London, 1975.

Nakajima, T., editor, Advanced Fibres Spinning Technology, Woodhead Publishing Limited, England, 1994.

Nogueira, C. G. S., Uniformidade e Rendimento em Sistemas de Tingimento por Impregnação, Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2004.

Photoinduced Reversible Formation of Microfibrils on a Photochromic Diarylethene Microcrystalline Surface Kingo Uchida, Norikazu Izumi, Shinichiro Nakamura; Yuko Kojima, Masahiro Irie Angewandte Chemie International Edition, 22 aug 2006.

DOI: 10.1002/anie.200602126

Qian L., Hinestroza J., "Application of Nanotechnology for high performance textiles", Journal of textile and apparel, technology and management, 2004, vol. 4, pág. 1-6.



Smith,W,"Principios de Ciências dos Materiais e Engenharia",MacGraw Hill,Lisboa,1998.

Vlack,L,"Principios de Ciências dos Materiais",Editora Edgard Blucher Ltda,São Paulo,1970.

## **Webgrafia**

**WWW.institutodopvc.org, consultado em Setembro/2010**

**WWW.wikipedia.org, consultado em Junho 2010**



## Anexos



Anexo 1: CALCULOS DE APOIO :

## 1 Preparação dos padrões apartir da solução mãe (1g/l)

Preparou-se uma solução “mãe” com 1g/l de corante ASTRAZON BN liquido preto. Partindo da formula:

$$C_i * V_i = C_f * V_f \quad (1)$$

C<sub>i</sub>: concentração da solução mãe

V<sub>i</sub>: volume que iremos retirar da solução mãe

C<sub>f</sub>: concentração da solução a preparar

V<sub>f</sub>: volume da solução a preparar

Aplicando a fórmula à preparação mãe, constituiu-se a seguinte tabela de diluições:

C/mg/l	Vol sol mae
50	5
40	4
30	3
20	2
10	1
5	0,5

Tabela 6-Valores de cálculo para a recta de calibração



Anexo 2: Tabela de Concentração dos Padrões em função do Comprimento de Onda

c. o.	5m g/l	10m g/l	20m g/l	30m g/l	40m g/l	50m g/l
400	0,06148	0,105684	0,216668	0,317404	0,417596	0,515131
410	0,063687	0,11413	0,239653	0,355561	0,47134	0,588717
420	0,07099	0,127727	0,270107	0,401538	0,533726	0,667158
430	0,073966	0,13389	0,283997	0,422623	0,562408	0,704213
440	0,074069	0,134541	0,285922	0,42539	0,56623	0,70952
450	0,074791	0,135845	0,288783	0,429691	0,572027	0,717151
460	0,077015	0,140201	0,298173	0,443697	0,590743	0,740645
470	0,079929	0,145815	0,31007	0,461426	0,614572	0,770318
480	0,082232	0,150212	0,319393	0,475344	0,633204	0,793984
490	0,08281	0,151318	0,321937	0,479255	0,638461	0,800794
500	0,081341	0,148803	0,316683	0,471469	0,628194	0,787812
510	0,07821	0,142909	0,304168	0,452841	0,603278	0,756218
520	0,073606	0,134363	0,286174	0,425969	0,567191	0,710857
530	0,068644	0,125286	0,267124	0,397397	0,529296	0,66314
540	0,064644	0,117874	0,251115	0,374379	0,498256	0,624519
550	0,062633	0,11413	0,243364	0,363111	0,483332	0,605548
560	0,062833	0,114413	0,244278	0,364818	0,485585	0,608007
570	0,064997	0,118273	0,252433	0,377372	0,501827	0,628194
580	0,07053	0,128194	0,273191	0,408045	0,541967	0,677574
590	0,081131	0,147215	0,312917	0,466355	0,618163	0,771087
600	0,095393	0,173083	0,367847	0,547907	0,726073	0,90518
610	0,103143	0,187287	0,398809	0,594995	0,790217	0,986741
620	0,09523	0,172631	0,366128	0,544546	0,720333	0,896196
630	0,072578	0,130886	0,274905	0,405607	0,531653	0,656198
640	0,04624	0,082967	0,173213	0,254691	0,332454	0,408824
650	0,026918	0,048177	0,100563	0,14813	0,193481	0,238448
660	0,014304	0,025626	0,053449	0,079147	0,103474	0,128135
670	0,007933	0,014214	0,029514	0,043735	0,057149	0,070939
680	0,004935	0,00873	0,017729	0,026272	0,034046	0,042106
690	0,003707	0,006255	0,012468	0,018272	0,023375	0,028585
700	0,003795	0,006211	0,011887	0,016825	0,021135	0,025304

Anexo 3: Tabela de Absorvância Dye+Tio<sub>2</sub>

$\lambda$ / nm	0 hour	3,0 hour	9,5 hour	30 hour
	Dye	Dye+Tio <sub>2</sub>	Dye+Tio <sub>2</sub>	Dye+Tio <sub>2</sub>
400	0,1686	0,1767	0,1944	0,1013
410	0,1848	0,1959	0,2067	0,1038
420	0,2002	0,2193	0,2092	0,0938
430	0,2045	0,2223	0,2037	0,0833
440	0,2011	0,2193	0,1945	0,0743
450	0,1994	0,2178	0,1882	0,0684
460	0,2028	0,2226	0,1857	0,0639
470	0,2086	0,2300	0,1848	0,0604
480	0,2128	0,2356	0,1832	0,0572
490	0,2130	0,2366	0,1801	0,0540
500	0,2085	0,2323	0,1746	0,0508
510	0,1999	0,2231	0,1679	0,0478
520	0,1885	0,2106	0,1610	0,0452
530	0,1774	0,1983	0,1556	0,0435
540	0,1693	0,1894	0,1537	0,0428
550	0,1673	0,1876	0,1560	0,0434
560	0,1715	0,1929	0,1626	0,0452
570	0,1807	0,2039	0,1730	0,0481
580	0,1991	0,2253	0,1900	0,0519
590	0,2300	0,2617	0,2120	0,0541
600	0,2680	0,3078	0,2306	0,0519
610	0,2849	0,3304	0,2283	0,0446
620	0,2573	0,2998	0,1979	0,0343
630	0,1919	0,2267	0,1502	0,0242
640	0,1209	0,1391	0,1040	0,0162
650	0,0705	0,0797	0,0727	0,0158
660	0,0382	0,0419	0,0532	0,0081
670	0,0220	0,0254	0,0434	0,0064
680	0,0141	0,0142	0,0385	0,0056
690	0,0109	0,0106	0,0360	0,0052
700	0,0107	0,0106	0,0360	0,0053

Anexo 4: Tabela de Absorvância Dye+Tio<sub>2</sub>

$\lambda$ / nm	0 hour	3,0 hour	9,5 hour	30 hour
	Dye	Dye+Tio <sub>2</sub>	Dye+Tio <sub>2</sub>	Dye+Tio <sub>2</sub>
400	0,1686	0,1767	0,1944	0,1013
410	0,1848	0,1959	0,2067	0,1038
420	0,2002	0,2193	0,2092	0,0938
430	0,2045	0,2223	0,2037	0,0833
440	0,2011	0,2193	0,1945	0,0743
450	0,1994	0,2178	0,1882	0,0684
460	0,2028	0,2226	0,1857	0,0639
470	0,2086	0,2300	0,1848	0,0604
480	0,2128	0,2356	0,1832	0,0572
490	0,2130	0,2366	0,1801	0,0540
500	0,2085	0,2323	0,1746	0,0508
510	0,1999	0,2231	0,1679	0,0478
520	0,1885	0,2106	0,1610	0,0452
530	0,1774	0,1983	0,1556	0,0435
540	0,1693	0,1894	0,1537	0,0428
550	0,1673	0,1876	0,1560	0,0434
560	0,1715	0,1929	0,1626	0,0452
570	0,1807	0,2039	0,1730	0,0481
580	0,1991	0,2253	0,1900	0,0519
590	0,2300	0,2617	0,2120	0,0541
600	0,2680	0,3078	0,2306	0,0519
610	0,2849	0,3304	0,2283	0,0446
620	0,2573	0,2998	0,1979	0,0343
630	0,1919	0,2267	0,1502	0,0242
640	0,1209	0,1391	0,1040	0,0162
650	0,0705	0,0797	0,0727	0,0158
660	0,0382	0,0419	0,0532	0,0081
670	0,0220	0,0254	0,0434	0,0064
680	0,0141	0,0142	0,0385	0,0056
690	0,0109	0,0106	0,0360	0,0052
700	0,0107	0,0106	0,0360	0,0053



Anexo 5: Tabela de Absorvância Pes/Dye

$\lambda$ / nm	0 hour	3 hour	9,5 hour	30 hour
	Dye	Pes+Dye	Pes+Dye	Pes+Dye
400	0,1686	0,1797	0,1251	0,0206
410	0,1848	0,2031	0,1395	0,0208
420	0,2002	0,2318	0,1574	0,0213
430	0,2045	0,2461	0,1664	0,0208
440	0,2011	0,2490	0,1690	0,0203
450	0,1994	0,2523	0,1713	0,0204
460	0,2028	0,2616	0,1774	0,0208
470	0,2086	0,2730	0,1847	0,0215
480	0,2128	0,2821	0,1901	0,0221
490	0,2130	0,2847	0,1915	0,0221
500	0,2085	0,2803	0,1882	0,0218
510	0,1999	0,2692	0,1805	0,0211
520	0,1885	0,2529	0,1695	0,0200
530	0,1774	0,2355	0,1577	0,0190
540	0,1693	0,2208	0,1477	0,0180
550	0,1673	0,2135	0,1423	0,0221
560	0,1715	0,2140	0,1419	0,0176
570	0,1807	0,2210	0,1458	0,0181
580	0,1991	0,2391	0,1568	0,0195
590	0,2300	0,2747	0,1786	0,0216
600	0,2680	0,3241	0,2082	0,0238
610	0,2849	0,3527	0,2238	0,0241
620	0,2573	0,3248	0,2055	0,0215
630	0,1919	0,2440	0,1559	0,0349
640	0,1209	0,1530	0,0998	0,0111
650	0,0705	0,0878	0,0593	0,0072
660	0,0382	0,0459	0,0333	0,0045
670	0,0220	0,0248	0,0204	0,0030
680	0,0141	0,0146	0,0140	0,0022
690	0,0109	0,0104	0,0113	0,0020
700	0,0107	0,0099	0,0112	0,0018



Anexo 6: Tabela de Absorvância Dye

$\lambda$ / nm	0 hour	3,0 hour	9,5 hour	30 hour
	Dye	Dye	Dye	Dye
400	0,1686	0,2025	0,1939	0,1831
410	0,1848	0,2253	0,2169	0,2060
420	0,2002	0,2537	0,2435	0,2337
430	0,2045	0,2668	0,2556	0,2517
440	0,2011	0,2680	0,2565	0,2648
450	0,1994	0,2701	0,2579	0,2775
460	0,2028	0,2793	0,2659	0,2926
470	0,2086	0,2910	0,2765	0,3059
480	0,2128	0,3004	0,2851	0,3143
490	0,2130	0,3034	0,2876	0,3145
500	0,2085	0,2990	0,2830	0,3058
510	0,1999	0,2877	0,2720	0,2889
520	0,1885	0,2711	0,2560	0,2652
530	0,1774	0,2533	0,2391	0,2387
540	0,1693	0,2387	0,2256	0,2132
550	0,1673	0,2318	0,2198	0,1921
560	0,1715	0,2334	0,2221	0,1786
570	0,1807	0,2416	0,2308	0,1720
580	0,1991	0,2619	0,2511	0,1755
590	0,2300	0,3007	0,2890	0,1912
600	0,2680	0,3548	0,3411	0,2131
610	0,2849	0,3863	0,3709	0,2197
620	0,2573	0,3562	0,3410	0,1944
630	0,1919	0,2681	0,2557	0,1435
640	0,1209	0,1690	0,1603	0,0893
650	0,0705	0,0980	0,0922	0,0509
660	0,0382	0,0520	0,0485	0,0262
670	0,0220	0,0285	0,0264	0,0138
680	0,0141	0,0171	0,0157	0,0079
690	0,0109	0,0120	0,0109	0,0054
700	0,0107	0,0114	0,0106	0,0055



Anexo 7: Tabela de Absorvância Pes/PVC + Dye

$\lambda$ / nm	0 hour	3,0 hour	9,5 hour	30 hour
	Dye	Dye	Dye	Dye
400	0,1686	0,1840	0,1654	0,0628
410	0,1848	0,2075	0,1844	0,0685
420	0,2002	0,2380	0,2084	0,0728
430	0,2045	0,2552	0,2246	0,0767
440	0,2011	0,2619	0,2356	0,0808
450	0,1994	0,2687	0,2457	0,0846
460	0,2028	0,2804	0,2578	0,0878
470	0,2086	0,2930	0,2687	0,0898
480	0,2128	0,3023	0,2757	0,0900
490	0,2130	0,3047	0,2765	0,0884
500	0,2085	0,2991	0,2702	0,0847
510	0,1999	0,2861	0,2572	0,0791
520	0,1885	0,2671	0,2387	0,0570
530	0,1774	0,2463	0,2958	0,0642
540	0,1693	0,2276	0,1982	0,0558
550	0,1673	0,2157	0,1822	0,0478
560	0,1715	0,2113	0,1712	0,0406
570	0,1807	0,2138	0,1663	0,0301
580	0,1991	0,2348	0,1693	0,0300
590	0,2300	0,2573	0,1826	0,0265
600	0,2680	0,2995	0,2012	0,0239
610	0,2849	0,3225	0,2080	0,0222
620	0,2573	0,2954	0,1881	0,0209
630	0,1919	0,2222	0,1456	0,0200
640	0,1209	0,1344	0,0997	0,0192
650	0,0705	0,0816	0,0672	0,0186
660	0,0382	0,0438	0,0463	0,0180
670	0,0220	0,0246	0,0357	0,0175
680	0,0141	0,0153	0,0304	0,0171
690	0,0109	0,0114	0,0280	0,0168
700	0,0107	0,0111	0,0280	0,0167



Anexo 8: Fotografias de todos os tratamentos:



Figura 1

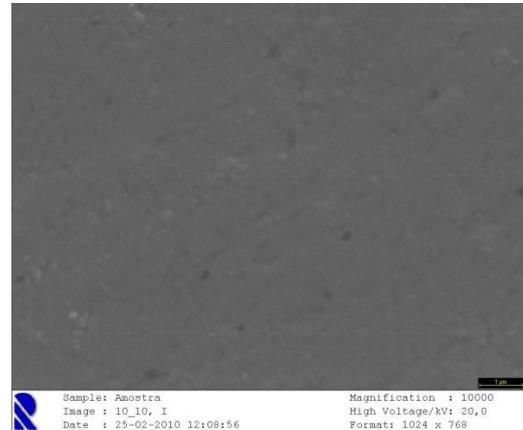


Figura 2

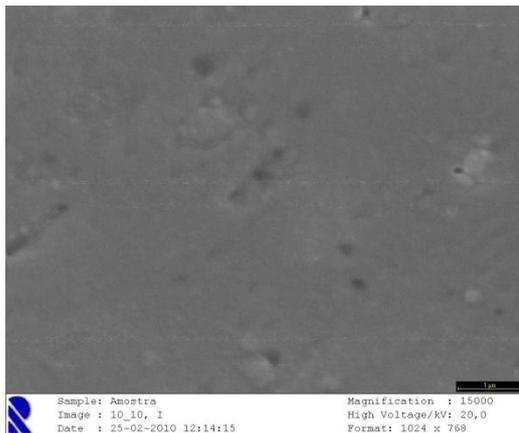


Figura 3

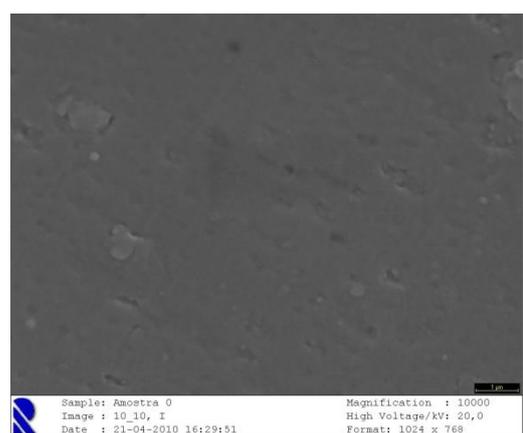


Figura 4

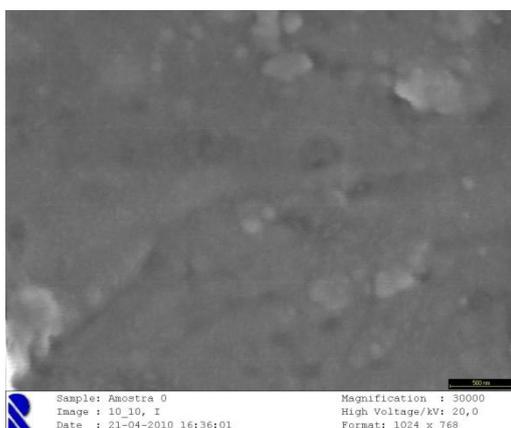


Figura 5

- Figura 1: Provete de PVC sem TiO<sub>2</sub>, ampliação 500x
- Figura 2: Provete de PVC sem TiO<sub>2</sub>, ampliação 10000x
- Figura 3: Provete de PVC sem TiO<sub>2</sub>, ampliação 15000x
- Figura 4: Provete de PVC sem TiO<sub>2</sub>, ampliação 20000x
- Figura 5: Provete de PVC sem TiO<sub>2</sub>, ampliação 30000x

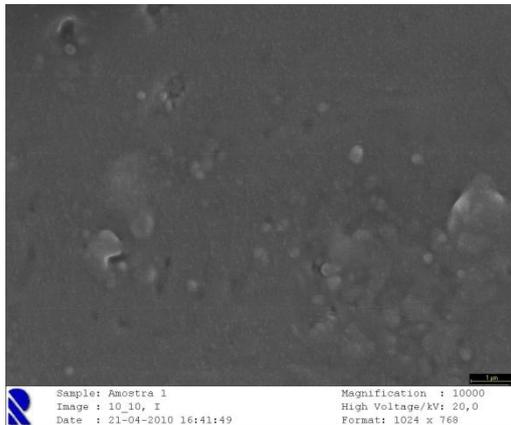


Figura 6

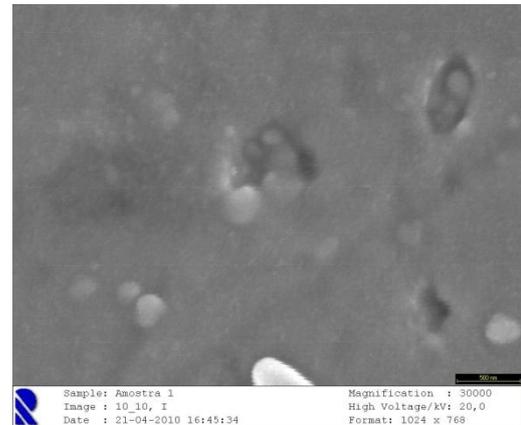


Figura 7

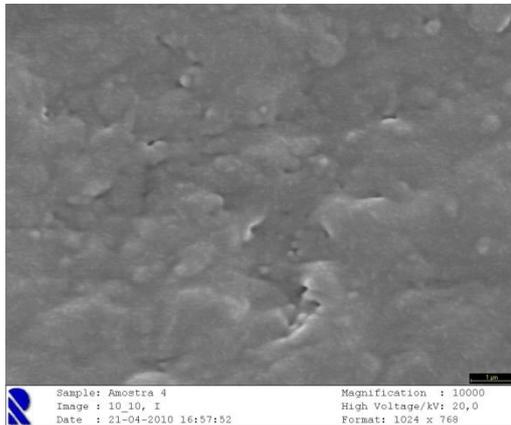


Figura 8

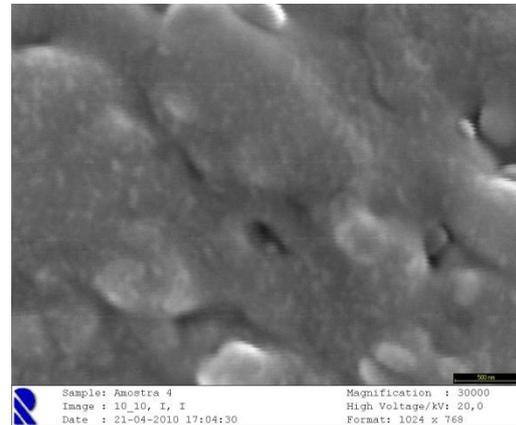


Figura 9

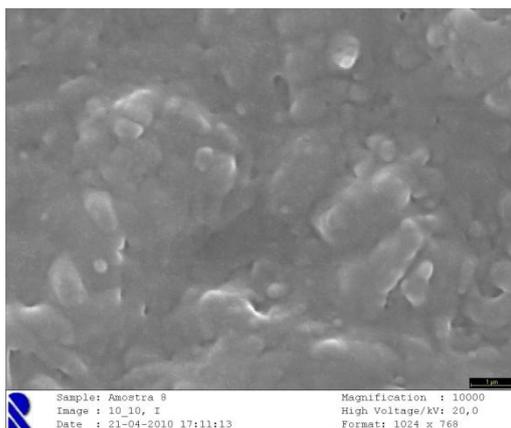


Figura 10

Figura 6:Provete PVC sem polimento após dispersão, ampliação 10000x

Figura 7:Proverte PVC sem polimento após ultra-sons, ampliação 30000x

Figura 8:Provete PVC com polimento (5 min.), ampliação 10000x

Figura 9:Provete PVC com polimento (5 min.) após dispersão, ampliação 30000x

Figura 10Provete PVC com polimento (5 min.) após ultra-sons, ampliação 10000x

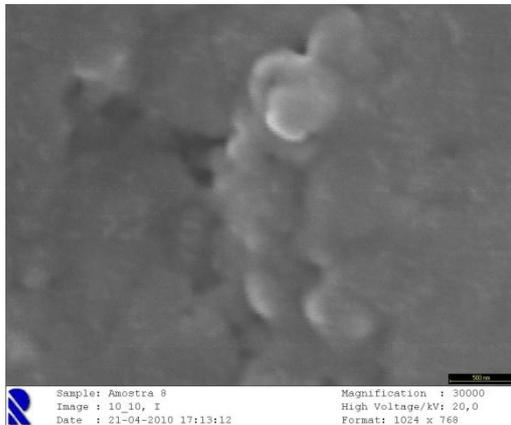


Figura 11

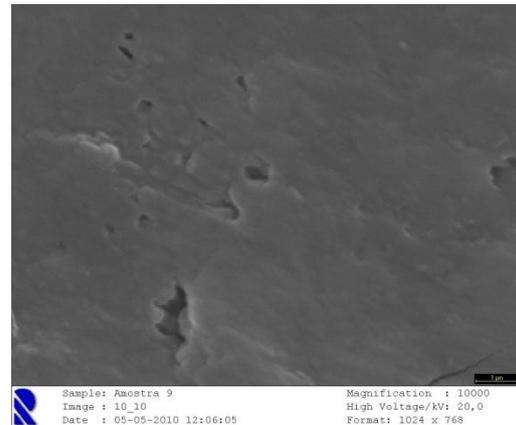


Figura 12

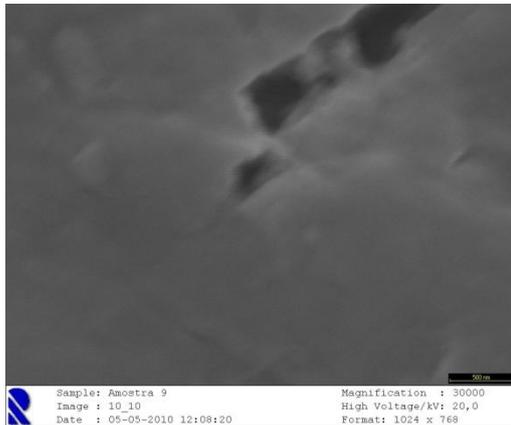


Figura 13

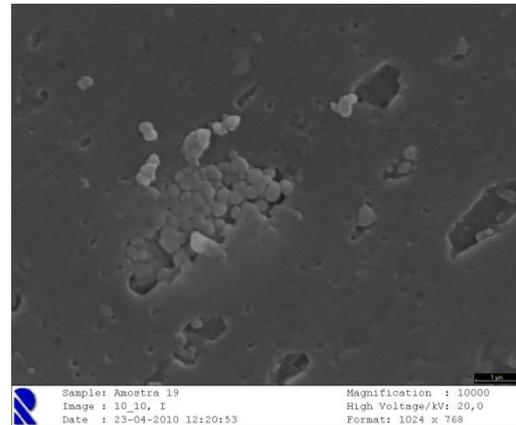


Figura 14

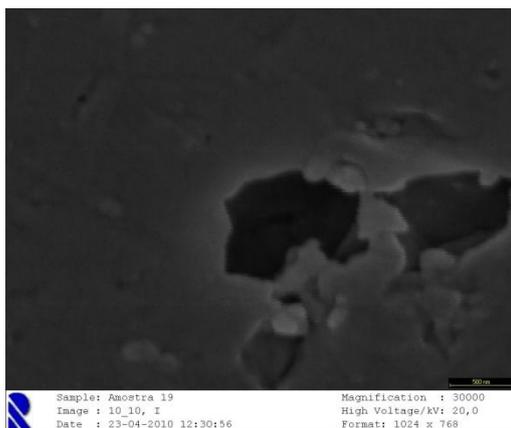


Figura 15

Figura 11:Provete PVC com polimento (15 min.) sem tratamento, ampliação 30000x

Figura 12:Provete PVC com polimento (15 min.) após dispersão, ampliação 10000x

Figura 13:Provete PVC com polimento (15 min.) após ultra-sons, ampliação 30000x

Figura 14:Provete PVC com tratamento Corona (5 passagens) e dispersão, ampliação 10000x

Figura 15:Provete PVC com tratamento Corona (5 passagens) e dispersão, ampliação 10000x

<<

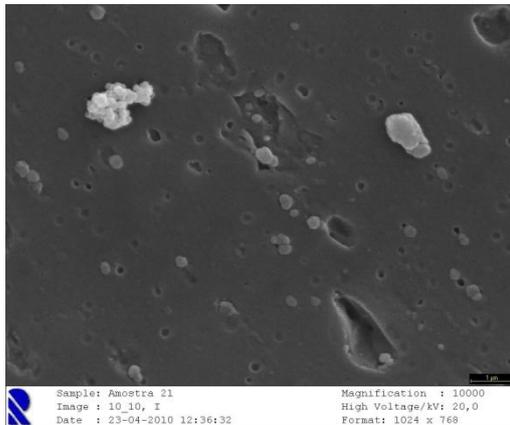


Figura 16

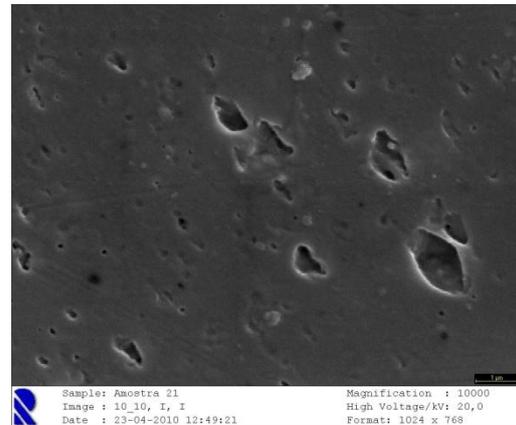


Figura 17

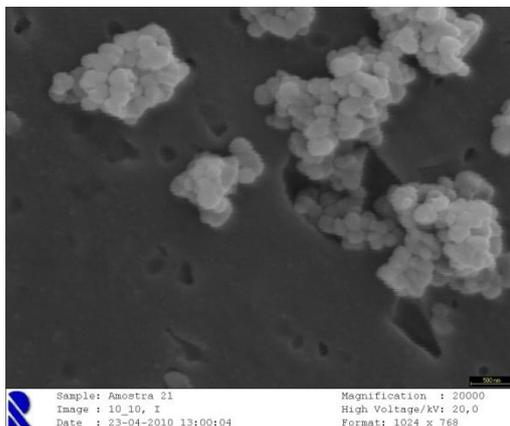


Figura 18

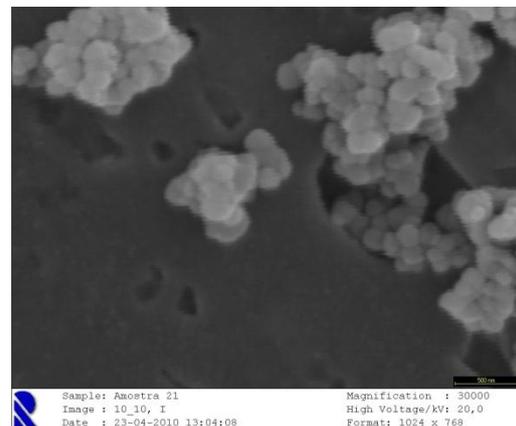


Figura 19

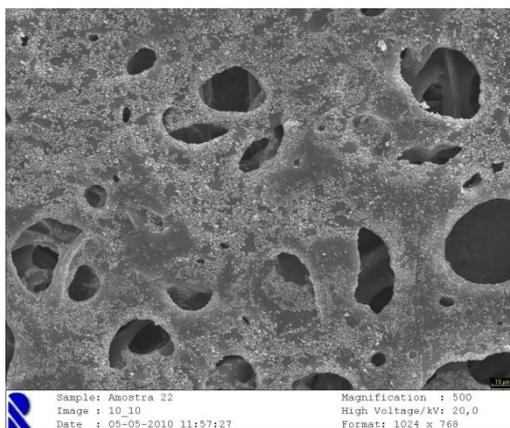


Figura 20

Figura 16: Provete PVC com tratamento Corona (5 passagens), ampliação 10000x

Figura 17: Provete PVC com tratamento Corona (5 passagens), ampliação 10000x

Figura 18: Provete PVC com tratamento Corona (5 passagens), ampliação 20000x

Figura 19: Provete PVC com tratamento Corona (5 passagens), ampliação 20000x

Figura 20: Tecido poliéster com dispersão, ampliação 500x

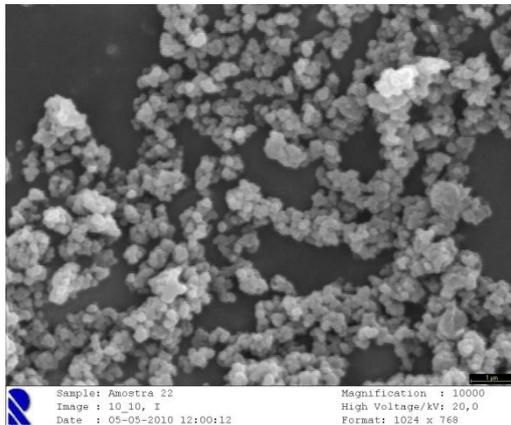


Figura 21

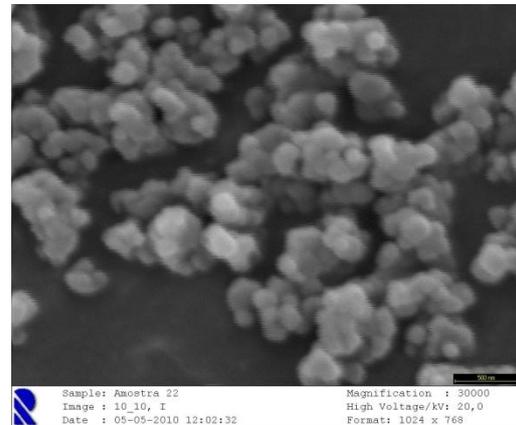


Figura 22

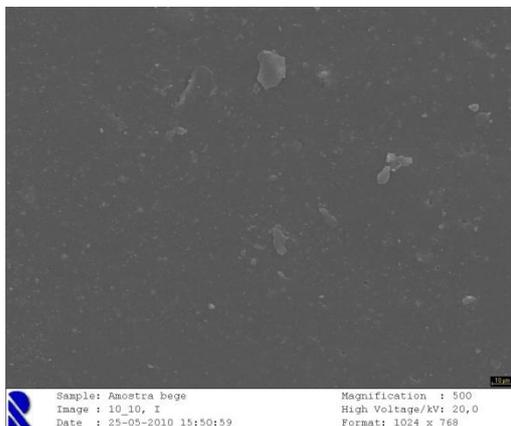


Figura 23

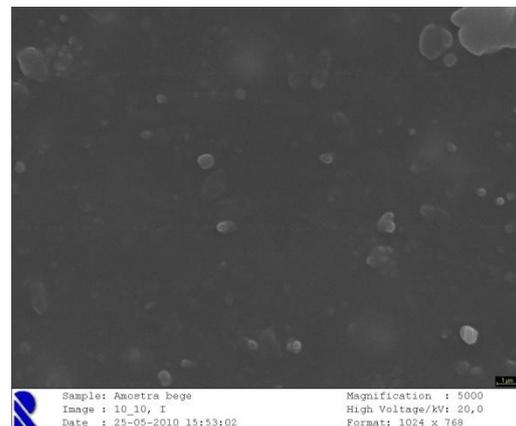


Figura 24

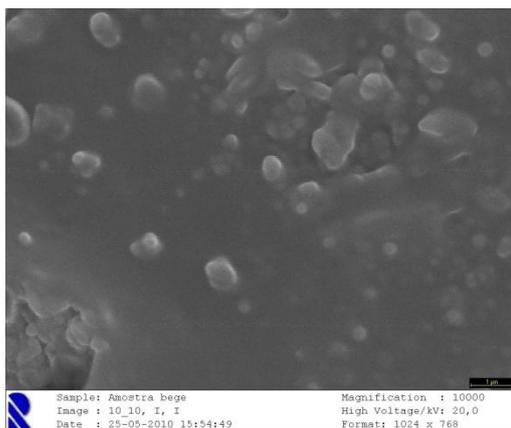


Figura 25

Figura 21: tecido PVC/PES com dispersão, ampliação 10000x

Figura 22: tecido PVC/PES com dispersão, ampliação 30000x

Figura 23: tecido PVC/PES com ultra-sons (5 min), ampliação 500x

Figura 24: tecido PVC/PES com ultra-sons (5 min), ampliação 5000x

Figura 25: tecido PVC/PES com ultra-sons (5 min), ampliação 10000x

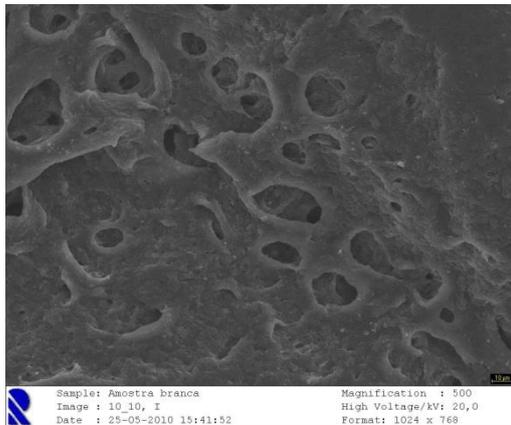


Figura 26

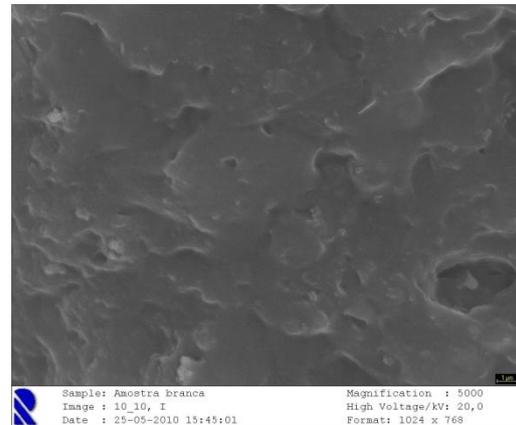


Figura 27

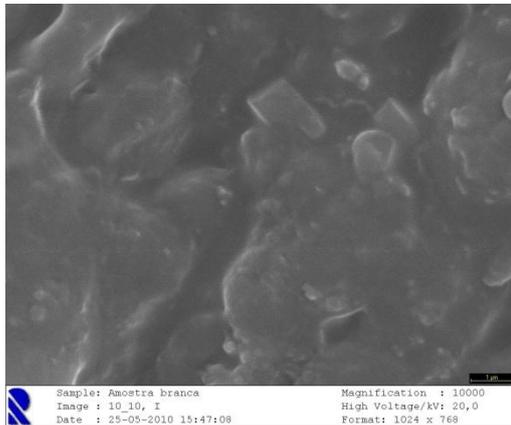


Figura 28

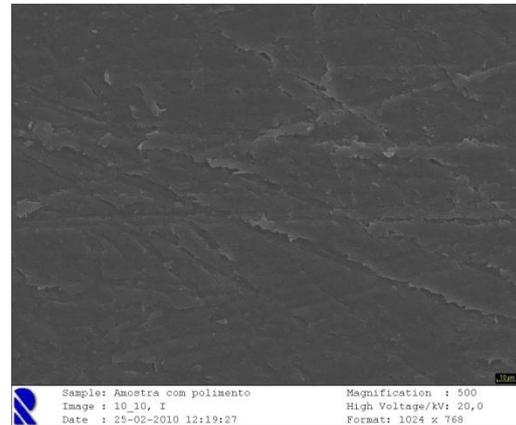


Figura 29

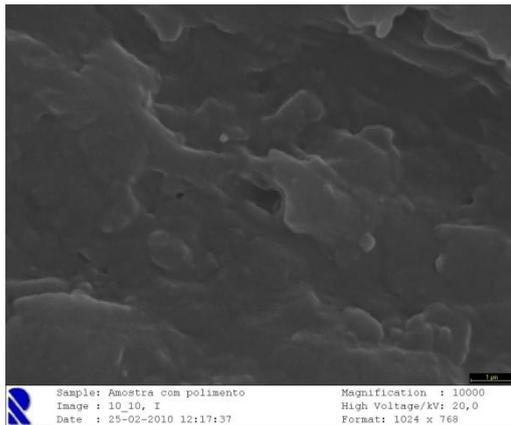


Figura 30

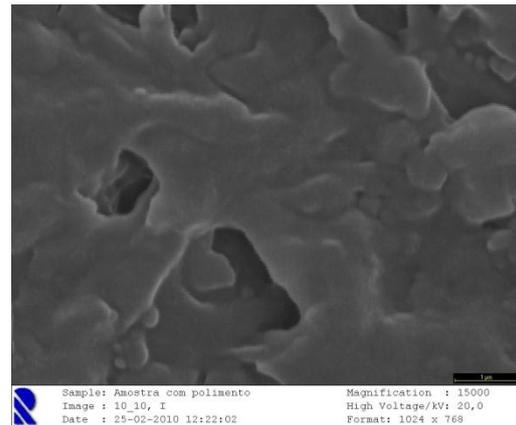


Figura 31

- Figura 26: Tecido PES com ultra-sons (5 min), ampliação 500x
- Figura 27: Tecido PES com ultra-sons (5 min), ampliação 5000x
- Figura 28: Tecido PES com ultra-sons (5 min), ampliação 10000x
- Figura 29: Filme PES com polimento (5 min), ampliação 500x
- Figura 30: Filme PES com polimento (5 min), ampliação 10000x
- Figura 31: Filme PES com polimento (5 min), ampliação 15000x

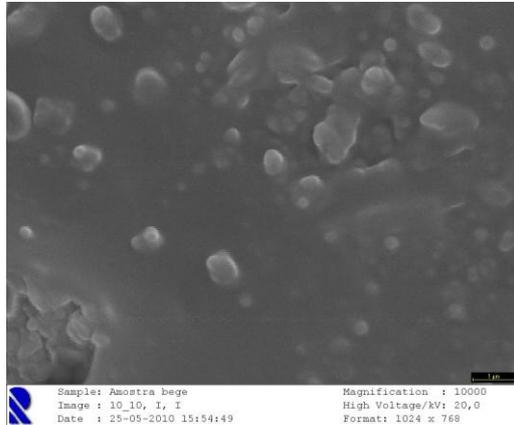


Figura 32

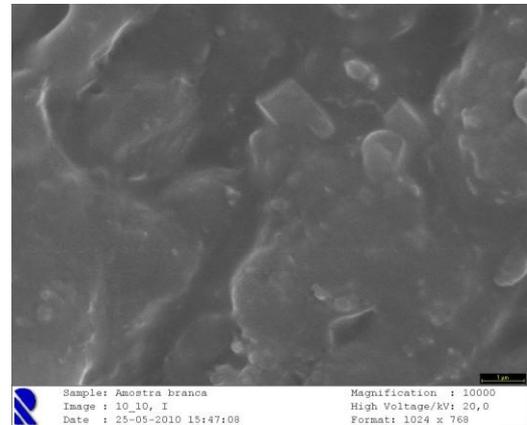


Figura 33

Figura 32: tecido de poliéster/PVC após o tratamento de inchamento, ampliação 10000x

Figura 33: tecido de poliéster após tratamento de inchamento, ampliação 10000x poliéster após tratamento