



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

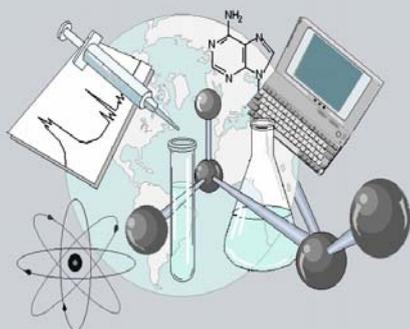
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**MODIFICAÇÃO E TINGIMENTO DE FILMES E MALHAS DE
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)**

Tese apresentada por
Washington Luiz Félix Santos ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual de
Maringá como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

CE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, OUTUBRO/2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S237m Santos, Washington Luiz Félix
Modificação e tingimento de filmes e malhas de poli (tereftalato de etileno) / Washington Luiz Félix Santos. -- Maringá : [s.n.], 2005.
135 [4] f. : il. color., figs., tabs.

Orientador : Prof. Dr. Adley Forti Rubira.
Tese (doutorado) - Programa de Pós Graduação do Departamento de Química. Universidade Estadual de Maringá, 2005.

1. Filmes e malhas PET - Modificação. 2. PET - Tingimento. 3. NN-dimetil acrilamida. 4. Luz UV. 5. Tingimento CO2 supercrítico - Equilíbrio de fase. 7. Corantes azo e antraquinônico disperso. 8. Termodinâmica.

CDD 22.ed. 667.34743
541.369

WASHINGTON LUIZ FÉLIX SANTOS

*Modificação e Tingimento de Filmes e Malhas de
Poli(tereftalato de etileno)*

Tese apresentada ao Programa de Pós
Graduação do Departamento de Química da
Universidade Estadual de Maringá, como
parte dos requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adley Forti Rubira

Maringá, outubro de 2005

DEDICATÓRIA

À Deus,

À meus pais, Félix e Eine, pelo amor incondicional e apoio,

À minha esposa Giane, pelo amor, carinho, apoio, compreensão e companherismo ao longo desta jornada,

Ao Gabriel e a Mariana, principais fontes de inspiração,

À meus irmãos Elaine, Gislayne e Ricardo,

À toda minha família.

Agradecimentos

Ao Professor Dr. Adley Forti Rubira, pela orientação valiosa, apoio e atenção no transcorrer deste trabalho.

Aos professores do DQI-UEM, em especial aos professores Prof. Dr. Gentil José Vidoti, Prof. Dr. Edvani Curti Muniz, Profa. Dra. Gizelene M. de Carvalho e Prof. Dr. Eduardo Radovanovic.

Aos professores do DEQ-UEM, Prof. Dr. Vladimir F. Cabral, Prof. Msc. Marcelo B. Grins, ao mestrando Rogério Favareto e em especial ao Prof. Dr. Lúcio Cardozo-Filho pela utilização do equipamento e auxílio na obtenção de dados de equilíbrio de fase.

Aos alunos do GMPC e LAB 23, em especial as alunas Ana Paula de Moura, Aline A. O. Barbosa e ao amigo Edson G. Crispim.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos S. da Costa do DAG-UEM, pelos difratogramas de Raio-X.

À Profa. Dra. Nanci Pinheiro Povh do DEQ-UEM, pela utilização do equipamento de tingimento em fluido supercrítico.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Bento do DFI-UEM pelas análises de espectroscopia fotoacústica.

Ao DET-UEM pela liberação e inclusão no PACDT.

À CAPES pela Bolsa de Doutorado.

À todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram com a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Índice de figuras	vi
Índice de tabelas	ix
Equações	xii
Abreviaturas	xv
Palavras-Chave	xvii
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xix
I - INTRODUÇÃO	1
I.1 – Poli(tereftalato de etileno)	1
I.1.1 – Fibras e fios de PET	2
I.2 – Tecnologia de tingimento	4
I.2.1 – Tingimento de artigos têxteis	4
I.2.2 – Fenômeno de Difusão em Polímeros	5
I.2.3 - Cinética de tingimento de fibras têxteis	7
I.2.4 - Tecnologia de Fluido Supercrítico e tingimento do PET em CO ₂	9
I.3 – Considerações sobre o atual estágio da tecnologia de tingimento do PET	11
I.4 - N,N – Dimetil acrilamida	14
I.5 – Uso de radiação UV para modificação de PET	15
I.6 – Espectroscopia na região do Infravermelho	18
I.7 – Espectroscopia fotoacustica	21
I.8 – Análises Térmicas	25
I.8.1 – Análise termogravimétrica	26
I.8.2 - Calorimetria diferencial de varredura	26
I.9 – Medidas de angulo de contato	27
I.10 – Difratomia de Raio-X	29
I.11 - Espectroscopia UV-vis.	30
I.12 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C	32
I.13 – Planejamento fatorial e Metodologia de superficie de respostas	33
I.14 - Objetivos	37
II - METODOLOGIA	38
II.1 Materiais	38
II.2 Métodos	38
II.2.1 - Pré-Tratamento dos Filmes e Malhas de PET:	38
II.2.2 - Caracterização do PET modificado	40
II.2.3 – Tingimento dos Filmes e Malhas de PET	41
II.2.3.1 - Equipamentos:	41
II.2.3.2 - Planejamentos estatísticos	42
II.2.4 - Monitoramento da Incorporação de Corantes nos Filmes e Malhas de PET	43
II.2.5 – Obtenção dos dados de equilíbrio de fase	44
II.3 – Modelos matemáticos	45
II.3.1 - Equilíbrio de fase	45
II.3.2 – Coeficiente de difusão(D): Teste Cinético	49

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
III.1 – Medidas de Ângulo de Contato	52
III.2 – Análises Térmicas	52
III.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho	55
III.4 – Difratomia de Raio-X	64
III.5 – Ressonância Magnética Nuclear de carbono	67
III.6 – Tingimento em meio aquoso	70
III.6.1 – Tratamento com DMAAm seguido pela exposição à luz UV(DMAAm→luz UV)	70
III.6.2 - Tratamento com luz UV seguido pela imersão em DMAAm(luz UV→DMAAm)	83
III.6.3 – Análise Conjunta das duas Modalidades de Pré-tratamento: luz UV →DMAAm e DMAAm→luz UV.	91
III.6.4 – Obtenção dos coeficientes de difusão para os sistemas de tingimento.....	94
III.7 – Avaliação do perfil de profundidade dos corantes dispersos em filmes de PET tratados com DMAAm	96
III.7.1 - Avaliação do perfil de profundidade do corante azo em filmes de PET tratados com DMAAm: Tingimento em meio aquoso.	96
III.7.2 – Avaliação do perfil de profundidade dos corantes dispersos em filmes de PET tratados com DMAAm: Tingimento em CO ₂ supercrítico.	101
III.8 – Tingimento em Fluido Supercrítico.....	104
III.8.1 – Tingimento em CO ₂ supercrítico de Filmes e Malhas de PET modificadas com DMAAm.	104
III.8.2 – Tingimento, em CO ₂ Supercrítico, de Malhas Modificadas por meio do Tratamento luz UV→DMAAm.....	110
III.9 – Medidas de equilíbrio de fase do sistema CO ₂ -DMAAm	117
IV – CONCLUSÕES	126
IV .1 – Tingimento em meio aquoso	126
IV.2 – Tingimento em meio supercrítico.....	126
IV.3 – Pré tratamentos utilizados para modificação do PET.....	127
IV.4 – Perfil de profundidade.....	127
IV.5 – Equilíbrio de fase.....	128
V – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	129
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

Índice de figuras

Figura 1: Transesterificação do bis-hidroxi(tereftalato de etileno)(BHET)	1
Figura 2. Principal rota de obtenção do BHET:) Esterificação de PTA com EG.	1
Figura 3. Possíveis quebras de Ligação na estrutura do PET durante degradação mediante exposição a luz UV.	15
Figura 4. Formação de grupos carboxílicos terminais e vinílicos terminais(1) e formação de radicais no anel aromático com a liberação de monóxido de carbono(2) durante degradação do PET por exposição a luz UV.....	16
Figura 5. Formação de radical no anel aromático seguido pela dimerização ou hidroxilação do anel, durante degradação do PET por exposição a luz UV.	16
Figura 6. Conversão de grupos éster em ácidos carboxílicos, durante degradação do PET.....	17
Figura 7. Câmara fotoacústica	22
Figura 8. Mecanismos geradores do sinal fotoacústico: a) difusão térmica; b) expansão térmica; c) flexão elástica.....	22
Figura 9. Representação esquemática da medida de ângulo de contato [□]	27
Figura 10. Níveis de energia dos principais orbitais envolvidos em transições eletrônicas na região UV-Vis.	31
Figura 11. Espectro de ¹³ C CP/MAS de diferentes amostras de fios de PET: a) fio amorfo (velocidade de fiação de 500 m/min). b) fio 36% cristalino (velocidade de fiação de 5500 m/min). c) Deconvolução dos picos referentes aos carbonos etilênicos e carbonílicos da Figura 11b ^[71]	33
Figura 12. (A): Poli(tereftalato de etileno), (B): N,N-dimetil acrilamida (C): CI Disperse Red 60 (Vermelho dianix E-FB)(corante antraquinônico) e (D): CI Disperse Blue 79 (Azul Marinho Dianix ER-FS 200)(Corante azo).....	38
Figura 13. Curva de aquecimento da amostra na cabine de tratamento do PET com luz UV.....	39
Figura 14. Sistema de tingimento em meio aquoso, com temperatura controlada.....	41
Figura 15. Equipamento de tingimento em fluido supercrítico: A: cilindro de CO ₂ ; B: Compressor; D : Válvula de admissão; G: banho termostatizado; F: Cela de tingimento; H: Válvula de descarga; TM e TS: controladores de temperatura.	42
Figura 16. Curvas de DSC de malhas de PET tratadas com luz UV em diferentes tempos: V: não modificado; 30: exposto a luz UV por 30 min; 90: exposto a luz UV por 90 min; 120: exposto a luz UV por 120 min;180: exposto a luz UV por 180 min; 285: exposto a luz UV por 285 min. Os experimentos foram realizados com taxa de aquecimento de 10°C/min., fluxo de N ₂ de 20mL/min e massa de amostra de aproximadamente 6 mg.....	53
Figura 17. Curvas de TGA e temperatura de decomposição á nível de 10% das amostras de malhas de PET tratadas com luz UV em diferentes tempos: V: não modificado; 30: exposto a luz UV por 30 min; 90: exposto a luz UV por 90 min; 120: exposto a luz UV por 120 min;180: exposto a luz UV por 180 min; 285: exposto a luz UV por 285 min.....	54
Figura 18. Espectros de FTIR de filmes de PET: (A) PET não modificado, (B) PET exposto à luz UV por 30 min, e em seguida tratados em DMAAm por 15 minutos a 85 °C.	57
Figura 19. Espectros de FTIR-PAS de malhas de PET: (A)luz UV→DMAAm: PET exposto à luz UV por 60 min., e em seguida tratados em DMAAm por 15 minutos a 85 °C; (B) DMAAm→luz UV: PET tratado com DMAAm por	

15 min a 85° e em seguida submetidos à luz UV por 60 min; (C) luz UV: PET exposto à luz UV por 90 min, (D) PET não modificado.	58
Figura 20. Espectro FTIR-PAS de amostra de PET não modificada e ilustração do cálculo da banda a 973 cm ⁻¹	59
Figura 21. Área das bandas de IV em relação à banda de referência(793cm ⁻¹). FNM: Malha de PET não modificado; UV60: Malha de PET exposta a luz UV por 60 min; UV 90: Malha de PET exposta a luz UV por 90 min; UVDM: Malha de PET exposta a luz UV por 60 min e tratada com DMAAm por 15 min a 85 °C(luz UV→DMAAm); DMUV: malha de Pet tratada com DMAAm por 15 min a 85 ° e após Tratadas com luz UV por 60 min(DMAAm→luz UV).	61
Figura 22. Interação entre as variáveis tempo de tratamento com DMAAm(X ₁) e tempo de exposição a luz UV(X ₂), para a modalidade de pré-tratamento do PET DMAAm→luz UV.	64
Figura 23. Difratoograma de malhas de PET: A) Malha de PET não modificada e malhas de PET expostas a luz UV em tempos de 60, 90 e 120 min;B) Deconvolução para o difratograma da Figura 23 ^a correspondente a malha de PET não modificada....	65
Figura 24. Espectro de RMN de (C) de malha de PET não modificado.	67
Figura 25. Espectro de ¹³ C CP/MAS de PET não modificado e PET modificado por luz UV em cabine com aquecimento em tempos de 60 e 90 min.	68
Figura 26. Espectros de CP/MAS ¹³ C RMN de PET não modificado e PET modificado por luz UV por 90 min em cabine ventilada.	69
Figura 27. Curvas de nível obtidas por meio do modelo de 1 ^a ordem (equação 52) ajustado aos resultados da Tabela 14.	72
Figura 28. Curvas de nível para equação 53 ajustado aos resultados apresentados na Tabela 17(resposta Mc/Mf para corante antraquinônico).	76
Figura 29. Superfície de resposta para o modelo ajustado aos resultados da Tabela 20 para a coluna de respostas Y _i = Mc/Mf(corante antraquinônico).	81
Figura 30. Superfície de respostas para o modelo descrito pela equação 54 ajustado aos dados do planejamento em estrela da Tabela 20, considerando a resposta Mc/Mf(corante Azo).	83
Figura 31. Gráfico Normal dos efeitos da Tabela XVIII para o corante antraquinônico.	86
Figura 32. Superfície de resposta gerada pela equação 54 ajustado aos dados do planejamento em estrela apresentado na Tabela 25, considerando a resposta Mc/Mf(corante antraquinônico).	89
Figura 33. Superfície de respostas gerada pelo modelo de segunda ordem (equação 54) ajustado aos resultados do planejamento em estrela apresentados na Tabela 25(coluna Mc/Mf(corante azo)).	90
Figura 34. Relação Mc/Mf obtidas para o tingimento em meio aquoso de malhas de PET, para os diferentes tipos de tratamentos.	93
Figura 35. Concentração em função do tempo calculada por meio do modelo cinético, e pontos obtidos da Figura 29 no tempo de 90 min de tratamento de PET com luz UV.	94
Figura 36. Sinal fotoacústico versus a frequência de modulação (ω) da luz incidente. As amostras de PET foram colocadas na célula com a face tingida voltada para cima. A identificação das amostras 2T2F, 3ST,7ST,4TF,1T2F e 5T2F, pode ser feita por meio da Tabela 6.	97
Figura 37. Sinal fotoacústico versus a Frequência de modulação (ω) da luz incidente. As amostras de PET foram colocadas na célula com a face tingida	

voltada para baixo. A identificação das amostras 3TF e 5T2F, pode ser feita por meio da Tabela 6.	98
Figura 38. Sinal fotoacústico versus frequência de modulação para mesma amostra em diferentes pontos da amostra. A identificação das amostras 4T2F e 6TF, pode ser feita por meio da Tabela 6.	99
Figura 39. Sinal fotoacústico versus tempo de tingimento para as amostras ST, TF e T2F	101
Figura 40. Perfil de profundidade dos corantes azo e antraquinônico em filmes de PET modificados com DMAAm(15 minutos, 85 °C) e tingidos em CO ₂ supercrítico em 140 Kgf/cm ² e 85 °C.	102
Figura 41: Gráfico normal para os efeitos das variáveis do planejamento fatorial completo 2 ⁶ apresentado na Tabela 34.	107
Figura 42. Superfície de respostas para o modelo de primeira ordem representado pela equação 52 aplicado a resposta Mc/Mf(corante antraquinônico) da Tabela 36....	113
Figura 43. Superfície de respostas para o modelo de segunda ordem (equação 544) ajustado à resposta Mc/Mf(corante azo) da Tabela 36.	114
Figura 44. Imagem microscopia de força atômica dos filmes de PET: (A) PET não modificado: (B) PET modificado com N,N-dimetilacrilamida por 15 minutos a 85°C.	116
Figura 45. Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -DMAAm.....	120
Figura 46. Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -N,N-dimetilacrilamida e pontos de bolha para CO ₂ -N,N-dimetilacrilamida-corante azo e CO ₂ -N,N-dimetilacrilamida-corante antraquinônico.....	123

Índice de tabelas

Tabela 1. Bandas na região do infravermelho para filmes de PET.	20
Tabela 2. Grandezas consideradas no efeito fotoacústico.	23
Tabela 3. Efeitos a serem analisados em planejamentos fatoriais e interpretação destes efeitos.	35
Tabela 4. Variáveis e níveis utilizados no tingimento em CO ₂ supercrítico de filmes e malhas de PET modificados com DMAAm.	43
Tabela 5. Variáveis e níveis utilizados para o tingimento em CO ₂ supercrítico de malhas de PET modificadas na modalidade luz UV→DMAAm.	43
Tabela 6. Identificação das amostras tratadas com DMAAm e tingidas com corante azo em apenas 1 face. A temperatura e o tempo de tratamento foram 85°C e 15 min respectivamente.	44
Tabela 7. Medidas de ângulo de contato de filmes de PET não modificados, modificado com luz UV, modificados com DMAAm, modificados na modalidade DMAAm→luz UV, modificados na modalidade IUZ uv→DMAAm.	52
Tabela 8. Temperatura de fusão, entalpia de fusão e Temperatura de decomposição á nível 10% das malhas de PET tratadas com luz UV em diferentes tempos.	55
Tabela 9. FTIR-PAS: Razão entre a área da banda de IV das amostras de PET/área da banda a 793cm ⁻¹ (banda de referência).	60
Tabela 10. Planejamento fatorial 2 ² utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre o conteúdo trans de malhas de PET modificadas na modalidade DMAAm→luz UV.	63
Tabela 11. Efeito principal e de interação entre as variáveis do planejamento fatorial 2 ² descrito na Tabela 10.	63
Tabela 12. Largura média (B _{1/2}) para os planos cristalográficos considerados na Figura 23, para amostras de PET tratadas com luz UV em cabine com aquecimento e em cabine ventilada.	66
Tabela 13. Deslocamentos em ppm dos picos dos carbonos etilênicos e carbonílicos para amostras de PET não modificadas e amostras modificadas por luz UV.	70
Tabela 14. Resultados do planejamento fatorial completo 2 ² de malhas de PET tratadas com DMAAm, submetidas a tempos longos de exposição à luz UV e tingidas com corante antraquinônico	71
Tabela 15. Efeito principal e de interação entre as variáveis do planejamento fatorial 2 ² apresentado na Tabela 8.	71
Tabela 16. Variáveis e níveis do planejamento fatorial completo 2 ³ , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.	73
Tabela 17. Resultados do planejamento fatorial 2 ³ utilizado avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.	74
Tabela 18. Efeito principal e efeito de interação das variáveis tempo de tratamento com DMAAm, tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento, sobre a resposta Mc/Mf, do planejamento apresentado na Tabela 17.	75
Tabela 19. Variáveis e níveis do planejamento em estrela utilizado para calcular as melhores condições de modificação e tingimento das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV. (Tempo de tratamento com DMAAm=15min).	77

Tabela 20. Resultados do planejamento em estrela utilizado para calcular as melhores condições de modificação e tingimento das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.	78
Tabela 21. ANOVA para o modelo de segunda ordem(equação 54) ajustado aos dados do planejamento em estrela da Tabela 20, considerando a resposta $Y_i = Mc/Mf(\text{corante antraquinônico})$	80
Tabela 22. ANOVA para o modelo de segunda ordem(equação 54) ajustado aos dados do planejamento em estrela Tabela 20, considerando a resposta $Mc/Mf(\text{corante Azo})$	82
Tabela 23. Resultados do planejamento fatorial completo 2^3 utilizado avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm.	84
Tabela 24. Efeito principal e efeito de interação das variáveis tempo de tratamento com DMAAm, tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento sobre a resposta Mc/Mf , do planejamento apresentado na Tabela 23.	85
Tabela 25. Resultados do planejamento em estrela utilizado para calcular as melhores condições de modificação e tingimento das malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm.	87
Tabela 26. ANOVA para o modelo de segunda ordem(equação 54) ajustado aos dados do planejamento em estrela da Tabela 25, considerando a resposta $Mc/Mf(\text{corante antraquinônico})$	88
Tabela 27. ANOVA para o modelo de segunda ordem(equação 54) ajustado aos dados do planejamento em estrela descrito na Tabela 25, considerando a resposta $Mc/Mf(\text{corante Azo})$	90
Tabela 28. Pontos de máximo obtidos a partir das superfícies de respostas para cada modalidade de tratamento e para os dois tipos de corantes utilizados.	91
Tabela 29. Comparação entre o ponto de máximo experimental e o ponto de máximo teórico.	91
Tabela 30. Mc/Mf obtidos para o tingimento de malhas de PET em todas as modalidades de tratamento com os mesmos parâmetros de tratamento e tingimento. Corante azo.	92
Tabela 31. Mc/Mf obtidos para o tingimento de malhas de PET em todas as modalidades de tratamento com os mesmos parâmetros de tratamento e tingimento. Corante Antraquinônico.	93
Tabela 32. Coeficiente de difusão para os dois tipos de corantes no tingimento de malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV e por luz UV→DMAAm.	95
Tabela 33. Perfil de profundidade do corante azo nas amostras de filmes de PET tingidas em apenas uma face.	100
Tabela 34. Resultados do planejamento fatorial completo 2^6 utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação do corante azo e do corante antraquinônico em filmes e malhas de PET modificadas com DMAAm e não modificadas.	105
Tabela 35. Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis A, B, C, D, e F do planejamento fatorial completo 2^6 , cujos resultados estão apresentados na Tabela 34.	108
Tabela 36. Resultados do planejamento estrela utilizado para calcular as melhores condições de tingimento em CO_2 supercrítico das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.	111

Tabela 37. Parâmetros ξ_i em termos de variáveis codificadas para os modelos descritos nas equações 52(corante antraquinônico) e 54(corante azo) ajustados as colunas de respostas da Tabela 36.	112
Tabela 38. ANOVA para o modelo de superfície de respostas de primeira ordem (equação 52) aplicado a resposta Mc/Mf(corante antraquinônico) da Tabela 36.....	112
Tabela 39. ANOVA para o modelo de superfície de respostas descrito na equação 54 ajustado à resposta Mc/Mf(corante Azo) da Tabela 36.....	114
Tabela 40. Pressão no ponto de bolha/orvalho para o sistema CO ₂ -DMAAm em temperaturas e composições especificadas.....	118
Tabela 41. Parâmetros críticos, fator acêntrico, T_m e M_w para a DMAAm, corantes e CO ₂	119
Tabela 42. Valores dos parâmetros ajustados.....	120
Tabela 43. Pressão no ponto de bolha para o sistema CO ₂ -DMAAm-Corante disperso em temperatura e composições especificadas.	122

Equações

Equação 1	$\rightarrow J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$	5
Equação 2	$\rightarrow D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$	5
Equação 3	$\rightarrow N = K \Delta C$	6
Equação 4	$\rightarrow D = -D_0 e^{\left(\frac{E_d}{RT}\right)}$	6
Equação 5	$\rightarrow \frac{[C_f]_t}{[C_f]_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{\pi x^2}\right)^{\frac{1}{2}}$	8
Equação 6	$\rightarrow v \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1 / \lambda \text{ (cm)}$	18
Equação 7	$\rightarrow \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_g(z, t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} \theta_g(z, t) = 0 \text{ -----} \rightarrow (l_g + l_s / 2) < z < l_s / 2$	23
Equação 8	$\rightarrow \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_b(z, t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} \theta_b(z, t) = 0 \text{ -----} \rightarrow -l_s / 2 < z < (-l_s / 2 + l_b)$	24
Equação 9	$\rightarrow \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_s(z, t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \theta_s(z, t) = 0 \text{ -----} \rightarrow l_s / 2 < z < (-l_s / 2)$	24
Equação 10	$\rightarrow \alpha_i = k_i(\rho C_p)_i$	24
Equação 11	$\rightarrow \theta_i = \theta_j$	24
Equação 12	$\rightarrow k_i \frac{\partial}{\partial z} \theta_i = k_j \frac{\partial}{\partial z} \theta_j$	24
Equação 13	$\rightarrow \mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$	25
Equação 14	$\rightarrow \Delta G^s = \Delta A(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + \Delta A \gamma_{lv} \cos(\theta - \Delta\theta)$	27
Equação 15	$\rightarrow \lim (\Delta G^s / \Delta A) = 0$	28
Equação 16	$\rightarrow \gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos\theta = 0$	28
Equação 17	$\rightarrow W_{slv} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$	28
Equação 18	$\rightarrow W_{slv} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta)$	28
Equação 19	$\rightarrow \tan(\theta/2) = h/r$	29
Equação 20	$\rightarrow L = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos\theta}$	30
Equação 21	$\rightarrow A = \log(I_0/I) = \epsilon c l$ (para um dado comprimento de onda)	32
Equação 22	$\rightarrow \eta = f(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_k)$	36
Equação 23	$\rightarrow y = f(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_k) - \epsilon$	36
Equação 24	$\rightarrow Y = \xi_0 + \sum_i \xi_i x_i + \sum_i \xi_{ii} x_i^2 + \sum_{i,j} \xi_{ij} x_i x_j + \epsilon; i, j = 1, 2, 3, \dots, K$ \square	36
Equação 25	$\rightarrow T^v = T^l$	46
Equação 26	$\rightarrow P^v = P^l$	46
Equação 27	$\rightarrow (dG^t)_{T,P} = 0$	46
Equação 28	$\rightarrow \hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$	46
Equação 29	$\rightarrow N^l x_i + N^v y_i - z_i = 0; i = 1, 2, \dots, nc$	46
Equação 30	$\rightarrow y_i \hat{\phi}_i^v - x_i \hat{\phi}_i^l = 0; i = 1, 2, \dots, nc$	46

Equação 31	$\rightarrow \sum_{i=1}^{nc} x_i - \sum_{i=1}^{nc} y_i = 0$	46
Equação 32	$\rightarrow N^l + N^v - 1 = 0$	46
Equação 33	$\rightarrow \sum_{i=1}^{nc} x_i = 1; \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1$	47
Equação 34	$\rightarrow \ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \Big _{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln \left(\frac{Pv}{RT} \right)$	47
Equação 35	$\rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$	47
Equação 36	$\rightarrow a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij}$	47
Equação 37	$\rightarrow b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij}$	48
Equação 38	$\rightarrow a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij})$	48
Equação 39	$\rightarrow b_{ij} = b_{ji} = \left[\frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \right] (1 - l_{ij})$	48
Equação 40	$\rightarrow a_{ii} = a(T_c) \alpha(T)$	48
Equação 41	$\rightarrow b_{ii} = 0,07780R \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}}$	48
Equação 42	$\rightarrow a(T_c) = \frac{0,45724R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}}$	48
Equação 43	$\rightarrow \alpha(T) = \left[1 + f(\omega) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2$	48
Equação 44	$\rightarrow f(\omega_i) = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2$	49
Equação 45	$\rightarrow FO = \sum_{k=1}^{NCD} \sum_{i=1}^{NPE} (P_{ik}^{CALC} - P_{ik}^{EXP})^2$	49
Equação 46	$\rightarrow \frac{\partial q}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 q}{\partial z^2}$	50
Equação 47	$\rightarrow q = 0$	50
Equação 48	$\rightarrow q = q_e$	50
Equação 49	$\rightarrow q = q_e$	50
Equação 50	$\rightarrow q^{Mod} = \sum_{i=1}^{ne} \frac{q_i + q_{i+1}}{2} \frac{\Delta z}{L}$	51
Equação 51	$\rightarrow F_{obj} = \sum_{j=1}^n (q_j^{Exp} - q_j^{Mod})^2$	51
Equação 52	$\rightarrow Y = \xi_0 + \xi_1 x_1 + \xi_2 x_2 + \xi_3 x_1 x_2$	72
Equação 53	$\rightarrow Y = \xi_0 + \xi_1 x_1 + \xi_2 x_2 + \xi_3 x_3 + \xi_4 x_2 x_3$	76

Equação 54 $\rightarrow Y = \zeta_0 + \zeta_1 x_1 + \zeta_2 x_2 + \zeta_3 x_1^2 + \zeta_4 x_2^2 + \zeta_5 x_1 x_2 \dots\dots\dots 78$

Abreviaturas

PET	→Poli(tereftalato de etileno).
BHET	→Bishidroxi(tereftalato de etileno).
DMT	→Dimetil tereftalato.
PTA	→Ácido tereftálico.
EG	→Etileno glicol.
T_g	→Temperatura de transição vítrea.
EDP	→Poliéster facilmente tingível.
PTT	→Poli(tereftalato de trimetileno).
CI	→Colour Index.
UV	→Ultra violeta.
IV	→Infravermelho.
FTIR	→Infra vermelho com transformada de Fourier.
ATR	→Reflectância total atenuância.
XPS	→Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X.
AFM	→Microscopia de força atômica.
MEV	→Microscopia eletrônica de varredura.
PAS	→Espectroscopia fotoacústica.
UV-vis	→Ultra violeta e visível.
RSM	→Metodologia de superfície de respostas
DMAAm	→N,N - dimetilacrilamida
TA	→Análise Térmica
DSC	→Calorimetria diferencial de varredura
TGA	→Análise termogravimétrica.
RMN	→Ressonância magnética nuclear.
CP/MAS	→Polarização cruzada/Rotação no ângulo mágico.
DMAAm → luz UV	→Sorção de DMAAm seguido de exposição à luz UV.
luz UV → DMAAm	→Exposição à luz UV seguida de sorção de DMAAm.
TF	→Filmes de PET tratados com DMAAm em uma face.
T2F	→Filmes de PET tratados com DMAAm nas duas faces.
ST	→Filmes de PET não tratados com DMAAm.
T	→Temperatura.
P	→Pressão.

ELV	→Equilíbrio Líquido-vapor.
G^t	→Energia livre de Gibbs total.
EDE	→Equação de estado cúbica
EDE-PR	→Equação de estado cúbica de Peng Robinson.
D	→Coeficiente de difusão.
FNM	→Malha de PET não modificada.
UV60	→Malha de PET exposta a luz UV por 60 min.
UV90	→Malha de PET exposta a luz UV por 90 min
UV120	→Malha de PET exposta a luz UV por 120 min
UVDM	→luz UV → DMAAm.
DMUV	→DMAAm → luz UV.
B_{1/2}	→Largura média do pico.
Mc/Mf	→Massa de corante/Massa de fibra.
ANOVA	→Análise de variância
R²	→SQ _R /SQ _T
SQ_R	→Soma quadrática residual.
SQ_T	→Soma quadrática total.
F_c	→Frequência característica.
CLSM	→Microscopia confocal

Palavras-Chave

Poli(tereftalato de etileno), N,N-dimetil acrilamida, luz UV, Tingimento, Corantes Dispersos, CO₂ Supercrítico, Diagramas de fase, Planejamento Fatorial, Metodologia de Superfície de Respostas(RSM).

RESUMO

Filmes e malhas de poli(tereftalato de etileno), PET, podem ser modificados com luz UV e/ou N,N-dimetilacrilamida (DMAAm) para obter uma melhor incorporação dos corantes dispersos azo e antraquinônico em tingimento em meio aquoso ou em CO₂ supercrítico. Medidas de ângulo de contato demonstram que o tratamento com luz UV e/ou DMAAm diminui a tensão de molhamento do PET, facilitando a sorção do corante. O tratamento do PET em cabine de luz UV, associado a um simultâneo tratamento térmico, provoca quebra de cadeias e rearranjo das estruturas, com aumento no calor de fusão de 44J/g (PET não modificado) para 53J/g (PET modificado com luz UV por 120 minutos). A análise dos dados de TGA e DSC permite concluir que a estabilidade térmica do PET não diminui até 120 min de exposição à luz UV. O monitoramento de bandas presentes no espectro de FT-IR de PET modificado, que são associadas à conformação trans das moléculas de PET, demonstrou que o tratamento com luz UV associado ao tratamento térmico simultâneo provoca rearranjo das estruturas, aumentando o conteúdo trans no PET. A análise de CP/MAS ¹³C RMN e da difratometria de Raios-X mostrou que o tratamento com luz UV, em cabine sem ventilação, provoca variações na estrutura interna do PET; o que não ocorre se o tratamento com luz UV for realizado em cabine ventilada (sem aquecimento da amostra). Por meio de planejamento fatorial e metodologia de superfície de respostas foi possível avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação de corantes dispersos em malhas de PET modificadas. As melhores condições de modificação e de tingimento das malhas de PET foram calculadas usando o mesmo procedimento. No tingimento em meio aquoso, a variável tempo de tingimento apresenta maior efeito principal em relação à variável tempo de exposição à luz UV, sendo que ambas favorecem a incorporação do corante no PET e possuem efeito de interação sinérgico. A variável tempo de tratamento com DMAAm tem pouco efeito sobre a incorporação de corantes dispersos em malhas de PET modificadas por luz UV → DMAAm e DMAAm → luz UV. As melhores condições de tingimento em meio aquoso foram obtidas com corante antraquinônico no tingimento de malhas de PET modificadas com luz UV → DMAAm; o valor de incorporação de corante antraquinônico neste caso foi de 6,3 mg/g com tempo de exposição à luz UV de 77 minutos; tempo e temperatura de tingimento de 164 min e 85°C, respectivamente; e tempo e temperatura de tratamento com DMAAm de 15 min e 85°C, respectivamente. Foram calculados os coeficientes de difusão para os corantes azo e antraquinônico no tingimento em meio aquoso de malhas de PET modificadas por luz UV → DMAAm e DMAAm → luz UV. Estes coeficientes e os

resultados de incorporação de corantes foram analisados e demonstraram que os dois corantes podem ser usados no tingimento industrial em meio aquoso. No processo de tingimento em CO₂ supercrítico de malhas de PET modificadas na modalidade luz UV → DMAAm, as melhores condições de tingimento foram obtidas com o corante antraquinônico. Foi obtido um valor de incorporação de corante em PET de 22,9 mg/g, com pressão de 228 bar; temperatura e tempo de tingimento de 85 °C e 150 min, respectivamente; tempo de exposição à luz UV de 60 min; e tempo e temperatura de tratamento com DMAAm de 15 min e 85°C, respectivamente. O corante antraquinônico utilizado apresentou uma melhor incorporação que o corante azo no tingimento em meio supercrítico de filmes e malhas modificadas e não modificadas. Este fato é atribuído à maior solubilidade do corante antraquinônico em CO₂ supercrítico e ao menor tamanho molecular, quando comparado ao corante azo. A espectroscopia fotoacústica é uma técnica adequada para o monitoramento do perfil de profundidade dos corantes em filmes de PET modificados com DMAAm e tingidos em meio aquoso ou em CO₂ supercrítico. A quantidade de corante incorporada no filme aumenta com o tempo de tingimento, porém a profundidade de penetração permanece em torno de 60 μm. O tratamento com DMAAm intensifica a quantidade de corante incorporado no PET, mas não modifica o perfil de profundidade. Foram obtidos diagramas de equilíbrio de fase para o sistema binário CO₂-DMAAm, utilizando a equação cúbica de Peng-Robinson e a regra de misturas quadráticas de Van der Waals a dois parâmetros independentes. A análise dos resultados de tingimento com a análise dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema CO₂-DMAAm foi de fundamental importância para se definir a melhor região de tingimento em CO₂ supercrítico de filmes e malhas de PET modificadas com DMAAm e malhas de PET modificadas com luz UV → DMAAm.

ABSTRACT

Films and knitted fabrics made from poly(ethylene terephthalate), PET, may be modified with N,N - dimethylacrylamide (DMAAm) and/or UV light in order to obtain a better incorporation of azo and anthraquinone disperse dyes in aqueous medium dyeing or in supercritical CO₂ dyeing. Contact angles measurements demonstrate that the UV light and/or DMAAm treatment reduces the wetting tension of PET, therefore enabling the dye sorption into the modified PET. The treatment of PET in an UV light cabin associated with a simultaneous thermal treatment leads to chain breakage and to the re-arrangement of its structures, increasing the fusion heat from 44J/g (non-modified PET) to 53 J/g (PET modified with UV light for 120 min). The analysis of TGA and DSC data enables the conclusion that the thermal stability of PET does not reduce until 120 min of exposure to the UV light. By monitoring the bands present at the FT-IR spectrum of PET, associated to the trans conformation of the PET molecules, it was possible to demonstrate that the UV light treatment associated to the thermal treatment leads to the re-arrangement of the structures, increasing the amount of trans in PET. The CP/MAS ¹³C RMN spectroscopy and X-ray diffraction analysis has shown that the UV light treatment in a cabin without ventilation leads to variations in the internal structure of PET, which do not occur if the UV light treatment is done in a ventilated cabin (without the heating of the sample). Through factorial design and response surface methodology it has been possible to evaluate the influence of the variables on the incorporation of disperse dyes in modified PET knitted fabrics and calculate the best modification and dyeing conditions. At the dyeing in aqueous medium, the time of dyeing variable presents a stronger main effect in relation to the exposure time to UV light variable; both of them favor the incorporation of dye into PET and present a synergic interaction effect. The time of treatment with the DMAAm variable has a small effect on the incorporation of disperse dyes in UV light → DMAAm and DMAAm → UV light modified PET knitted fabrics. The best dyeing conditions in aqueous medium have been obtained with anthraquinone dye in the dyeing of UV light → DMAAm-modified PET knitted fabrics; the incorporation value of the anthraquinone dye was of 6.3mg/g with 77 min of time of exposure to the UV light; dyeing time and temperature of 164 min and 85°C, respectively; and time and temperature of treatment with DMAAm of 15 min and 85°C, respectively. The diffusion coefficients have been calculated for the azo and anthraquinone dyes in the aqueous-medium dyeing of UV light → DMAAm and DMAAm → UV light modified PET knitted fabrics. The coefficients and the results of the dye incorporation were analyzed and have shown that both dyes can be used in aqueous medium industrial dyeing. In the supercritical CO₂ dyeing process of UV light → DMAAm-modified PET knitted fabrics, the best dyeing conditions have been obtained with the anthraquinone dye. The incorporation value obtained in PET was of 22.9 mg/g, with pressure of 229 bar; dyeing temperature and time of 85°C and 150 min, respectively; time of exposure to the UV light of 60 min; and time and temperature of DMAAm treatment of 15 min and 85°C, respectively. The anthraquinone dye presented a better incorporation than the azo dye in dyeing of modified and non-modified films and knitted fabrics in supercritical conditions. This is due to the higher solubility of

the anthraquinone dye in supercritical CO₂ and smaller molecular size, when compared to azo dye. The photoacoustic spectroscopy is an adequate technique in order to monitor the depth profile in DMAAm modified PET films and in films that were dyed in aqueous-medium or in supercritical CO₂. The amount of dye absorbed by the film increases according to the time of dyeing, however, the penetration depth remains close to 60 μm. The DMAAm treatment intensifies the amount of dye absorbed by PET, but does not modify the depth profile. Phase equilibrium diagrams were obtained for the CO₂-DMAAm binary system by using the Peng Robinsin cubic state equation and the Van der Waals rule of quadratic mixture for two independent parameters. The dyeing results analysis and the liquid-steam equilibrium diagrams for the CO₂-DMAAm system has been extremely important in order to choose the best dyeing conditions of DMAAm-modified PET films and knitted fabrics and the UV light → DMAAm-modified PET knitted fabrics in supercritical CO₂.

I - INTRODUÇÃO

I.1 – Poli(tereftalato de etileno)

O Poli(tereftalato de etileno)(PET) é um polímero produzido industrialmente pela transesterificação do bis-hidroxi(tereftalato de etileno)(BHET)^[1]. Em cada passo dessa transesterificação, ocorre a formação de um elo da cadeia e uma molécula de etileno glicol(Figura 1). O monômero BHET pode ser obtido por três diferentes rotas: i) Reação de dimetil tereftalato(DMT) com etileno glicol(EG), ii) esterificação de ácido tereftálico(PTA) (Figura 2) com EG e iii) reação de óxido de etileno com PTA. A rota ii) foi largamente difundida após 1965 com o surgimento no mercado de PTA relativamente barato e com alto grau de pureza, sendo predominante em relação às outras.

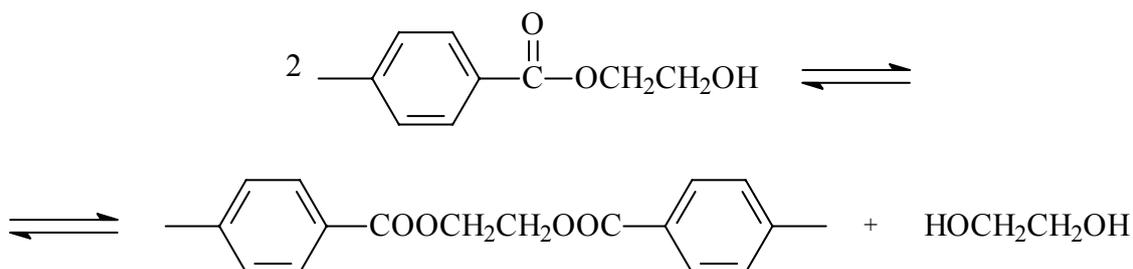


Figura 1: Transesterificação do bis-hidroxi(tereftalato de etileno)(BHET)

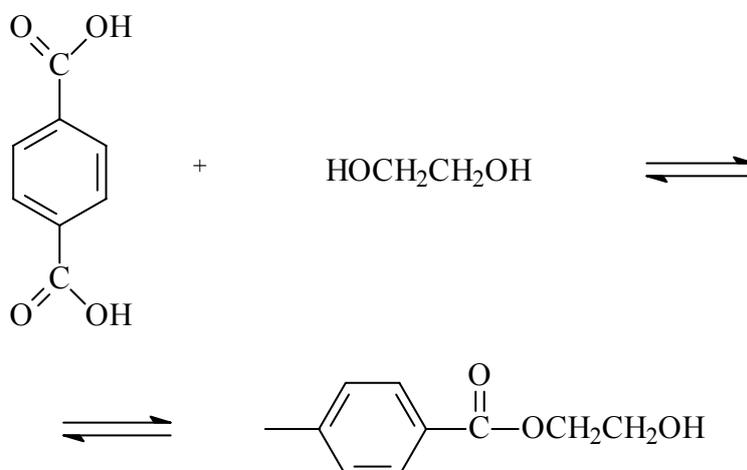


Figura 2. Principal rota de obtenção do BHET:) Esterificação de PTA com EG.

A temperatura de transição vítrea (T_g) do PET é em torno de 75°C. A degradação térmica ocorre a partir de 400°C e a fotodegradação a luz ordinária se deve à absorção de radiação de comprimento de onda de aproximadamente 310 nm. O PET forma soluções estáveis em baixa temperatura com fenóis e com ácidos orgânicos fortes como m-cresol, o-clorofenol e ácido dicloroacético. Outros solventes que podem ser usados para obtenção de soluções são o hexafluorisopropanol e 1,1,3-tricloro-1,3,3-trifluoroacetona hidratado. Amostras de PET com baixo conteúdo cristalino formam solução em temperatura ambiente, porém, amostras com alto conteúdo cristalino necessitam de aquecimento.

O polímero fundido é altamente viscoso e pode ser extrudado e resfriado para obtenção de filmes e fibras. Ordinariamente, polímeros que possuem alta viscosidade no estado líquido também possuem cadeias longas, redes, ou estrutura molecular complexa. Se você resfriá-los rapidamente não permitirá que sua conformação cristalina se desenvolva, de forma que o arranjo aleatório do estado líquido persistirá no estado sólido, e resultará um polímero com baixo grau de cristalinidade (ou alto conteúdo amorfo)^[2]. Por esta razão, as propriedades dos filmes e fibras obtidos industrialmente dependem muito da ordenação estrutural conferida ao material durante o processo de produção. Além disso, processos específicos visando à orientação e cristalização do PET podem ser efetuados visando à modificação das fibras e dos filmes. Por esta razão, os diferentes tratamentos ou modificações do material, associado à versatilidade no que se refere à orientação e cristalização, conferem ao PET larga faixa de propriedades óticas, mecânicas e elétricas. Por estas razões, o PET apresenta uma larga faixa de aplicações e a sua produção mundial atingiu a casa dos 22 milhões de toneladas/ano em 2003^[1], com a perspectiva de crescimento de 12,9% ao ano. Com essa perspectiva de crescimento, a produção do PET poderá atingir ao final de 2005 o valor de 28 milhões de toneladas/ano.

I.1.1 – Fibras e fios de PET

Polímeros na forma de fibras são materiais capazes de serem estirados em longos filamentos com uma relação comprimento:diâmetro de pelo menos

100:1^[3]. Usualmente, faz-se uma distinção entre filamento e fibra. Fibras possuem comprimento entre 30 e 180 mm, enquanto filamentos tem comprimento “infinito”^[4]. Fibras e filamentos contínuos de polímeros termoplásticos são amplamente utilizados na indústria têxtil. Para este uso, as fibras devem ter um limite de resistência à tração elevado, um alto módulo de elasticidade e resistência à abrasão^[3]. Essas propriedades em geral exigem do polímero uma alta massa molar e uma conformação adequada das cadeias poliméricas. O PET possui uma T_g relativamente alta e baixa taxa de cristalização^[5] e, neste sentido, sua morfologia final é facilmente controlada. Conseqüentemente, as fibras de PET são amplamente utilizadas para a obtenção de fios têxteis e representam a maior percentagem dentre as fibras sintéticas no mercado^[6].

O controle da taxa de resfriamento e velocidade de fiação permitem obter fios com diferentes graus de orientação e densidade. Via de regra, fios de PET obtidos com baixa velocidade de fiação (abaixo de 4800 m/min) apresentam um alto conteúdo amorfo, acima desta velocidade passa-se a obter materiais com maior teor cristalino.

Os fios têxteis em geral possuem diâmetro irregular. Com a finalidade de classificar os fios para comercialização, especificação de uso e registro científico criou-se uma forma indireta de expressar o diâmetro dos fios conhecida como “titulação de fios”. Fios de PET são comumente classificados pelo sistema “tex” de titulação, havendo também os múltiplos e submúltiplos deste sistema o quilotex(Ktex), o decitex(dtex) e o militex(mtex). Neste sistema, o título tex é igual ao peso em gramas de 1000 m do fio. Os fios têxteis são em geral classificados como fios retorcidos ou singelos^[7]. O fio retorcido é formado por mais de um fio ou “cabo”, como se costuma designar cada um dos fios de um fio retorcido. O fio singelo é formado por um único cabo. Quando se trabalha com fios singelos constituídos de diversos filamentos se expressa o título da seguinte forma: título do fio/número de filamentos. Ex: Um fio 150/30 dtex, é um fio constituído por um único cabo de 150 dtex, onde o cabo possui 30 filamentos.

I.2 – Tecnologia de tingimento

I.2.1 – Tingimento de artigos têxteis

A tecnologia de incorporação de pigmentos é baseada na ancoragem mecânica das partículas de pigmento sobre a fibra, enquanto a tecnologia do tingimento com corantes é baseada em processos de equilíbrio físico-químico, nominalmente difusão e sorção de moléculas de corantes ou íons. Esses processos podem ser seguidos ou não por reações químicas no substrato.

O tingimento de artigos têxteis, assim como a pintura com pigmentos surgiram há milhares de anos como uma arte. Hoje em dia, no entanto, modernas tecnologias de tingimento servem de suporte ao ramo do "Enobrecimento de Artigos Têxteis". Por essa razão, os corantes e os métodos de aplicação devem ser escolhidos de acordo com o substrato, a fim de obtermos as requeridas propriedades de solidez^a, com baixo custo, e entre outros fatores, as propriedades estéticas.

As interações moleculares que influenciam diretamente o processo de sorção e fixação do corante são: i) forças eletrostáticas do tipo atração de Coulomb ou interação dipolo-dipolo; ii) ligação de hidrogênio; iii) Forças de van der Waals e iv) interações hidrofóbicas^[8]. O primeiro caso é típico do tingimento de lã, seda, poliamida e poliácridonitrila que possuem grupamentos polares e, por isso, são tingidas com corantes catiônicos ou aniônicos. Esses tingimentos em geral são mais rápidos em relação ao tingimento do PET, pois utilizam forças de longo alcance. A possibilidade de formação de ligação de hidrogênio, sempre acelera o tingimento e acontece em casos específicos geralmente relacionados aos mesmos tipos de fibras citadas acima. Forças de van der Waals, apesar de serem forças de curto alcance, são desejáveis e ocorrem sempre que as estruturas do corante e da fibra favorecem. Tingimentos baseados unicamente em forças de van der Waals são eficientes quando favorecidos por fenômenos de capilaridade. Interações hidrofóbicas ocorrem em meio aquoso, entre fibras de baixa polaridade e corantes pouco polares.

^a O termo solidez se refere à capacidade dos artigos tingidos de não perderem a coloração com o tempo de uso. Entre outros fatores, a perda de coloração pode ocorrer por meio da desorção do corante durante lavagem com água, degradação do corante por ação do calor, radiação solar, ação de ácidos ou álcalis.

Por razões entrópicas, pouco explicadas, ocorre nesse meio uma tendência de associação polímero-corante, bem como a formação de agregados de corante.

I.2.2 – Fenômeno de Difusão em Polímeros.

A difusão é um processo provocado pelo movimento aleatório de um ou mais tipos de moléculas em um meio. Em gases a velocidade avança em taxas de aproximadamente 10 cm/min, em líquidos aproximadamente 0,05 cm/min e em sólidos apenas 1×10^{-5} cm/min^[9]. A abordagem de problemas de difusão envolve a escolha de um modelo matemático baseado em uma hipótese fundamental ou lei. Duas escolhas são possíveis: i) a primeira baseia-se na lei de Fick para difusão; ii) a segunda, que não tem um nome formal, envolve um coeficiente e uma taxa constante de transferência de massa. No primeiro caso consideramos que a difusão (o número de partículas que atravessa uma seção transversal em uma unidade de tempo) é proporcional ao gradiente de concentração medido normal a esta seção:

$$\text{Equação 1} \rightarrow J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Onde J tem dimensões de massa/área·tempo, C é a concentração do penetrante, x é a distância medida perpendicular à seção e D é o coeficiente de difusão com dimensões de área/tempo. A equação (1) é conhecida como Lei de Fick para a difusão, possui uma analogia com a lei de Ohm's para corrente elétrica e define uma grandeza fundamental(D). A Lei de Fick tal como apresentada é válida para processos em estado estacionário. No entanto, existe a segunda Lei de Fick que também define D e leva em conta que a concentração (C) pode variar com o tempo.

$$\text{Equação 2} \rightarrow D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

Na segunda abordagem para estudo de problemas de difusão consideramos a simples idéia que a difusão é proporcional a uma diferença de concentração, geralmente entre a interface e o interior da solução.

Equação 3 → $N = K\Delta C$

Neste caso N é o fluxo na interface, ΔC é uma diferença de concentração e K é uma constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de transferência de massa.

O movimento de moléculas em uma matriz polimérica não apresenta direção preferencial. Entretanto, a presença de um gradiente de concentração faz com que exista maior transferência de moléculas das regiões de alta concentração para as de baixa concentração como demonstrado pelas duas leis que podem governar os mecanismos de difusão ou transferência de massa.

Em polímeros vítreos a difusão de pequenas moléculas ocorrem por dois mecanismos: i) dissolução, na qual as moléculas do penetrante movem-se em virtude da separação entre as cadeias poliméricas e ii) preenchimento de vazios, no qual as moléculas do penetrante ocupam os espaços vazios e são imobilizadas nas microcavidades presentes na estrutura^[10].

É preciso ainda considerar a natureza dinâmica da estrutura dos polímeros. Enquanto as moléculas menores dos penetrantes vibram em frequências elevadas, as cadeias poliméricas movem-se e abrem espaços de dimensões maiores que o diâmetro molecular do penetrante. Quando isso ocorre temos um salto difusional.

A dependência do coeficiente de difusão D com a temperatura é dada pela relação de Arrhenius

Equação 4 → $D = -D_0 e^{\left(\frac{E_d}{RT}\right)}$

Onde D_0 é o fator pré-exponencial e E_d é a energia de ativação para a difusão.

Acima da T_g , as microcavidades não mais existem e os segmentos das cadeias poliméricas apresentam mobilidade suficiente para alcançar um estado de energia livre no equilíbrio, a partir deste ponto a difusão ocorrerá em virtude da possibilidade de maior separação das cadeias e rotação dos segmentos da cadeias poliméricas.

1.2.3 - Cinética de tingimento de fibras têxteis

O comportamento cinético de um corante, ao longo de um processo de tingimento, pode ser graficamente representado por curvas da taxa de transferência do corante do banho de tingimento para o substrato. Essa transferência consiste de pelo menos 4 estágios^[8].

- i) Difusão convectiva dos corantes do banho para a superfície da fibra.
- ii) Difusão molecular através da camada limite hidrodinâmica.
- iii) Adsorção na superfície externa da fibra.
- iv) Difusão molecular dentro da fibra.

No caso do tingimento com corantes dispersos temos uma etapa que precede a etapa i). Esta etapa é a dissolução das partículas do corante disperso. Nesses casos a distribuição do tamanho de partículas pode influenciar a cinética de tingimento. Em tingimento com corantes reativo, corantes azóicos, corantes metalizáveis, corantes a cuba ou corantes sulfurosos, uma reação química ocorre após o estágio iv).

Em alguns casos a camada limite hidrodinâmica pode influenciar a cinética global de tingimento. No entanto, geralmente as etapas i), iii) e iv) são as mais importantes. Além disso, se a agitação for intensa a etapa i) será bem mais rápida que a etapa iv). A etapa iv) é mais rápida que a etapa precedente iii), no entanto não pode ser medida diretamente^[8].

A teoria da difusão é complexa. No entanto foi satisfatoriamente descrita há mais de 130 anos pelo fisiologista A. Fick por meio das equações (1) e (2). A primeira lei de Fick é aplicável apenas em casos nos quais o gradiente de concentração $\partial C/\partial x$ é independente do tempo. No tingimento de filmes e fibras as condições de estado estacionário não podem ser consideradas ao longo de

todo o processo. Durante o tingimento o sistema está em estado não-estacionário, uma vez que o gradiente de concentração no substrato decresce. Neste caso a segunda lei de Fick precisa ser aplicada. A segunda lei de Fick (equação 2) é uma expressão da conservação de massa. O lado esquerdo da equação corresponde à diferença entre o número de partículas que difundem para dentro e para fora da seção transversal na entrada e saída de um elemento de volume por unidade de tempo. O lado direito corresponde ao acúmulo de partículas naquele elemento de volume para o mesmo período de tempo. As leis de Fick podem ser formuladas para difusão bi e tri dimensional. No entanto, a integração destas equações é bastante trabalhosa.

Estudos experimentais de difusão de corantes em substratos são direcionados para a determinação do coeficiente de difusão, com o objetivo de correlacionar D com a estrutura do corante, com a estrutura da fibra e com as variáveis do tingimento (Ex: temperatura, uso de auxiliares, etc.). A relação de Stokes-Einstein^[8] estabelece que D é inversamente proporcional ao raio de uma partícula esférica difundindo-se. Portanto D é inversamente proporcional a raiz cúbica do peso molecular. Para o cálculo de D em fibras, a matemática se torna relativamente simples. Por exemplo, se o tingimento é realizado em um banho de tingimento infinito (proporção muito alta entre volume de líquido e massa de substrato), pode-se considerar a concentração na solução independente do tempo. Pode-se considerar também que o material têxtil é formado por cilindros infinitamente longos de raio r. Sob essas condições, a forma da solução mais geral da segunda lei de Fick (equação 5) pode ser usada.

Equação 5 →
$$\frac{[C_f]_t}{[C_f]_\infty} = 4\left(\frac{Dt}{\pi r^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

A equação (5) apresenta bom ajuste para curtos tempos de tingimento, ou seja, quando a concentração na fibra $[C_f]_t$ é menos que um terço da concentração de equilíbrio $[C_f]_\infty$ ^[8]. Um gráfico de $[C_f]_t/[C_f]_\infty$ versus $t^{1/2}$, deve apresentar uma linha reta para a primeira parte do processo de tingimento. O

coeficiente de difusão pode ser estimado da inclinação desta curva, considerando que a fibra tem um diâmetro circular e um raio constante r .

O coeficiente de difusão também pode ser calculado a partir do perfil de concentração do corante ao longo do substrato, Freqüentemente usa-se o método de enrolar um filme do substrato em torno de um bastão^[11]. Após um determinado período de tempo a concentração em cada camada do filme é medida.

Os coeficientes de difusão, muito frequentemente, são dependentes da concentração. Os coeficientes de difusão podem variar até 12 ordens de magnitude ($10^{-12} - 1 \text{ cm}^2/\text{s}$) em diferentes meios (gases, sólidos e líquidos). Nos processos industriais para tingimento de substratos sólidos, os coeficientes de difusão geralmente variam de um fator de 10^5 . A larga faixa de magnitude das medidas do coeficiente de difusão em sistemas de tingimento de fibras deve-se à alta complexidade do substrato. Todas as fibras têxteis tem estrutura física heterogênea consistindo de domínios cristalinos, amorfos, imperfeições cristalinas, vazios (buracos), fendas e poros. Essa estrutura complexa deve ser vista na forma dinâmica, mais do que na forma estática. Por exemplo, a sorção de corantes diretos em algodão é muito mais lenta em meios que não intumescem a fibra, do que em meios que a intumescem, ou se a fibra for pré-intumescida^[8]. Em água, o volume das fibras de algodão aumenta até 30%, sem alteração significativa na estrutura cristalina. Esse intumescimento proporciona o aparecimento de poros dentro da fibra muito maiores que os espaços intermicelares presentes no algodão seco. Da mesma forma, o pré-tratamento de filmes e fibras de PET com solventes que intumescem o PET aceleram a velocidade de tingimento^[12].

I.2.4 - Tecnologia de Fluido Supercrítico e tingimento do PET em CO_2 .

A primeira observação da ocorrência de uma fase supercrítica foi feita por Baron Cagniard de la Tour em 1822^[13]. Ele notou visualmente o desaparecimento da fronteira gás-líquido quando a temperatura de certos materiais era aumentada por aquecimento em recipientes fechados. Com esse simples experimento os pontos críticos de várias substâncias foram

encontrados. Os primeiros trabalhos a demonstrarem o poder de solvatação de fluidos supercríticos para sólidos foram de Hannay e Hogard^[13]. Na primeira metade do século vinte o uso de fluido supercrítico esteve ligada à indústria do petróleo, como por exemplo, o uso de propano no refino de óleo lubrificante. Pouco depois, o processo Solexol^[14] foi desenvolvido para purificação de óleo vegetal e óleo de peixe. Na segunda metade do século 20, progressos significantes na área de extração ocorreram como, por exemplo, o processo de decafeinação de café publicado em 1970^[15].

Atualmente, as vantagens da utilização de fluido supercrítico em diversos processos tecnológicos tem sido reportada por vários pesquisadores^[16,17,18]. Nos últimos dez anos a tecnologia com fluidos supercríticos tem se desenvolvido muito no Brasil^[19].

A principal característica de um fluido supercrítico é exibir propriedades físico-químicas intermediárias entre um líquido e um gás, de forma que um fluido supercrítico apresenta relativamente alta densidade, assim como um líquido, o que lhe confere alto poder de solvatação quando comparado com um gás. Por outro lado, para pressões entre 50 e 500 atm, a difusividade do CO₂ supercrítico, por exemplo, varia entre 10⁻⁴ e 10⁻¹³ cm²/seg. A viscosidade de fluidos supercríticos, refletindo sua difusividade, é de 10 à 100 vezes menor que a de líquidos^[13].

A indústria têxtil, por usar grandes quantidades de água nos processos de tingimento, tem desenvolvido a tecnologia de tingimento em CO₂^[20,21,22]. O CO₂ possui temperatura crítica de 31°C, é inerte, possui baixa toxicidade e é comercializado com alto grau de pureza. O tingimento convencional de PET em meio aquoso usa excessiva quantidade de água e é carregado de aditivos químicos^[23]. O uso de CO₂ supercrítico no tingimento de PET diminui os custos com tratamento de efluentes e elimina a etapa de secagem dos têxteis. O CO₂ pode ser recirculado e o corante recuperado após o tingimento. O CO₂ supercrítico diminui a T_g do PET^[24], altera o volume livre e intumesce o material, alterando as propriedades de transferência de massa do corante na matriz polimérica^[25,26]. Dados recentes da literatura mostram que o CO₂ supercrítico dissolve uma pequena quantidade de corantes dispersos^[27,28,29,30]

e, funcionando como um carrier^b, promove a difusão do corante no polímero. Após o tingimento obtém-se, um material homogeneamente tingido^[20] com boas propriedades de solidez^[31].

I.3 – Considerações sobre o atual estágio da tecnologia de tingimento do PET.

O PET é pouco polar. Por esta razão, seu tingimento não conta com a possibilidade do uso de forças de longo alcance. Forças de curto alcance como van der Waals e interações hidrofóbicas deverão ser as forças motrizes do processo de sorção. Uma vez que não se pode colorir o PET com corantes catiônicos ou aniônicos, a sorção de corantes no material é dificultada em relação à maioria dos outros materiais utilizados na forma de fibra como poliamida, celulose, lã, seda, etc. Os corantes utilizados para o tingimento do PET são conhecidos como corantes dispersos. Corantes azo ou antraquinonas substituídas^[8], de baixa polaridade e pouco solúveis em água, são capazes de penetrar nas regiões amorfas da estrutura do PET para colorir o material. No entanto, o tingimento do PET com corantes dispersos apresenta alguns inconvenientes que dificultam o processo: i) a baixa solubilidade em água dos corantes dispersos(5- 30 mg/l)^[32] faz com estes tenham de ser aplicados com agentes dispersantes; ii) o PET absorve apenas 4% de umidade e não intumescce na água^[33]. Portanto, a falta de interação entre o PET e o banho de tingimento, associado à baixa solubilidade dos corantes dispersos obriga o uso de grandes quantidades de água; iii) o PET é, dentre as fibras sintéticas, uma das mais compactas e cristalinas^[32]. Essa característica de cristalinidade obriga o uso de sistemas de alta temperatura/alta pressão, ou o uso de carriers no tingimento do PET com corantes dispersos em meio aquoso, para atingirem velocidades de tingimento aceitáveis a nível industrial.

As técnicas de aplicação de corantes dispersos em fibras de PET, já citadas, como o uso de carriers ou altas temperaturas/altas pressões, associadas ao uso de agentes dispersantes são universalmente utilizadas com

^b O termo carrier se refere a compostos orgânicos de baixo peso molecular, que são absorvidos rapidamente pela fibra e aceleram o tingimento.

bons resultados tanto em relação à incorporação de corantes como em relação à solidez dos artigos tingidos. No entanto, problema de custo, tempo de processo e problemas ambientais têm motivado pesquisadores a buscar novas tecnologias para a incorporação de corantes dispersos em PET.

Com o objetivo de resolver as limitações do tingimento de PET, principalmente o problema das elevadas temperaturas de tingimento convencional do PET com corantes dispersos, Zohdy M. H.^[34] promoveu modificações em tecidos de PET com radiação gama e hidrato de hidrazina. Os efeitos destes tratamentos sobre a tingibilidade do PET, bem como, as modificações nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas foram estudadas. Zohdy M. H. concluiu que a pré-irradiação de fibras de PET com radiação gama, seguida pela modificação com hidrato de hidrazina reduz a temperatura do tingimento convencional de PET, de 120 °C para 80 °C em tempo de 90 min. As propriedades mecânicas não são afetadas por este tratamento e a estabilidade térmica é melhorada. Zohdy M. H. utilizou vários corantes dispersos e para alguns deles houve uma melhora no rendimento da coloração. Os níveis de solidez obtidos nos testes com os tecidos tingidos foram excelentes.

Segundo Kim, T. K. et al^[35], o tingimento de blendas de PET com fibras naturais apresentam sérios problemas, uma vez que as fibras naturais não suportam as altas temperaturas de tingimento do PET. Para solucionar o problema Kim, T.K. et al, propuseram o uso de duas novas fibras de poliéster: i) “poliester facilmente tingível”(EDP) e ii) poli(tereftalato de trimetileno)(PTT). O EDP é produzido pela polimerização de PTA com uma mistura de poli(etileno glicol) e EG. O resultado é a obtenção de uma fibra mais hidrofílica e de estrutura menos compacta que o PET. O PTT é produzido pela polimerização de PTA com 1,3-propanodiol. O PTT possui uma maior mobilidade e flexibilidade de cadeia, o que facilita a penetração dos corantes. Kim, T. K. et al, calcularam os coeficientes de difusão e energia de ativação para o tingimento das fibras de PET, PTT e EDP com CI disperse Violet 1 e demonstraram que ambas as fibras apresentam maior facilidade de tingimento quando comparadas com o PET.

Needles et al^[36,37] examinaram e compararam as características de tingimento e a cor resultante de fibras de PET tratadas com álcali e fibras não

tratadas usando seis diferentes corantes dispersos. Needles concluiu que a fibra hidrolisada com álcali torna-se mais fácil de tingir que a fibra não tratada, e que o tamanho e a estrutura dos corantes afetam a quantidade absorvida pelo PET.

Bendak et al^[38,39] mostraram que o tratamento da fibra com solventes orgânicos tais como dimetil formamida, etilamina ou com solução aquosa de NaOH, diminui a cristalinidade da superfície facilitando a incorporação de corantes.

Fité et al^[32] propuseram um tingimento com o corante disperso dissolvido em solventes orgânicos como cloreto de metileno, o qual fica microdisperso em pequenas concentrações na água, e é mantido estável por meio de ultrassom e fosfoglicerídeos, formando uma estrutura supramolecular. Tais estruturas, compostas de uma ou mais camadas concêntricas, são lipossomos que encapsulam o solvente e solubilizam o corante. Tal método possibilita tingir o PET em baixas temperaturas.

Saligram et al^[40], reportaram um tingimento utilizando ultra-som, a fim de causar a formação e colapso de minúsculas bolhas, resultando em aumento de pressão e temperatura a nível microscópico. Essa cavitação causa agitação, a qual melhora o tingimento atingindo, em baixas temperaturas, níveis comparáveis ao tingimento em ebulição usando "carriers".

Qinghua Meng et al^[41] propuseram um sistema reativo para coloração do PET fundido, evitando o tingimento em meio aquoso e os problemas ambientais decorrentes.

Diversos autores tem demonstrado o potencial do tingimento do PET com dióxido de carbono em estado supercrítico como meio de tingimento^[20,31,42], em relação à capacidade de sorção de corantes e níveis de solidez dos artigos tingidos. Além disso, diversos trabalhos têm sido realizados para determinação de coeficientes de transferência de massa^[11,43], coeficientes de partição no equilíbrio^[25,44] e solubilidade dos corantes dispersos em CO₂ supercrítico^[21,23,29].

Trabalhos do nosso grupo^[12,20,45], demonstraram que a modificação de filmes de PET com N,N-dimetilacrilamida (DMAAm) melhora a sorção de corantes diminuindo significativamente o tempo de tingimento. A DMAAm intumesce o polímero, aumenta a razão conteúdo amorfo/contéudo cristalino^[12]

e modifica a tensão superficial favorecendo a adsorção e difusão do corante na estrutura do PET. A modificação com DMAAm favorece a incorporação de corantes dispersos azo e antraquinônicos no PET, também no tingimento em CO₂ supercrítico^[20].

I.4 - N,N – Dimetil acrilamida

O interesse por monômeros da família da acrilamida vem crescendo desde a década de 1970. Neste grupo podemos incluir além da N,N-dimetil acrilamida(DMAAm), os derivados substituídos da acrilamida e a metacrilamida. Polímeros derivados de monômeros substituídos são utilizados na forma de géis, látex e plásticos duros. Esses monômeros vinílicos reagem via dupla ligação com compostos hidroxilados, aminas, mercaptanas e íons bissulfito. Os monômeros polimerizam sob ação de calor formando polímeros lineares sem taticidade conhecida. Monômeros substituídos são, em geral, de baixa toxicidade e não se encontra na literatura nenhum relato de risco à saúde^[46]. N, N-Dimetil acrilamida, devido ao seu caráter hidrofílico, vem se destacando pela aplicação na área de materiais poliméricos bio compatíveis^[47]. Almeida e colaboradores irradiaram poli(dimetil siloxano) em meio à solução monomérica de N,N-dimetil acrilamida, utilizando radiação gama proveniente de fonte de Co e estudaram as condições de enxertia do monômero hidrofílico sobre o substrato. Tal enxertia promove rearranjo do retículo cristalino do material, aumenta a hidrofiliidade da superfície e faz com que o substrato se torne compatível ao sangue e ao tecido humano. Shamlou e colaboradores^[48] prepararam membranas anfifílicas seletivas semipermeáveis baseadas em N,N-dimetil acrilamida e determinaram as características difusionais para glicose, albumina e insulina. A obtenção de polímeros a partir de acrilamida e seus derivados para utilização em diversas aplicações como flocculantes e agentes de espessamento tem sido reportada recentemente^[49]. Bhattacharya et al^[49] têm obtido polímeros de N,N-Dimetil acrilamida por meio da indução por radiação UV.

I.5 – Uso de radiação UV para modificação de PET.

A radiação UV tem sido utilizada para modificação de superfície do PET^[50], pois promove modificações químicas na superfície, melhorando as características de molhabilidade.

Segundo Lewin e Pearce^[51], o tratamento do PET com radiação UV promove degradação na superfície exposta provocando rachaduras. Ocorre cisão da cadeia acompanhada pela formação de radicais no anel aromático e, na presença de oxigênio, ocorre hidroxilação do anel. Pode ocorrer a formação de grupos carboxil terminais e monóxido de carbono entre outros.

A irradiação com luz UV(310 nm), pode provocar a quebra da ligação entre o carbono etilênico e o oxigênio como mostrado na Figura 3(posição 1), entre o carbono da função éster e o oxigênio(posição 2) ou a liberação de um hidrogênio do anel aromático(posição 3). Em cada caso tem-se uma seqüência diferente de eventos formando diferentes produtos. No caso 1(Figura 4) tem-se a formação de grupos carboxílicos terminais e vinílicos terminais. No caso 2 (Figura 4) tem-se em uma primeira etapa a formação de radicais etoxi e carbonil terminais, podendo ainda, ocorrer à formação de radicais no anel aromático com a liberação de monóxido de carbono. No caso 3 (Figura 5) tem-se a formação de radical no anel aromático seguido pela dimerização ou, na presença de oxigênio, ocorrer a hidroxilação do anel.

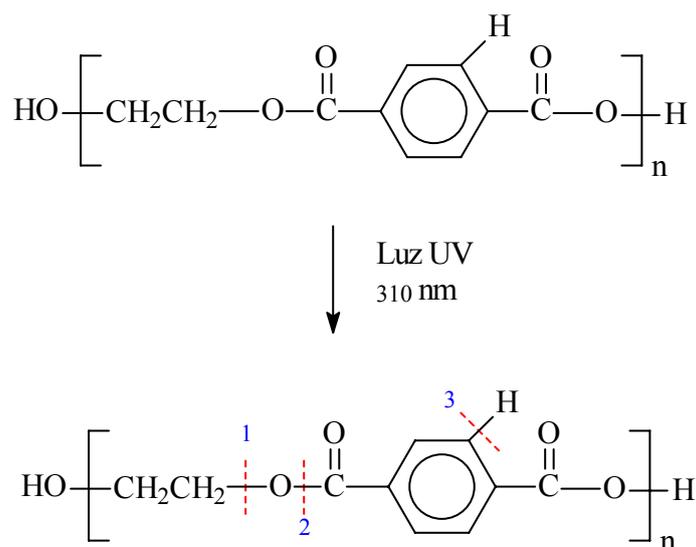


Figura 3. Possíveis quebras de Ligação na estrutura do PET durante degradação mediante exposição a luz UV.

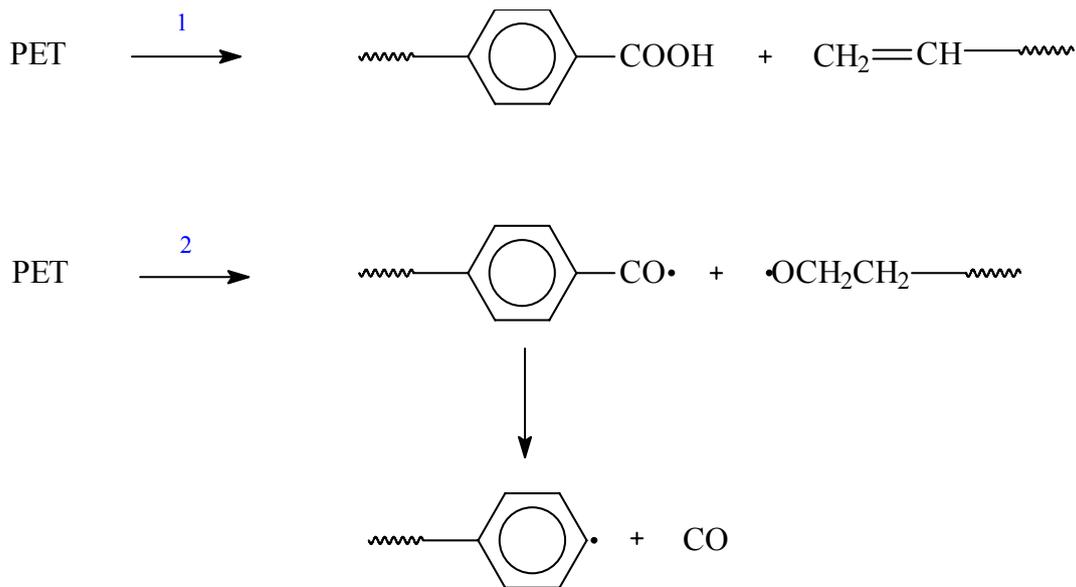


Figura 4. Formação de grupos carboxílicos terminais e vinílicos terminais(1) e formação de radicais no anel aromático com a liberação de monóxido de carbono(2) durante degradação do PET por exposição a luz UV.

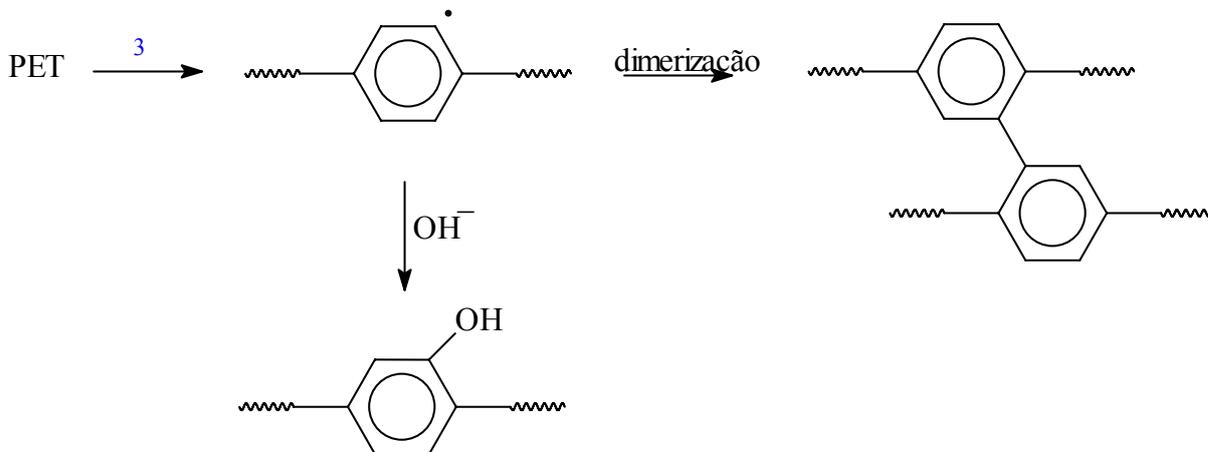


Figura 5. Formação de radical no anel aromático seguido pela dimerização ou hidroxilação do anel, durante degradação do PET por exposição a luz UV.

Shaohua, L. et al^[52], estudaram os efeitos da radiação UV(laser, 308 nm) sobre tecidos de PET. Por meio de espectroscopia na região do infravermelho(FTIR), na modalidade reflectância total atenuada(ATR), foi observada uma diminuição de 40% na intensidade do pico de 1713 cm^{-1} , o qual corresponde ao grupo éster. Ao mesmo tempo, foi observada uma diminuição de 13% na intensidade do pico de 1240 cm^{-1} , o qual corresponde ao

estiramento de (C–O). Shaohua, L. et al, concluíram ocorre um aumento na razão grupo ácido carboxílico/grupo éster e propôs o mecanismo de reação ilustrado na Figura 6, para a conversão de grupos éster em ácidos carboxílicos.

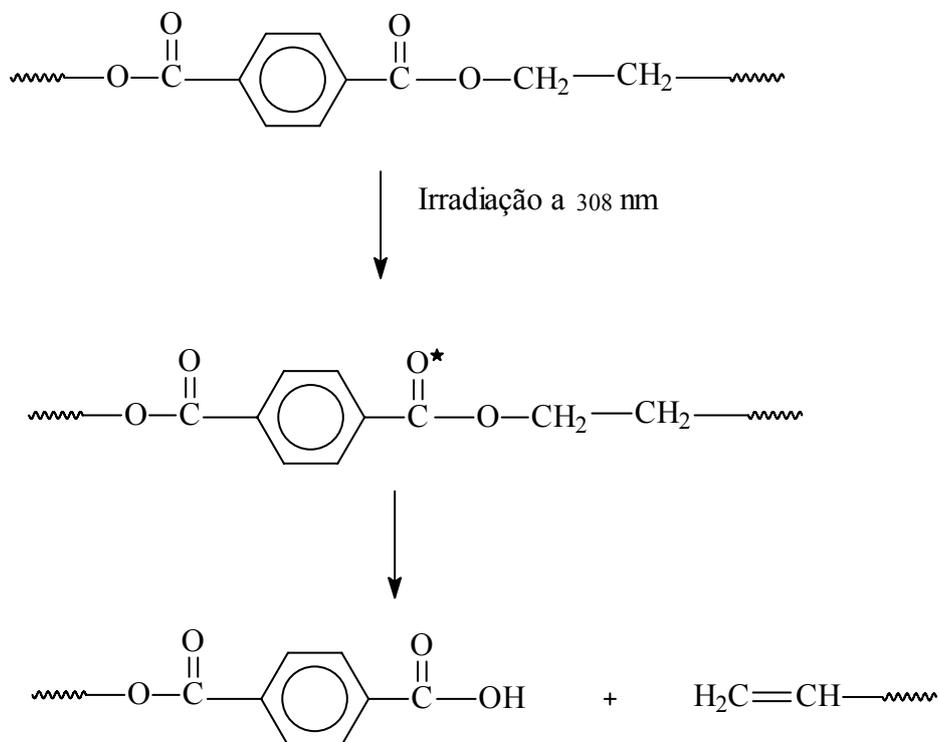


Figura 6. Conversão de grupos éster em ácidos carboxílicos, durante degradação do PET.

Shaohua, L. et al, observaram um aumento na intensidade de absorção dos picos 1370, 1172, 1100, 1042 e 897 cm^{-1} referente à região amorfa e um decréscimo na intensidade dos picos 1473, 1343, 1120, 1023, 973 e 875 cm^{-1} referente à região cristalina e concluíram que a radiação laser provoca aumento no tamanho das regiões amorfas e uma diminuição no tamanho das regiões cristalinas na superfície do PET. Por meio de espectroscopia fotoeletrônica de raio-X(XPS), foi observado também um aumento na razão O/C de 0,262 para 0,326.

Curti, P. S. et al^[53], provocaram modificações na superfície de filmes de PET com luz UV para enxertia de monômeros de acilamida. Utilizando XPS, Curti, P. S. et al, observaram um aumento na percentagem de C ligados a átomos mais polares. Por meio de medidas de ângulo de contato observaram diminuição no ângulo de contato de 90 ° para 22° após 60 minutos de

exposição. Usando microscopia de força atômica (AFM), Curti, P. S. et al, observaram um aumento brusco na rugosidade e por meio de SEM um aumento na quantidade de defeitos superficiais. Realizando ensaios de nanoidentificação Curti, P. S. et al,^[53] mostraram que a radiação UV não influencia, (nos níveis estudados por Curti, P. S. et al), nas propriedades de superfície, tal como, dureza e módulo de elasticidade.

Wong, W. et al^[50], utilizando laser de comprimento de onda de 248 nm em fibras de PET, observaram uma perda de massa de 1,9 – 3% e o desenvolvimento de estruturas tipo onda(ripple-like).

Ton-That, C., et al^[54], utilizando um equipamento “Jelight 42-220 UVO reactor” com lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão que emitem radiação em comprimentos de onda de 184,9 nm e 253,7 nm, conhecidos por excitar oxigênio e formar ozônio e oxigênio atômico, irradiaram filmes de PET e observaram, por meio de XPS, um aumento na concentração de O de 26 à 37 % na superfície do PET. Por meio de AFM observaram também um aumento na rugosidade e tamanho dos grãos na superfície do PET.

I.6 – Espectroscopia na região do Infravermelho

Espectroscopia na região do infravermelho(IV) é uma técnica poderosa utilizada na identificação de compostos orgânicos. A radiação infravermelha compreende a faixa do espectro que vai de $\lambda = 800$ nm a região de $\lambda = 1$ mm. No entanto a região de interesse, freqüentemente utilizada em análise espectroscópica de compostos orgânicos, corresponde à faixa que vai de 2,5 a 25 μ m, e está relacionada com a energia vibracional das ligações nas moléculas.

De maneira geral os químicos referem-se à radiação no espectro vibracional em termos de número de onda ($\bar{\nu}$). Números de onda são expressos em cm^{-1} e convertem-se em comprimento de onda por meio da relação:

Equação 6 $\rightarrow \quad \nu (\text{cm}^{-1}) = 1 / \lambda (\text{cm})$

Desta forma, em termos de número de onda o espectro vibracional compreende uma faixa que vai de 4000 a 400 cm^{-1} .

A energia absorvida em espectroscopia IV é da ordem de 8 a 40 KJ/mol, e corresponde ao conteúdo energético dos movimentos de estiramento e flexão da maioria das ligações covalentes nas moléculas.

No processo de absorção, a frequência de radiação do feixe emitido entra em ressonância com a frequência natural de vibração das ligações. A radiação é então absorvida e aumenta a amplitude da vibração das ligações na molécula. No entanto, apenas ligações que apresentam momento dipolar são capazes de absorver energia na faixa vibracional.

Uma vez que cada tipo de ligação tem uma frequência natural de vibração, e ligações do mesmo tipo em compostos diferentes têm diferentes ambientes, duas moléculas de diferentes estruturas, certamente terão espectros na região infravermelha diferentes. Dessa forma, o espectro na região IV pode ser usado como uma impressão digital^[55] da molécula. Portanto, se os espectros de dois materiais coincidirem pico a pico, provavelmente os materiais são constituídos pelas mesmas moléculas.

Uma modalidade de IV conhecida como ATR é largamente utilizada na análise de amostras de polímeros com baixa transmissão. A técnica consiste no uso de um cristal de alto índice de refração e baixa absorção de IV na região de interesse. A luz é refletida no cristal e incide várias vezes sobre a amostra. A profundidade de penetração depende do ângulo de incidência e do índice de refração do cristal. O comprimento do cristal determina a sensibilidade da técnica, uma vez que a razão sinal/ruído é aumentada com o número de reflexões internas.

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser usada para investigar informações estruturais de polímeros. Com base no aumento na intensidade do sinal de picos relacionados à região cristalina ou amorfa do polímero pode-se avaliar um aumento ou diminuição nos domínios cristalinos e amorfos. Na Tabela I são apresentadas bandas típicas na região do infravermelho para filmes de PET^[56].

Tabela 1. Bandas na região do infravermelho para filmes de PET^[56].

Número de onda(cm ⁻¹)	Intensidade relativa	Dicroísmo	Grupo de absorção	Caracterização
795	Fraca	— or σ ; π	flexão no plano do C—H do anel	sensível a orientação
845	Fraca	— or σ	vibração em balanço do HCH metilênico	Trans
875	Media	σ	flexão fora do plano do C—H do anel	sensível a orientação
973	Media	π	estiramento do O—CH ₂	Trans
988	Muito fraca	— or σ	dobramento da cadeia	cristalinidade
1337	Forte	π	vibração em abano do HCH metilênico	cristalinidade
1370	Fraca	— or π	deformação do HCH perpendicular ao plano do CH ₂	Gauche
1386	Fraca	π		
1453	Media	σ	flexão do HCH metilênico	Gauche
1525	Fraca			
1685	Forte			
1725-1730	Muito forte		estiramento do O=C	conformação da cadeia

As bandas em 1470, 1337, 973 e 845 cm⁻¹ estão associadas à conformação trans da parte glicol da unidade estrutural do polímero e aumentam de intensidade durante estiramento e cristalização térmica do PET^[56]. As bandas em 1453, 1370, 1040 e 895 cm⁻¹ estão associadas à conformação gauche da parte glicol e decrescem em intensidade durante estiramento e cristalização térmica do PET. As bandas 795 e 875 são sensíveis à orientação, mas não dependem do estado conformacional. Segundo Khan, A., H., et al^[56], o uso de bandas associadas à conformação gauche da parte glicol na determinação da proporção de materiais trans e gauche tem notável

vantagem em relação ao uso de bandas associadas à conformação trans da parte glicol. Ruvolo-Filho, A. e Carvalho, G. M.^[57], utilizaram um parâmetro R, definido como a razão entre a absorvância em 973 cm^{-1} (banda relacionada à conformação trans) e a absorvância em 793 cm^{-1} (banda insensível à conformação), para avaliar a quantidade de isômeros trans na fase cristalina e na fase amorfa do PET. Para observar alterações nos domínios das regiões amorfas e cristalinas do PET, Shaohua, et al^[52], basearam-se na variação na intensidade das bandas 1370 cm^{-1} , 1172 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 897 cm^{-1} (correspondentes a região amorfa) e das bandas 1473 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} , 973 cm^{-1} , 875 cm^{-1} , (correspondentes a região cristalina).

I.7 – Espectroscopia fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica (PAS) é uma técnica não destrutiva, faz parte de um grupo de técnicas denominadas fototérmicas e consiste basicamente na detecção do calor gerado na amostra por processos de desexcitação não radioativa, como consequência da absorção de radiação modulada. O feixe de luz utilizado pode ser de radiação eletromagnética desde ondas de rádio até raios-X, feixe de elétrons, etc^[58].

O equipamento utilizado (Figura 7) consiste basicamente de uma câmara de gás onde se coloca a amostra, e onde se irradia com luz modulada. O efeito consiste na geração de uma onda mecânica na camada de gás imediatamente em contato com a amostra, em função do calor gerado na amostra devido à absorção de radiação e subsequente desexcitação. Essa onda mecânica é então detectada por um microfone. Na Figura 8 são apresentados os três mecanismos por meio dos quais os pulsos de calor produzidos na amostra geram as ondas acústicas no gás^[59]: i) difusão térmica; ii) expansão térmica; iii) flexão elástica.

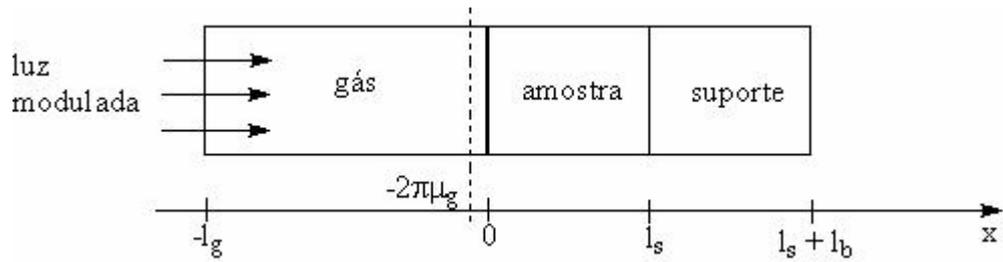


Figura 7. Câmara fotoacústica

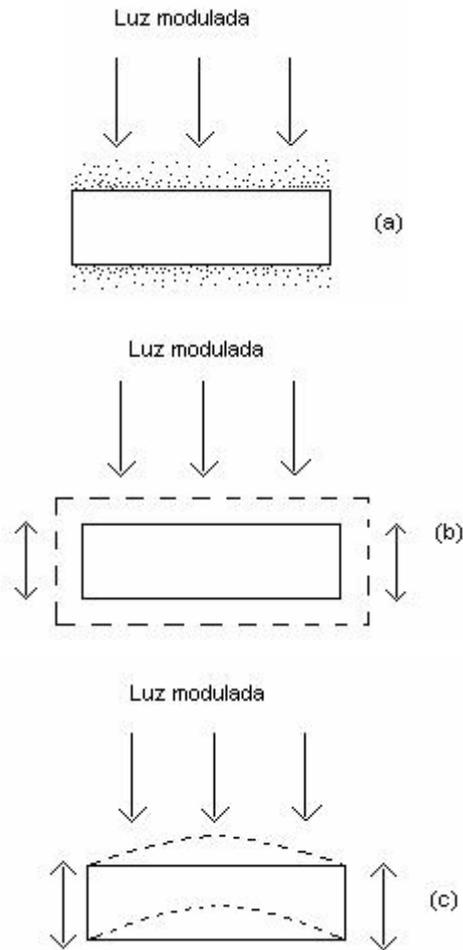


Figura 8. Mecanismos geradores do sinal fotoacústico: a) difusão térmica; b) expansão térmica; c) flexão elástica.

As grandezas consideradas no efeito fotoacústico são descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Grandezas consideradas no efeito fotoacústico.

Grandezas	Denominação	Unidade
Geométricas		
l_s	Comprimento da amostra	cm
l_b	Comprimento do suporte	cm
$L_g = l - l_s - l_b$	Comprimento do gás	cm
Físicas		
K_i	Condutividade térmica	cal/s cm °C
ρ_i	Densidade de massa	g/cm ³
C_i	Capacidade calorífica	cal/g°C
$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$	Difusividade térmica	cm ² /s
Parâmetros		
$A_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$	Coeficiente. de difusão térmica	cm ⁻¹
$\mu_i = 1 / a_i$	Comprimento. De difusão térmica	cm
$\sigma_i = (1 + j) a_i$	Coeficiente de difusão complexo	cm ⁻¹
β	Coeficiente de absorção ótica	cm ⁻¹
$L_\beta = 1/\beta$	Comprimento de absorção ótica	cm

O modelo conhecido como pistão térmico que considera o fluxo de calor que sai da amostra para o gás como sendo unidimensional descreve, com grande sucesso, a dependência do sinal fotoacústico em relação à frequência de modulação, as propriedades térmicas e óticas da amostra e as propriedades térmicas do gás.

No modelo do pistão térmico de Rosencwaig-Gersho as equações que descrevem a difusão térmica em cada meio são^[60]:

$$\text{Equação 7} \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_g(z, t) - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial}{\partial t} \theta_g(z, t) = 0 \rightarrow (l_g + l_s / 2) < z < l_s / 2$$

$$\text{Equação 8} \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_b(z,t) - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial}{\partial t} \theta_b(z,t) = 0 \rightarrow -l_s/2 < z < (-l_s/2 + l_b)$$

$$\text{Equação 9} \rightarrow \frac{\partial^2}{\partial z^2} \theta_s(z,t) - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial}{\partial t} \theta_s(z,t) = 0 \rightarrow l_s/2 < z < (-l_s/2)$$

onde $f(z,t)$ representa a fonte de calor no sólido, k_s é a condutividade térmica do material e α_i é a difusividade térmica, que esta relacionada com k_i por

$$\text{Equação 10} \rightarrow \alpha_i = k_i / (\rho C_p)_i$$

sendo $i = s, g, b$.

Duas condições de contorno são comumente utilizadas na resolução das equações diferenciais acima

$$\text{Equação 11} \rightarrow \theta_i = \theta_j, \text{ em } z = 0$$

$$\text{Equação 12} \rightarrow k_i \frac{\partial}{\partial z} \theta_i = k_j \frac{\partial}{\partial z} \theta_j, \text{ em } z = 0$$

onde i e j representam os meios.

Tais condições de contorno pressupõem continuidade de temperatura nas interfaces e continuidade do fluxo de calor.

A espectroscopia fotoacústica utilizada na região Uv-vis pode ser utilizada para monitoramento do corante na fibra/filme, seja para comparar o grau de tingimento de fibras tingidas em diferentes tempos e temperaturas de preparo, ou para determinar o perfil de profundidade do corante na amostra. Recentemente nosso grupo publicou alguns artigos^[61,62,63] que demonstram a eficiência da técnica para a análise do PET tingido com corantes dispersos. Para comparar o grau de tingimento entre amostras tingidas em diferentes condições deve-se conhecer, via fotoacústica, as bandas de absorção em

função do comprimento de onda do corante utilizado e do PET. Então, determina-se quais os picos presentes no espectro fotoacústico do filme/fibra tingido podem ser atribuídos ao corante. Para isso deve-se tirar um espectro na região do visível, uma vez que o corante certamente absorverá na região visível(400 a 700nm). Conhecendo o comprimento de onda de máxima absorção do corante pode-se irradiar neste comprimento de onda para estudar a intensidade de coloração de determinada amostra ou determinar o perfil de profundidade do corante na amostra.

Após penetrar na amostra, conforme se afasta da superfície, a radiação incidente é atenuada. A frequência de modulação ω é inversamente proporcional ao comprimento de difusão térmica μ_s e determina qual a profundidade de penetração da luz na amostra. Por meio da equação

Equação 13 $\rightarrow \mu_s = \sqrt{\frac{2\alpha}{\omega}}$ [59]

pode ser mostrado que quanto maior a frequência de modulação, menor o comprimento de difusão térmica μ_s . Se a amostra tiver duas camadas com espectros distintos, é possível obter o sinal composto e o sinal isolado da camada superior. Portanto, para se obter o perfil de profundidade de um corante em uma amostra de filme de PET tingido, basta tingir a amostra em apenas uma face e fazer uma varredura de frequência de modulação da radiação incidente (a partir de frequências baixas a frequências altas) com a luz incidindo na face não tingida. Em uma dada distância da superfície haverá uma "quebra" no sinal, indicando a profundidade em que o corante penetrou na amostra.

I.8 – Análises Térmicas

Análises térmicas(TA), compreendem um grupo de técnicas onde a amostra é submetida a taxas de aquecimento programado e seu comportamento é observado. Uma vez que transições térmicas são acompanhadas de mudança no volume ou entalpia^[4], diversas características

do polímero podem ser monitoradas por estas técnicas. As principais técnicas de análise térmica são: Calorimetria diferencial de varredura(DSC), análise térmica diferencial, análise termogravimétrica(TGA), análise termomecânica, e análise dinâmica mecânica.

Algumas das vantagens das análises térmicas são^[64]: i) podem estudar o material em larga faixa de temperatura; ii) analisa materiais em diversas formas (sólido, líquido ou gel), bastando acomodá-los nos recipientes de análise; iii) requer pouca quantidade de amostra; iv) a atmosfera da vizinhança pode ser padronizada; v) pode-se fazer análises em tempos relativamente rápidos.

Um inconveniente do uso de TA, é que a amostra é medida sob condições de não equilíbrio e as temperaturas de transição observadas são temperaturas de não equilíbrio. Os dados observados são influenciados por parâmetros como a dimensão e massa da amostra, taxas de resfriamento e aquecimento, natureza e composição da atmosfera ao redor da amostra e a história mecânica e térmica da amostra^[64].

I.8.1 – Análise termogravimétrica

A termogravimetria é um ramo da análise térmica que permite avaliar alterações de massa de uma amostra submetidas a um taxa de aquecimento programada. As curvas de TGA, que são curvas de alterações de massa em função da temperatura ou tempo. São registrados usando uma termobalança composta por uma microbalança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados. Desta maneira, pode-se avaliar eventos como: desorção, absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição das amostras.

I.8.2 - Calorimetria diferencial de varredura

Nessa modalidade de análise térmica, um recipiente inerte com a amostra é colocado no centro de um forno, ao lado de outro recipiente vazio chamado recipiente de referência(o material do recipiente não deve sofrer transição térmica na faixa de temperatura estudada).

Ambos os recipientes são submetidos a taxas de aquecimento programadas. Ao mesmo tempo, dois conjuntos de termopares são fixados: i) na base do recipiente com amostra e na base do recipiente de referência; ii) colocados no forno e numa placa sob o recipiente de amostra^[64]. Por meio desses conjuntos de termopares é possível registrar as variações na capacidade calorífica da placa. Sempre que a amostra passar por uma transição de fase exo ou endotérmica, energia será emitida ou absorvida pela amostra, alterando o fluxo de calor através da placa sob a amostra.

Dessa forma, curvas de dH/dt em função do tempo podem ser plotadas e pode-se verificar transições de fase como transição vítrea, cristalização, fusão, perda de solvente, entre outras. Nesta técnica é possível estimar também a quantidade de calor por unidade de massa envolvida em cada transição.

I.9 – Medidas de ângulo de contato

Ao colocarmos um líquido sobre um sólido, em muitos casos observa-se a formação de gotas com ângulo de contato bem definido (Figura 9). Nestes casos, é possível estimar a tensão interfacial sólido/líquido por meio da medida deste ângulo, bem como a determinação da tensão superficial do líquido.

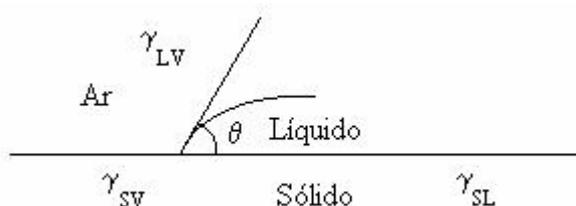


Figura 9. Representação esquemática da medida de ângulo de contato^[65].

Quando se provoca um pequeno deslocamento do líquido, acompanhado de uma alteração na área de cobertura ΔA , observa-se uma alteração na energia livre superficial ΔG^s ^[66] :

Equação 14 →
$$\Delta G^s = \Delta A(\gamma_{sl} - \gamma_{sv}) + \Delta A \gamma_{lv} \cos(\theta - \Delta\theta)$$

Em equilíbrio, quando:

$$\text{Equação 15} \rightarrow \lim_{\Delta A \rightarrow 0} (\Delta GS / \Delta A) = 0$$

a equação se reduz a:

$$\text{Equação 16} \rightarrow \gamma_{sl} - \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos\theta = 0$$

Combinando essa expressão com a forma apropriada da equação de Dupré, que define o trabalho de adesão:

$$\text{Equação 17} \rightarrow W_{slv} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl}$$

temos que:

$$\text{Equação 18} \rightarrow W_{slv} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta)$$

Em termos práticos, costuma-se dizer que^[65]: i) o sólido estará completamente umedecido pelo líquido se o ângulo de contato for nulo; ii) estará parcialmente umedecido se o ângulo de contato tiver um valor finito não nulo e menor que 90°; iii) se o ângulo θ for maior que 90° dizemos que não há umedecimento. Deve-se observar que o limite de 90° para umedecimento ou não umedecimento é apenas uma convenção. Segundo a equação(18), a ausência completa de umedecimento deveria se dar com um ângulo de 180°, situação impossível de ocorrer, pois exige que $W_{slv} = 0$ ou $\gamma_{lv} = \infty$. Porém, na prática, haverá sempre uma atração sólido líquido, ainda que estejamos falando de parafina e água.

Existem diversas técnicas para se medir o ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície. Uma das mais simples é obter, indiretamente, a medida de uma gota sésil (como na Figura 9), assumindo que o seu contorno é esférico. Utilizando a equação baseada nas dimensões da gota temos:

Equação 19 → $\tan (\theta/2) = h/r$

onde h é a altura da gota e r é o raio da gota medido na base.

A consideração da esfericidade da gota não causa grandes erros desde que se trabalhe com gotas suficientemente pequenas. Uma vez que gotas pequenas tendem a ser esféricas, as forças superficiais dependem da área, a qual decresce com o quadrado da dimensão linear e as forças gravitacionais que são possíveis fontes de distorções dependem do volume.

I.10 – Difratomia de Raio-X

Raios-X são ondas eletromagnéticas da ordem de poucos Å de comprimento. Os átomos e moléculas de um cristal são arranjados em estruturas ordenadas de tal maneira que as celas unitárias têm a mesma ordem do comprimento de onda de raios-X. Se incidir um feixe de tais ondas sobre um cristal, ocorrerá difração e um número de raios difratados aparecerá em adição ao feixe primário.

Para ocorrer difração de uma radiação incidente em um cristal é necessário satisfazer à condição expressa pela equação de Bragg, $2d \sin\theta = n\lambda$ onde d é inteiro e λ é o comprimento de onda dos raios-X.

Uma vez que o ângulo de incidência do raio sobre o plano é igual ao ângulo de sua reflexão a partir do plano, o ângulo entre raio incidente e o raio difratado é igual a 2θ . Desse modo, pode ser considerado que cada raio difratado é gerado por um conjunto de planos paralelos e aparece somente se o sistema de planos está em uma posição de reflexão^[67].

Em contraste a cristais, cujos átomos formam arranjos tridimensionais regulares de considerável extensão, isto é, arranjos com ordem à longa distância, líquidos e sólidos amorfos possuem somente ordem à curta distância. Isto significa que os vizinhos próximos de cada átomo são arranjados em uma certa ordem, aproximadamente tal como um cristal, mas a ordem desaparece a distâncias pouco maiores que um ou dois raios atômicos.

Quando a amostra tem uma estrutura não periódica ou se o retículo for suficientemente perturbado, os diagramas de difração de raios-X não serão limitados a pontos, manchas ou linhas, mas conterão regiões mais ou menos extensas de espalhamento, ou halos^[67].

Difratometria de raio-X tem se mostrado uma ferramenta muito útil na determinação de mudanças na estrutura cristalina e determinação dos níveis de cristalinidade dos polímeros^[68]. Um dos principais métodos é a determinação da largura média do pico, que pode ser diretamente correlacionada com o tamanho do cristal por meio da equação de Scherrer^[69] (equação 20).

$$\text{Equação 20} \rightarrow L = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \theta}$$

onde L é a dimensão média dos cristais, $B_{1/2}$ é a largura a meia altura do pico e K é a constante da equação de Scherrer, aproximadamente igual a 1

I.11 - Espectroscopia UV-vis.

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica comumente usada em combinação com outras técnicas como espectroscopia na região infravermelho e ressonância magnética nuclear, para obtenção de informações estruturais sobre moléculas orgânicas^[55]. No entanto, a espectroscopia UV-Vis possui aplicação relativamente limitada, pois a maioria das moléculas orgânicas não absorve energia na região do espectro que vai de 190 à 800nm.

Na área de corantes, no entanto, a espectroscopia na região UV-Vis é ferramenta bastante valiosa, uma vez que corantes necessariamente absorvem energia na região visível(400 a 700 nm).

As transições responsáveis pela absorção de energia nesta região são transições de elétrons entre níveis de energia. Ou seja, quando uma molécula é excitada elétrons são promovidos de orbitais ocupados (HOMO: orbital molecular ocupado de maior energia) para orbitais não ocupados de maior energia potencial (LUMO: orbital molecular não ocupado de menor energia). Para a maioria das moléculas os orbitais moleculares ocupados de menor

energia são os orbitais σ , os quais correspondem as ligações σ . Os orbitais π , ficam em níveis de energia um pouco maiores, e os orbitais não ligantes(n) em níveis ainda maiores. Os orbitais não ocupados anti-ligantes(π^* e σ^*), são os orbitais de maior energia. Na Figura 10 é ilustrada essa situação, onde são mostradas, qualitativamente, as diferenças de energia entre os principais orbitais envolvidos em transições eletrônicas por absorção de radiação UV. Transições estas, cujo conteúdo energético variam entre 125 a 650 KJ/mol.

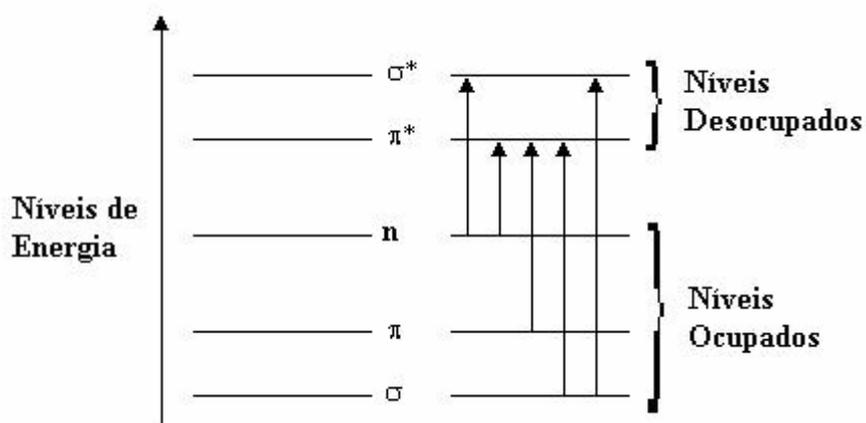


Figura 10. Níveis de energia dos principais orbitais envolvidos em transições eletrônicas na região UV-Vis.

Obviamente as transições que envolvem menor energia, são as mais freqüentemente observadas, desde que obedecem a certas regras de seleção. Por exemplo, transições que invertem o número quântico de spin do elétron são freqüentemente não observadas e são conhecidas como transições proibidas. Outras regras de seleção relacionadas ao número possível de elétrons excitáveis ao mesmo tempo e propriedades de simetria da molécula e do estado eletrônico devem ser consideradas^[55].

Quanto maior o número de moléculas capazes de absorver luz em um determinado comprimento de onda, e quanto mais eficientemente essas moléculas absorvem neste comprimento de onda maior será a quantidade de luz absorvida. Baseado nestas duas idéias foi criada uma expressão que relaciona a intensidade de luz absorvida com a concentração da espécie envolvida na absorção e características desta espécie. Essa expressão,

relacionada a seguir, é conhecida como lei de Beer-Lambert e é universalmente utilizada para quantificar a espécie envolvida na absorção de luz.

Equação 21 → $A = \log(I_0/I) = \epsilon c l$ (para um dado comprimento de onda)

onde:

A = Absorbância

I_0 = Quantidade de luz incidente na célula com a amostra

I = Quantidade de luz transmitida através da célula com a amostra

c = concentração molar da espécie investigada

l = comprimento da célula

ϵ = absorvidade molar

I.12 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C .

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN é um importante método muito utilizado em química orgânica. Embora muitos núcleos possam ser estudados por RMN, frequentemente utiliza-se H ou C. RMN é capaz de fornecer informações sobre átomos magneticamente distintos em relação ao tipo de átomo que está sendo estudado, ou seja, podemos identificar os carbonos magneticamente diferentes presentes em uma amostra.

RMN de materiais no estado sólido é uma poderosa técnica para estudar a estrutura estática e dinâmica de polímeros como o PET^[70,71]. Sabe-se que medidas do tempo de relaxação são muito úteis para estudar os movimentos moleculares em polímeros sólidos. Diferentes tempos de relaxação de prótons $T_{1\rho}(^1\text{H})$ ou carbonos $T_{1\rho}(^{13}\text{C})$, identificam fases com diferentes características de movimento, no interior de uma amostra.

Gabrielse, et al^[71], demonstraram que os espectros de CP/MAS ^{13}C NMR de fibras de PET fiadas com diferentes velocidades (500 e 5500 m/min), apresentam diferenças na forma dos picos referentes aos carbonos etilênicos e carbonílicos, como pode ser observado na Figura 11.

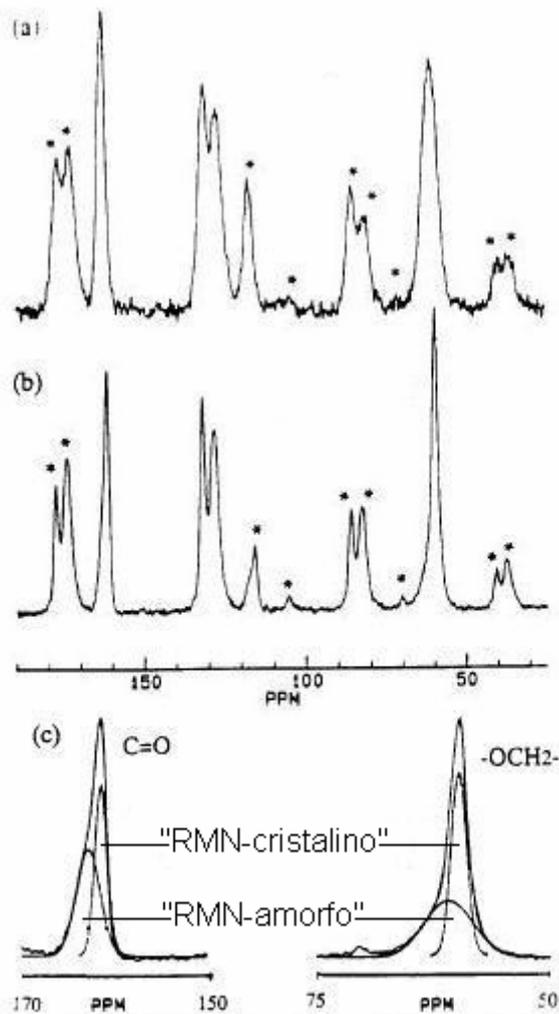


Figura 11. Espectro de ¹³C CP/MAS de diferentes amostras de fios de PET: a) fio amorfo (velocidade de fiação de 500 m/min). b) fio 36% cristalino (velocidade de fiação de 5500 m/min). c) Deconvolução dos picos referentes aos carbonos etilênicos e carbonílicos da Figura 11b^[71].

Por meio da Figura 11, Gabrielse, et al^[71] demonstraram que o PET menos cristalino apresenta picos carbonílicos e etilênicos mais alargados e mais simétricos que o material mais cristalino.

I.13 – Planejamento fatorial e Metodologia de superfície de respostas

Ao desenvolver uma investigação científica, freqüentemente se depara com a necessidade de utilizar modelos empíricos, ou seja, modelos que procuram descrever, com base em evidências experimentais, o comportamento

do processo estudado em determinada região de interesse. Isso ocorre pela falta de modelos mecanísticos que permitam estimar as respostas de interesse por meio dos parâmetros, ou seja, modelos baseados em leis globais os quais, aplicadas ao problema em questão e equacionados, permitem calcular as respostas.

Para atingir o objetivo usando modelagem empírica é fundamental fazer um planejamento de experimentos e para isso deve-se ter objetivos bem definidos, ou seja, saber exatamente o que se procura. Uma seqüência razoavelmente lógica no desenvolvimento de modelos empíricos seria^[72]: i) realizar uma triagem de variáveis, usando planejamentos fatoriais fracionários; ii) avaliar quantitativamente a influência das variáveis escolhidas sobre as respostas de interesse, bem como suas possíveis interações, o que pode ser feito por meio de planejamentos fatoriais completos; iii) construção modelos empíricos, baseados na modelagem por mínimos quadrados, que descrevam o processo, por exemplo, a Metodologia de Superfície de Respostas (RSM).

Utilizando planejamento fatorial pode-se basicamente estimar dois tipos de efeitos das variáveis em relação à resposta estudada: i) O efeito principal de cada variável que é, por definição, a média dos efeitos de uma variável sobre a resposta, nos diferentes níveis das demais variáveis. ii) O efeito de interação entre as variáveis que é, por definição, a metade da diferença entre os efeitos de uma variável nos diferentes níveis das demais. Na Tabela III são exemplificados os cálculos dos dois tipos de efeitos em um fatorial em dois níveis com duas variáveis (2^2) e a interpretação que pode ser atribuída a eles.

Tabela 3. Efeitos a serem analisados em planejamentos fatoriais e interpretação destes efeitos^[72].

Ensaio	X ₁	X ₂	Resposta
1	-	-	y ₁
2	+	-	y ₂
3	-	+	y ₃
4	+	+	y ₄
Efeitos		Interpretação dos Efeitos	
Efeito principal da variável $X_1 = (1/2)\{(y_2 - y_1) + (y_4 - y_3)\}$ Efeito principal da variable $X_2 = (1/2)\{(y_3 - y_1) + (y_4 - y_2)\}$		Efeito principal estatisticamente significativo indica a magnitude da influência de cada variável sobre a resposta, portanto nos permite identificar qual variável tem maior influência na resposta.	
Efeito de interação entre as variáveis $X_1 \cdot X_2 = (1/2)\{(y_1 + y_4) - (y_2 + y_3)\}$		Efeito de interação estatisticamente significativo indica que a influência de uma variável sobre a resposta depende do nível da outra (e vice-versa). Exige, portanto a análise conjunta dos efeitos principais.	

A técnica de RSM tem demonstrado grande valor na resolução de um grande número de problemas. Uma das maiores utilidades é a determinação de condições experimentais ótimas.

A RSM é baseada em duas etapas: modelagem e deslocamento^[72]. As etapas são repetidas até se chegar à região de interesse. A modelagem é freqüentemente feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos fatoriais. O deslocamento é feito no sentido de máxima inclinação do modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

A RSM faz parte de um grupo de técnicas estatísticas para a construção de modelos empíricos, onde o investigador pressupõe haver uma relação

funcional entre a(s) resposta(s) e os níveis dos fatores ou variáveis de entrada^[73], do tipo:

Equação 22 → $\eta = f(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_k)$

onde η representa uma resposta e os k ξ s representam as variáveis de entrada.

Se $k = 1$, η representa uma curva no diagrama cartesiano. Se $k=2$ tem-se uma superfície de respostas, se $k > 2$ trata-se de uma superfície de respostas no espaço dimensional $k+1$ embora, neste caso, apenas representações seccionais da superfície possam ser feitas.

Cada valor amostral y relacionado a um conjunto de níveis ($\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_k$) das variáveis de entrada, pertence a uma distribuição estatística cuja média é um $\eta = E(y)$. Portanto, a cada valor amostral y está associado um erro que pode ser denotado por ε , de forma que $\eta - y = \varepsilon$ e portanto,

Equação 23 → $y = f(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_k) - \varepsilon$

A relação fundamental para modelo quadrático com K variáveis independentes é:

Equação 24 → $Y = \xi_0 + \sum_i \xi_i x_i + \sum_i \xi_{ii} x_i^2 + \sum_{i(j)} \xi_{ij} x_i x_j + \varepsilon; i, j = 1, 2, 3, \dots, K$ ^[74]

I.14 - Objetivos

Objetivo Geral: O objetivo principal desta tese é oferecer alternativas para o tingimento do PET por meio da promoção de modificações na superfície e/ou estrutura interna do polímero, e da utilização de CO₂ supercrítico na incorporação de corantes dispersos em filmes e malhas de PET.

Objetivos específicos:

i) Modificar filmes e malhas de PET com N,N-dimetil acrilamida e/ou luz UV e estudar a capacidade de sorção de corantes dispersos.

ii) Caracterizar o PET modificado, usando análises térmicas, espectroscopia na região do infravermelho, medidas de ângulo de contato, difratometria de raio-X e ressonância magnética nuclear de ¹³C.

iii) Investigar os parâmetros de pré-tratamento e tingimento em meio aquoso e em CO₂ supercrítico utilizando planejamento fatorial e metodologia de superfície de resposta(RSM).

iv) Estudar o perfil de profundidade dos corantes dispersos em filmes de PET tingidos em meio aquoso e em CO₂ supercrítico.

v) Comparar as diferentes modalidades de tratamento de PET em relação à incorporação de corantes e comparar o desempenho dos dois tipos de corantes dispersos utilizados(corante azo e antraquinônico).

vi) Obter os coeficientes de difusão dos corantes dispersos em PET no tingimento em meio aquoso e relacionar os resultados com os dados de incorporação de corantes.

vii) Avaliar o comportamento de fase da mistura CO₂-DMAAm e CO₂-DMAAm-Corante disperso, para avaliar as melhores condições de tingimento do PET em CO₂ supercrítico.

II - METODOLOGIA

II.1 Materiais

No desenvolvimento destes trabalhos foram utilizados filmes e malhas de poli(tereftalato de etileno) comercial(fornecidas pela Seda Têxtil Ltda). Corantes(Dy Star): Azul Marinho Dianix ER-FS 200 (CI Disperse Blue 79) e Vermelho dianix E-FB (CI Disperse Red 60) Modificador: N,N-dimetil acrilamida(Fluka). Na Figura 12 podem ser visualizadas as estruturas dos corantes, do modificador e do PET.

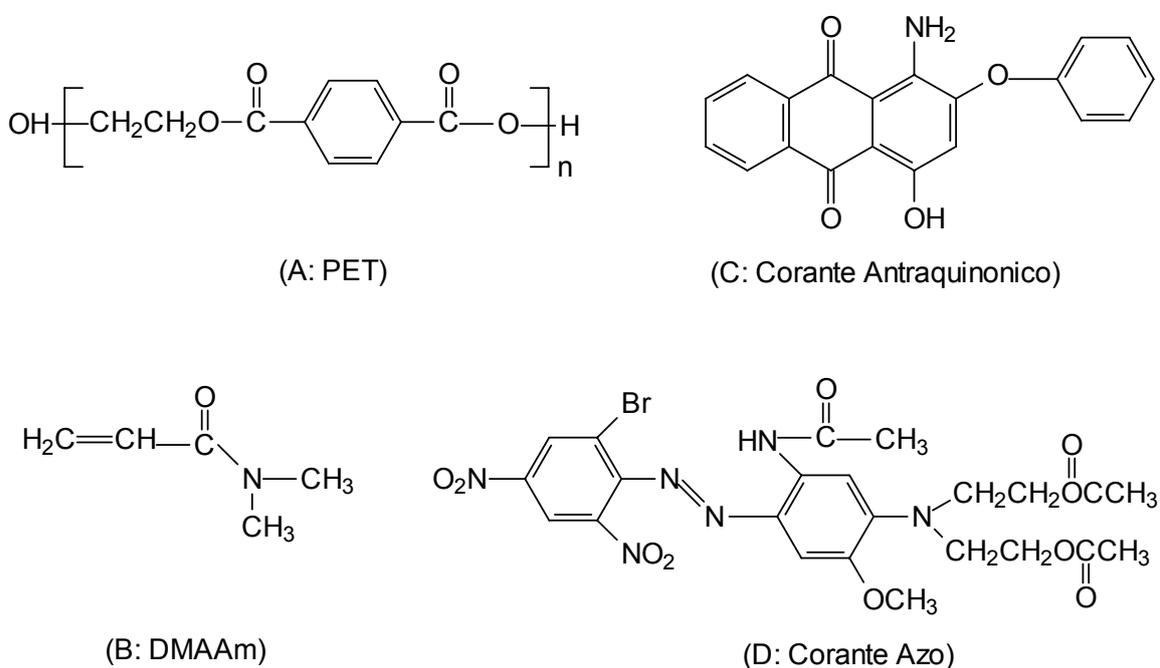


Figura 12. (A): Poli(tereftalato de etileno), (B): N,N-dimetil acrilamida (C): CI Disperse Red 60 (Vermelho dianix E-FB)(corante antraquinônico) e (D): CI Disperse Blue 79 (Azul Marinho Dianix ER-FS 200)(Corante azo).

II.2 Métodos

II.2.1 - Pré-Tratamento dos Filmes e Malhas de PET:

Tratamento em cabine de luz UV: As malhas de PET foram lavadas por 6 horas e secas. Malhas modificadas com DMAAm e malhas não modificadas foram colocadas em uma cabine de luz UV com lâmpada de vapor mercúrio de

alta pressão de 250 Watts, da marca EMPALUX. Os picos de emissão da lâmpada são em 254, 263, 297, 303 e 365 nm^[75]. As amostras foram colocadas à uma distância fixa da fonte de 5,5 cm. A cabine de luz UV foi fechada e sem ventilação o que provoca aquecimento da amostra e conseqüente tratamento térmico simultaneamente a irradiação com luz UV. Na Figura 13 é apresentada a curva de aquecimento da amostra na cabine durante os tratamentos com luz UV.

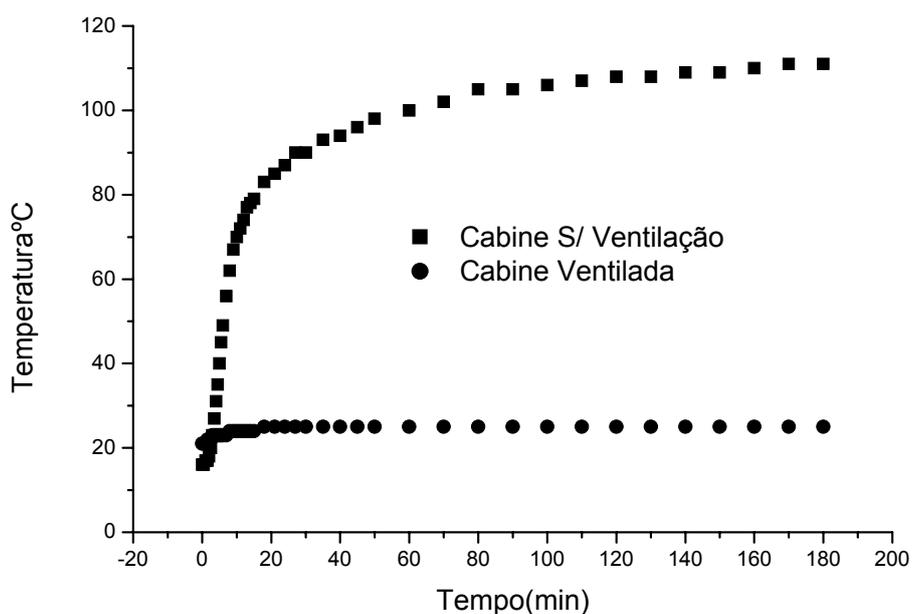


Figura 13. Curva de aquecimento da amostra na cabine de tratamento do PET com luz UV.

Tratamento com DMAAm: Filmes e malhas lavados por 6 horas e secos, bem como filmes e malhas submetidos ao tratamento com luz UV foram imersos em diferentes tempos no solvente modificador DMAAm a 85°C.

Além dos pré-tratamentos realizados apenas com luz UV ou apenas com DMAAm, outras duas modalidades de pré tratamento devem ser identificadas e distinguidas ao longo do trabalho:

- i) Sorção de DMAAm seguido de exposição à luz UV (DMAAm→luz UV)
- ii) Exposição à luz UV seguida de sorção de DMAAm (luz UV→DMAAm).

II.2.2 - Caracterização do PET modificado

Calorimetria Diferencial de Varredura(DSC): Curvas de DSC foram obtidas para avaliar alterações no pico de fusão e entalpia de fusão das amostras de PET não modificadas e modificadas com luz UV. As curvas foram obtidas em equipamento Shimadzu, modelo 50.

Termogravimetria(TGA): Curvas de TGA foram obtidas para avaliar alterações na temperatura de decomposição a nível de 10% das amostras de PET não modificadas, e modificadas com luz UV. As curvas foram obtidas em equipamento Shimadzu, modelo 50.

Espectroscopia na região do Infra Vermelho(IV): Espectros na região do infra vermelho de amostras de PET não modificadas, modificadas com DMAAm e/ou modificadas com luz UV foram obtidos em espectrômetro FTIR Bomen, mod. MB-100 nas modalidades transmissão e fotoacústica.

Medidas de ângulo de contato: Medidas de ângulo de contato foram realizadas com amostras puras, modificadas com DMAAm e/ou modificadas com luz UV para verificar alterações na tensão superficial do material. As medidas foram obtidas em equipamento TANTEC, modelo CAM-Micro.

Difratometria de Raio-X: Foram realizadas medidas de difratometria de Raio-X para avaliar a cristalinidade de malhas de PET modificadas com luz UV e malhas não modificadas. Os difratogramas foram obtidos em difratômetro de raio-X SHIMADZU modelo D6000 com radiação Cu K α , gerador de voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA

Ressonância Magnética Nuclear(RMN): Foram realizadas medidas de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estado sólido. Foram utilizadas as técnicas de polarização cruzada(CP) e rotação no ângulo mágico (MAS) para avaliar a cristalinidade de malhas de PET modificadas com luz UV e malhas não modificadas. As medidas foram realizadas em espectrômetro RMN Varian, mod. Mercury plus BB, 300 MHz.

II.2.3 – Tingimento dos Filmes e Malhas de PET

II.2.3.1 - Equipamentos:

Os filmes e as malhas não modificadas e os filmes e as malhas modificadas com DMAAm e/ou luz UV foram tingidas segundo planejamentos fatoriais e planejamentos em estrela^[72] conforme metodologia de superfície de respostas. Os tingimentos em meio aquoso e em CO₂ supercrítico foram realizados utilizando 3% de corante em relação à massa da fibra. Os tingimentos realizados em meio aquoso foram feitos em cela de vidro acoplada a um banho termostatizado(Figura 14), com relação de banho(RB)^c de 1:150(g:ml). Os tingimentos em CO₂ supercrítico foram realizados em equipamento descrito por Barbosa, A. A. O. et al^[76] e apresentado na Figura 15, sendo que o volume total da cela de tingimento foi de 20 ml.

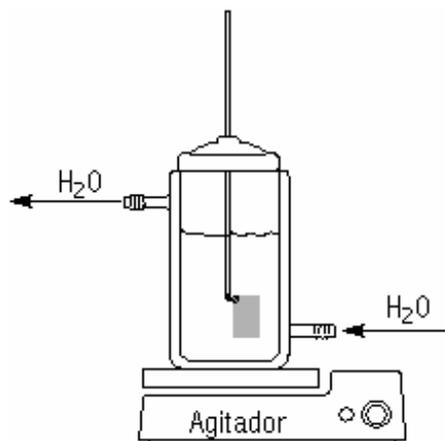


Figura 14. Sistema de tingimento em meio aquoso, com temperatura controlada.

^c RB: Relação de banho. Nela relaciona-se a massa de material a ser tingido com o volume de água utilizada no banho de tingimento. A RB é um importante parâmetro nos processos de tingimento, pois relações de banho muito baixas podem causar manchamento do artigo tingido. Pode-se observar que uma vez fixadas a RB e a percentagem mássica de corante em relação a fibra fixa-se também a concentração de corante no banho de tingimento.

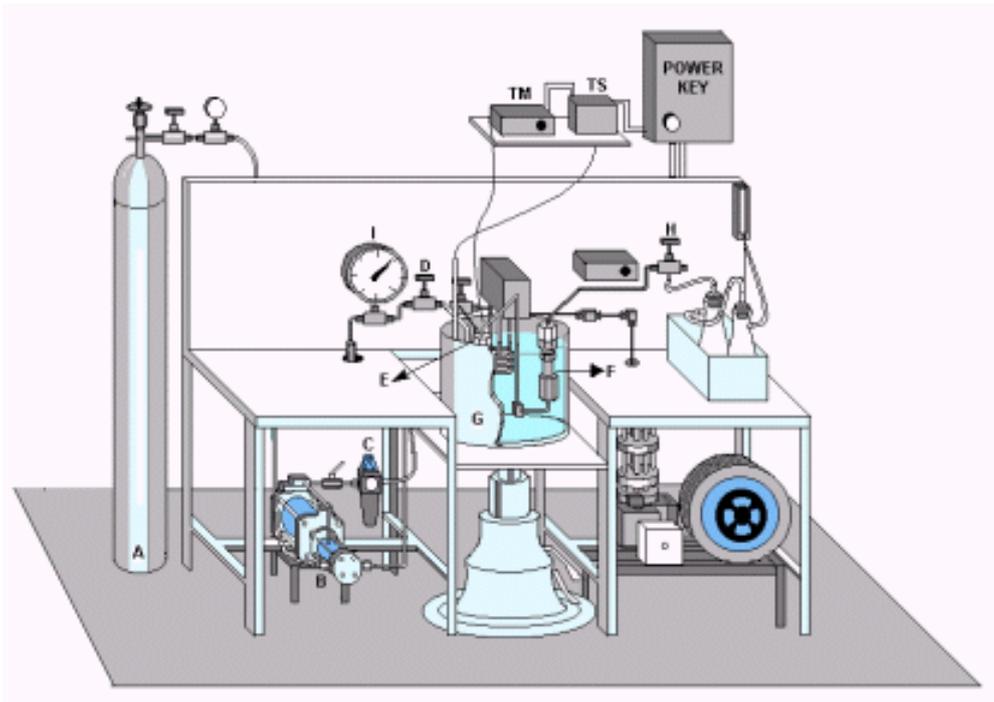


Figura 15. Equipamento de tingimento em fluido supercrítico: A: cilindro de CO₂; B: Compressor; D : Válvula de admissão; G: banho termostaticado; F: Cella de tingimento; H: Válvula de descarga; TM e TS: controladores de temperatura.

II.2.3.2 - Planejamentos estatísticos

No tingimento em meio aquoso foram utilizados planejamentos fatoriais completos para avaliar a influência das variáveis estudadas sobre a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas. Para calcular as melhores condições de modificação e tingimento das malhas de PET foram utilizados planejamentos em estrela. Os planejamentos serão apresentados na seção III – Resultados.

No tingimento em CO₂ supercrítico de filmes e malhas de PET modificados com DMAAm foi utilizado um planejamento fatorial completo 2⁶ para avaliar a influência das variáveis estudadas sobre a incorporação de corantes no PET. As variáveis e níveis desse planejamento fatorial completo 2⁶ estão ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4. Variáveis e níveis utilizados no tingimento em CO₂ supercrítico de filmes e malhas de PET modificados com DMAAm.

Variáveis Numéricas	Nível (1)	Nível (-1)
A = Tempo(min)	180	30
B = Pressão(Kgf/cm ²)	250	140
C = Temperatura(°C)	65	50
Variáveis categóricas	Nível(2)	Nível(1)
D = Tipo de PET	Malhas	Filmes
E = Tipo de corante	Antraquinônico	Azo
F= Tratamento com DMAAm	Com tratamento	Sem tratamento

No tingimento em CO₂ supercrítico de malhas de PET modificadas na modalidade luz UV→DMAAm foi utilizado um planejamento em estrela para calcular as melhores condições de tingimento das malhas de PET. As variáveis e níveis estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Variáveis e níveis utilizados para o tingimento em CO₂ supercrítico de malhas de PET modificadas na modalidade luz UV→DMAAm.

Variáveis	Níveis				
	1,4142	1	0	-1	-1,4142
Pressão(bar)	235	200	175	150	140
Tempo de Tingimento(min)	205	180	120	60	35

II.2.4 - Monitoramento da Incorporação de Corantes nos Filmes e Malhas de PET

Espectroscopia UV-vis: A quantidade de corantes absorvidos pelo PET, foram determinadas por espectroscopia UV-vis. A extração do corante do PET foi feita com N,N – Dimetil formamida(DMF) e posteriormente foi determinado a absorvância da solução do corante em DMF.

Espectroscopia Fotoacústica: Espectroscopia fotoacústica foi utilizada para monitorar o perfil de profundidade dos corantes em filmes de PET de 100µm. Foram realizadas varreduras de frequência de modulação da luz incidente sobre a amostra de 4 a 1000 Hz. Os filmes foram divididos em três grupos:

- TF: Filmes de PET tratados com DMAAm em apenas uma face
- T2F: Filmes de PET tratados com DMAAm nas duas faces
- ST: Filmes de PET não tratadas com DMAAm

As amostras TF , T2F e ST foram tingidas expondo-se apenas 1 face do filme à solução de corante azo, em diferentes tempos conforme Tabela 6 e em temperatura de 85°C. Após o tingimento as amostras foram analisadas por espectroscopia fotoacústica.

Tabela 6. Identificação das amostras tratadas com DMAAm e tingidas com corante azo em apenas 1 face. A temperatura e o tempo de tratamento foram 85°C e 15 min respectivamente.

Amostras	Não tratadas	Tratadas em uma face	Tratadas nas duas faces	Tempo de tingimento(min)
1	1ST	1TF	1T2F	5
2	2ST	2TF	2T2F	10
3	3ST	3TF	3T2F	20
4	4ST	4TF	4T2F	30
5	5ST	5TF	5T2F	60
6	6ST	6TF	6T2F	120
7	7ST	7TF	7T2F	180

II.3.5 – Obtenção dos dados de equilíbrio de fase

Para obtenção dos dados de equilíbrio de fase foi utilizada uma cela de alta pressão com volume variável. O equipamento, descrito por Corazza et al^[77], é constituído por uma cela que possui duas janelas de safira para observações visuais. Um transdutor de pressão absoluta (Smar LD 301) com

incerteza de 0.012 MPa, um programador portátil (Smar HT 201), para a aquisição de dados de pressão e uma bomba de seringa (ISCO 500D). O volume interno máximo da cela é 25 cm³ e na parte interna da cela, existe um pistão móvel que permite o controle de pressão. As transições de fase foram observadas visualmente como pontos de bolha ou pontos de orvalho. A pressão dentro da cela foi variada por meio da pressurização do pistão com CO₂, usando a bomba de seringa. A cela foi equipada ainda com um aquecedor elétrico e um controlador PID (DIGI MEC mark. SHM 112 model). O controlador foi acoplado a um termopar (PT-100, com precisão de 0,1 K). A cela foi purgada com CO₂ para eliminar o ar residual. A seguir a cela foi alimentada com DMAAm ou com a mistura DMAAm-corante previamente pesados em balança analítica com alta precisão (Ohaus Analytical Standart, com 0.0001g de precisão). A seguir o CO₂ foi bombeado para dentro da cela até atingir a composição global pré-estabelecida. A quantidade de CO₂ carregada na cela foi monitorada pela alteração do volume do vaso de transferência da bomba de seringa. A cela foi mantida em vigorosa agitação por meio de um agitador magnético. Após atingir a temperatura desejada a cela foi pressurizada até a observação de uma única fase. Neste ponto o sistema foi mantido estável por 30 min. A seguir a cela foi lentamente despressurizada (0,5 bar/min) até a observação de formação de uma nova fase. A pressão de equilíbrio foi anotada e o procedimento experimental foi repetido pelo menos 3 vezes. É importante mencionar que as replicatas garantiram uma incerteza no valor da pressão de 1 bar, o controlador de temperatura garantiu uma incerteza de 0.5 K e a fração molar do CO₂ teve uma incerteza estimada em 0.001, calculada por meio do decaimento do volume na bomba de seringa e das massas da DMAAm e do corante.

II.3 – Modelos matemáticos

II.3.1 - Equilíbrio de fase

O sucesso no uso de tecnologia em fluido supercrítico, depende do conhecimento dos diagramas de equilíbrio líquido vapor (ELV), sobretudo na região em torno do ponto crítico. Para um sistema fechado, o estado de

equilíbrio é aquele no qual a energia livre de Gibbs total (G^t) é um mínimo em relação a todas as possíveis alterações em T e P. Portanto, uma abordagem típica do ELV é expressar G^t como função do número de moles das espécies químicas em cada fase, e a seguir encontra-se o conjunto de valores de número de moles que minimiza G, levando-se em conta as restrições da lei da conservação de massa. Com essa abordagem tem-se:

Equação 25 → $T^v = T^l$

Equação 26 → $P^v = P^l$

Equação 27 → $(dG^t)_{T,P} = 0$

A equação (26), juntamente com a definição de fugacidade, conduz diretamente à utilização do critério da isofugacidade para o equilíbrio de fase.

Equação 28 → $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$

Por sua vez, o critério da isofugacidade conduz as formulações Phi/Phi e Gamma/Phi do ELV⁷⁸. A formulação Phi/Phi permite que ambas as fases sejam modeladas pela mesma equação de estado (EDE) e, além disso, a formulação Gamma/Phi é insensível à pressão. Por estas razões, a abordagem Phi/Phi é preferencialmente empregada para cálculos de ELV a altas pressões^[79].

De acordo com Cardozo-Filho^[80], o ELV de um sistema com “nc” componentes pode ser descrito pelo seguinte sistema com $2nc+2$ equações:

Equação 29 → $N^l x_i + N^v y_i - z_i = 0; i = 1,2,\dots,nc$

Equação 30 → $y_i \hat{\phi}_i^v - x_i \hat{\phi}_i^l = 0; i = 1,2,\dots,nc$

Equação 31 → $\sum_{i=1}^{nc} x_i - \sum_{i=1}^{nc} y_i = 0$

Equação 32 → $N^l + N^v - 1 = 0$

onde N^l é a fração molar da fase líquida; N^v da fase vapor; x_i , y_i e z_i são as frações molares do componente “i” na fase líquida, vapor e composição global, respectivamente. $\hat{\phi}_i^l$, $\hat{\phi}_i^v$ são os coeficientes de fugacidade do componente “i” na fase líquida e vapor, respectivamente. Os valores de z_i são conhecidos, $\sum_{i=1}^{nc} z_i = 1$, e as seguintes restrições devem ser consideradas:

$$\text{Equação 33} \rightarrow \sum_{i=1}^{nc} x_i = 1; \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1$$

O sistema apresentado acima, com $2nc+2$ equações, possui $2nc+4$ incógnitas (T , P , N^v , N^l , z_i , y_i , $i=1,2,\dots,nc$). Uma vez especificadas duas das variáveis do sistema, este apresenta solução e é única.

A equação a seguir (equação 34), juntamente com uma EDE cúbica permite a obtenção do coeficiente de fugacidade^[81].

$$\text{Equação 34} \rightarrow \ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left(\left. \frac{\partial P}{\partial n_i} \right|_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln \left(\frac{Pv}{RT} \right)$$

A EDE cúbica de Peng-Robinson(EDE-PR)(equação 35), foi escolhida, uma vez que apresenta a vantagem de necessitar de poucas informações iniciais para sua utilização(propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes puros).

$$\text{Equação 35} \rightarrow P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)}$$

onde P é a pressão do sistema, T a temperatura e v o volume molar. Para o cálculo dos coeficientes “a” e “b” da EDE-PR pode ser empregada a regra de mistura quadrática de van der Waals a dois parâmetros independentes:

$$\text{Equação 36} \rightarrow a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij}$$

Equação 37 →
$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij}$$

O parâmetro “a_{ij}” está relacionado com a energia de interação entre as moléculas dos componentes “i” e “j”, enquanto que “b_{ij}” está relacionado com o volume.

As seguintes regras de combinação foram utilizadas:

Equação 38 →
$$a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij})$$

Equação 39 →
$$b_{ij} = b_{ji} = \left[\frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \right] (1 - l_{ij})$$

Onde k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura. O parâmetro k_{ij} é associado à energia de atração entre as moléculas (a_{ij}) e o parâmetro l_{ij} é associado à energia de repulsão das moléculas (b_{ij}).

Equação 40 →
$$a_{ii} = a(T_c) \alpha(T)$$

Equação 41 →
$$b_{ii} = 0,07780R \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}}$$

onde

Equação 42 →
$$a(T_c) = \frac{0,45724R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}}$$

A função α representa a dependência do termo atrativo a(T) em relação à temperatura do sistema:

Equação 43 →
$$\alpha(T) = \left[1 + f(\omega) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2$$

f(ω) assume a forma de

Equação 44 → $f(\omega_i) = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2$

que leva em conta a dependência de “a” com a temperatura e emprega o fator acêntrico (ω) dos componentes da mistura.

Para a determinação dos parâmetros ajustáveis das equações 37 e 38, k_{ij} e l_{ij} , o método de Simulated Annealing combinado com Nelder and Mead^[18] foi aplicado à resolução do sistema de equações usando a EDE-PR com a regra de mistura quadrática de van der Waals, para minimizar a seguinte função objetivo:

Equação 45 →
$$FO = \sum_{k=1}^{NCD} \sum_{i=1}^{NPE} (P_{ik}^{CALC} - P_{ik}^{EXP})^2$$

onde NCD é o número de conjuntos de dados, NPE é o número de pontos experimentais considerados em cada conjunto, P^{calc} é a pressão calculada e P^{exp} é a pressão medida experimentalmente.

II.3.2 – Coeficiente de difusão(D): Teste Cinético.

Para obtenção dos coeficientes de difusão dos corantes no PET por meio de dados de concentração em função do tempo foi utilizado um modelo de adsorção superficial com as seguintes considerações.

- Partícula microporosa, portanto a adsorção ocorre somente na superfície e o corante migra para o interior do material;
- Difusividade efetiva constante,
- Concentração do corante na fase fluida é constante; a fase fluida contém uma quantidade em excesso do corante que não está dissolvido, a taxa de adsorção do corante pelo PET é igual a taxa de solubilização do corante na fase fluida;
- Temperatura constante;

- Resistência a transferência de massa no filme líquido ao redor do PET é negligenciável, desta forma;
- A concentração na interface (fase fluida-PET) é igual a concentração de equilíbrio;
- A transferência de massa ocorre somente na direção da espessura do PET;

Realizando um balanço de massa na partícula chegamos a equação da continuidade que descreve a difusão em regime transiente^[82](Eq 45), equivalente a segunda Lei de Fick.

$$\text{Equação 46} \rightarrow \frac{\partial q}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 q}{\partial z^2}$$

com as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\text{a) em } t = 0:$$

$$\text{Equação 47} \rightarrow q = 0$$

$$\text{b) em } z = 0 \text{ e } t > 0:$$

$$\text{Equação 48} \rightarrow q = q_e$$

$$\text{c) em } z = L \text{ e } t > 0:$$

$$\text{Equação 49} \rightarrow q = q_e$$

Notação:

- q - Concentração do corante no PET (mg/g);
- q_e - Concentração de equilíbrio do corante no PET (mg/g);
- D_e - Coeficiente de difusão do corante no PET (m²/min);
- L - Espessura do PET (m);
- t - Tempo (min);
- z - Coordenada na direção axial;

Na resolução da equação 45 foi empregado o método das linhas que aproxima as derivadas espaciais por diferenças finitas. O sistema de equações diferenciais ordinárias resultante foi resolvido usando a subrotina DASSL desenvolvida por Petzold^[83]. Os valores dos perfis de concentração do corante no PET foram utilizados para determinar a concentração média do corante.

O domínio do problema foi dividido em (ne) elementos de discretização de mesmo tamanho.

A partir dos valores do perfil de concentração do corante no PET determinou-se a concentração média do corante por meio da seguinte expressão:

$$\text{Equação 50} \rightarrow q^{Mod} = \sum_{i=1}^{ne} \frac{q_i + q_{i+1}}{2} \frac{\Delta z}{L}$$

Onde:

- ne - Número de divisões da malha de discretização;
- q_i - Concentração do corante no PET em cada ponto da malha de discretização (mg/g);
- Δz - Tamanho da malha de discretização;

A determinação do coeficiente de difusão do corante foi feita minimizando a seguinte função objetivo:

$$\text{Equação 51} \rightarrow F_{obj} = \sum_{j=1}^n (q_j^{Exp} - q_j^{Mod})^2$$

onde:

- n - Número de dados experimentais;
- q_j^{Exp} - Concentração experimental do corante no PET (mg/g);
- q_j^{Mod} - Concentração do modelo determinada do corante no PET (mg/g);

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 – Medidas de Ângulo de Contato

Foram realizadas medidas de ângulo de contato em filmes de PET para observar os efeitos dos tratamentos com luz UV e DMAAm na superfície do material. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Medidas de ângulo de contato de filmes de PET não modificados, modificados com luz UV, modificados com DMAAm, modificados na modalidade DMAAm→luz UV, modificados na modalidade luz UV→DMAAm.

Filme de PET	Ângulo de contato
Não modificado	84° ± 2
Modificado com DMAAm	60° ± 2
Modificado com luz UV	48° ± 2
Modificado DMAAm→luz UV	54° ± 2
Modificado luz UV→DMAAm	50° ± 2

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 7 podemos observar uma diminuição do ângulo de contato e conseqüente aumento na tensão de molhamento dos filmes modificados em relação ao filme não modificado. Observamos também que os filmes modificados por DMAAm→luz UV sofrem uma diminuição no ângulo de contato maior que os filmes modificados apenas com DMAAm, sugerindo que, além dos efeitos de superfície provocados pelo tratamento com DMAAm^[12] a luz UV pode estar induzindo a formação de grupos polares na superfície do PET^[84]. Os filmes que apresentam menor ângulo de contato são os filmes modificados apenas com luz UV.

III.2 – Análises Térmicas

Na Figura 16 observamos as curvas de DSC de malhas de PET irradiadas com luz UV. Na Tabela 8 são apresentados os picos de fusão e entalpias de fusão das malhas de PET irradiadas com luz UV e temperatura de

decomposição ao nível 10% das malhas de PET tratadas com luz UV em diferentes tempos.

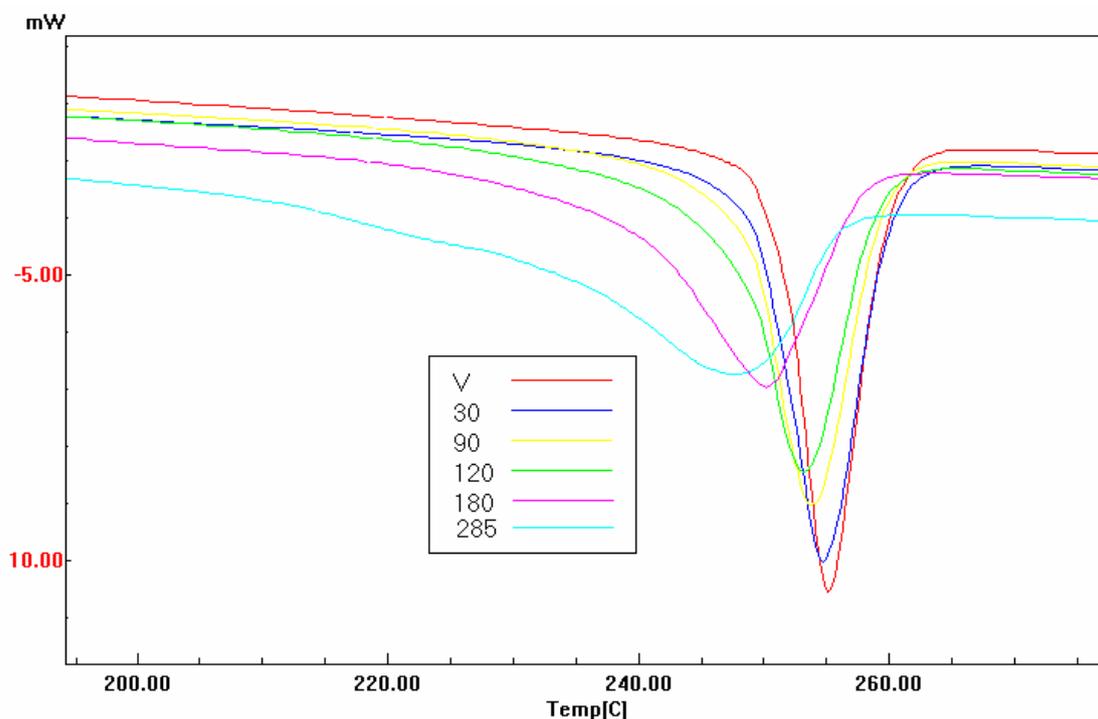


Figura 16. Curvas de DSC de malhas de PET tratadas com luz UV em diferentes tempos: V: não modificado; 30: exposto a luz UV por 30 min; 90: exposto a luz UV por 90 min; 120: exposto a luz UV por 120 min; 180: exposto a luz UV por 180 min; 285: exposto a luz UV por 285 min. Os termogramas foram obtidos com taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de N₂ de 20mL/min e massa de amostra de aproximadamente 6 mg.

Com base na figura Figura 16 pode-se observar um pequeno deslocamento e um alargamento do pico de fusão das amostras de malhas de PET após tratamento com luz UV. As entalpias de fusão das amostras foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 8. Na Figura 17 apresentamos curvas de TGA das amostras de malhas de PET tratadas com luz UV em diferentes tempos.

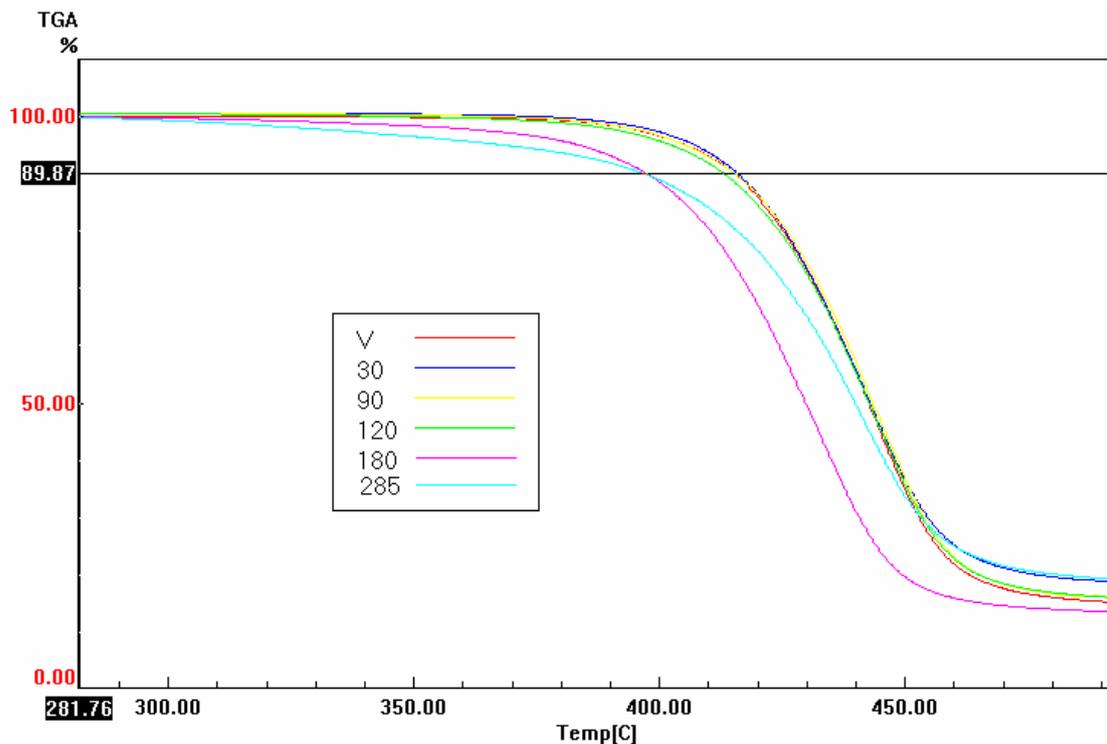


Figura 17. Curvas de TGA e temperatura de decomposição á nível de 10% das amostras de malhas de PET tratadas com luz UV em diferentes tempos: V: não modificado; 30: exposto a luz UV por 30 min; 90: exposto a luz UV por 90 min; 120: exposto a luz UV por 120 min; 180: exposto a luz UV por 180 min; 285: exposto a luz UV por 285 min.

Por meio da Figura 17 e Tabela 8 observamos que a temperatura de decomposição a nível de 10% não sofre mudanças significativas até o tempo de exposição à luz de 90 minutos, variando de 414°C (malha não modificada) até 411°C (malha exposta a luz UV durante 120 min). Para tempo de exposição de 180 min, a temperatura de decomposição em nível de 10% é 395°C.

Tabela 8. Temperatura de fusão, entalpia de fusão e Temperatura de decomposição á nível 10% das malhas de PET tratadas com luz UV em diferentes tempos.

Amostras	Pico de fusão(°C)	Temperatura de decomposição ao nível de 10%(°C)	ΔH de fusão (J/g)
PET não modificado	255	414	-44,1
30	255	414	-47,8
90	254	414	-50,1
120	253	411	-53,0
180	250	395	-56,0
285	248	394	-60,5

Alterações no tamanho e forma de cristalitos a partir de quebra de cadeias é um efeito relatado por Papaléo, R.M. et all, após bombardeamento de filmes PET com feixe de íons^[85]. Por meio da Tabela 8 observamos um aumento na entalpia de fusão do PET após tratamento com luz UV, devido provavelmente a um rearranjo mais estável dos cristalitos formados a partir da quebra de cadeias, corroborando com o alargamento do pico de fusão(Figura 16). Este rearranjo provoca variações na cristalinidade do PET. A análise dos dados de TGA permite concluir que a estabilidade térmica do PET não diminui até o tempo de exposição à luz de 120 min.

III.3 – Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na Figura 18 são apresentados os espectros de FTIR de filmes de PET submetidos à modificação luz UV→DMAAm e de filmes não modificados. Os picos em 1647 e 1612 cm^{-1} atribuídos à estiramento de C=C e C-N^[45], respectivamente, comprovam a incorporação da DMAAm ao PET modificado na modalidade luz UV→DMAAm.

Na Figura 19 são apresentados espectros de FTIR–PAS de malhas de PET submetidas à modificação luz UV→DMAAm, malhas submetidas à modificação DMAAm→luz UV, malhas de PET não modificado e malhas de PET expostas à luz UV. Observa-se a presença dos picos de DMAAm apenas

nas malhas de PET submetidas à modificação luz UV→DMAAm, confirmando a presença de DMAAm na malha modificada primeiramente com luz e depois com DMAAm. No entanto, nos espectros IV das malhas submetidas à modificação DMAAm→luz UV não é possível observar os picos referentes a DMAAm. Após o tratamento com luz UV a DMAAm não mais está presente no PET, isto se deve ao aquecimento da amostra durante tratamento da cabine de luz UV(Figura 13), o que provavelmente provoca dessorção da DMAAm. Em uma primeira observação, as amostras modificadas apenas com luz UV não apresentam diferenças nos espectros de FTIR-PAS, quando comparadas aos espectros de PET não modificado e PET submetidos à modificação DMAAm→luz UV. No entanto, os resultados de medidas de ângulo de contato(Tabela 7) evidenciam diferenças na superfície do PET quando comparamos PET modificado apenas com luz UV, PET não modificado e PET submetidos à modificação DMAAm→luz UV. Os resultados de tingimento, que serão apresentados no item III.6, também mostram que existem diferenças entre PET não modificado e PET submetidos à modificação DMAAm→luz UV, evidenciando o efeito do tratamento na modificação do PET.

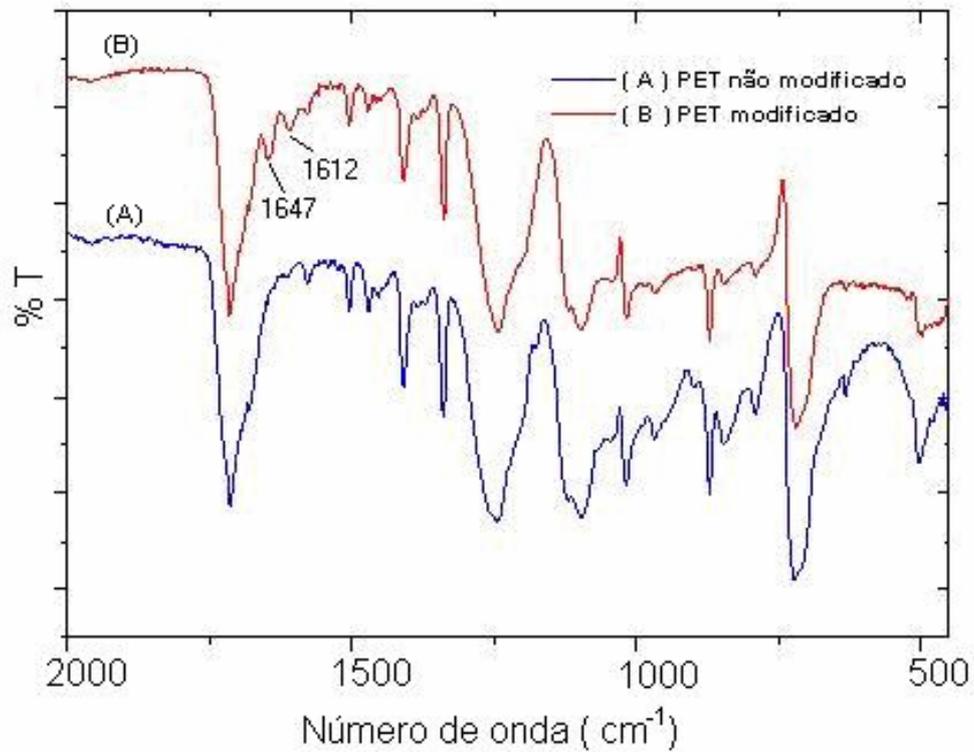


Figura 18. Espectros de FTIR de filmes de PET: (A) PET não modificado, (B) PET exposto à luz UV por 30 min, e em seguida tratados em DMAAm por 15 minutos a 85 °C.

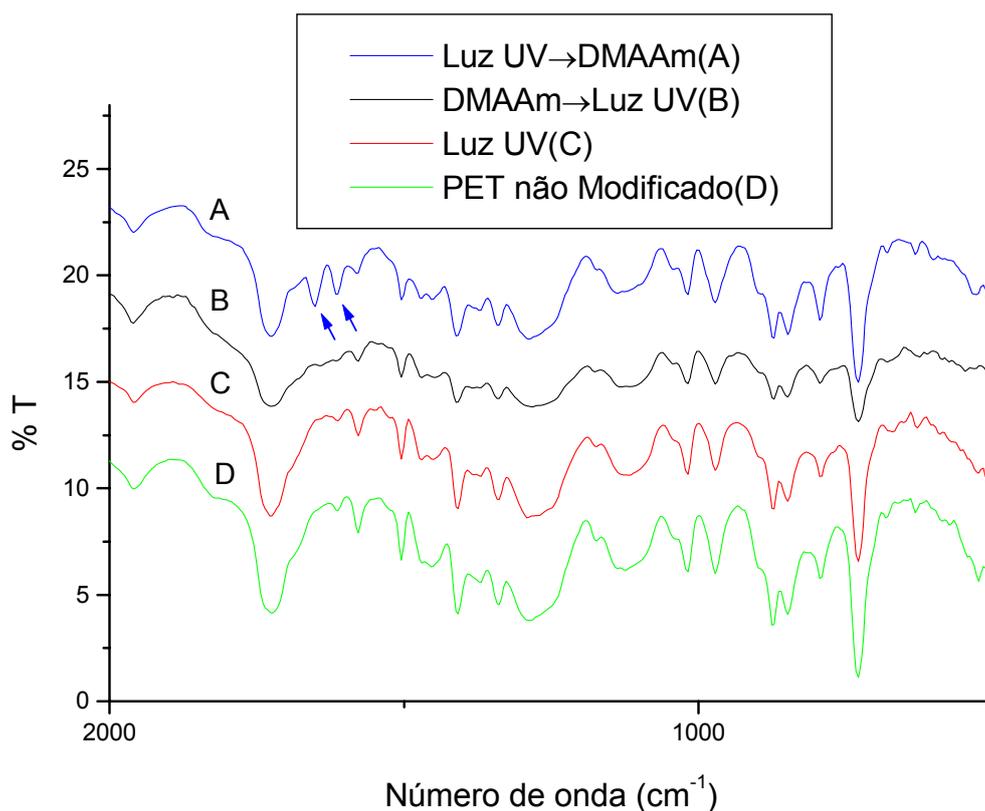


Figura 19. Espectros de FTIR-PAS de malhas de PET: (A) luz UV → DMAAm: PET exposto à luz UV por 60 min., e em seguida tratado em DMAAm por 15 minutos a 85 °C; (B) DMAAm → luz UV: PET tratado com DMAAm por 15 min a 85° e em seguida submetido à luz UV por 60 min; (C) luz UV: PET exposto à luz UV por 90 min, (D) PET não modificado.

Utilizando os espectros de FTIR-PAS, foram calculadas as áreas das bandas correspondentes a região cristalina (1342, 1018 e 875 cm^{-1}) para diversas amostras de PET. As áreas foram calculadas usando software Win-Bomen Easy, e foram normalizadas dividindo o valor de área obtido pela área da banda a 793 cm^{-1} (banda insensível a conformação do PET)^[57]. Na Figura 20 é apresentada, como exemplo, a ilustração do cálculo da área da banda a 973 cm^{-1} , para amostra de PET não modificada.

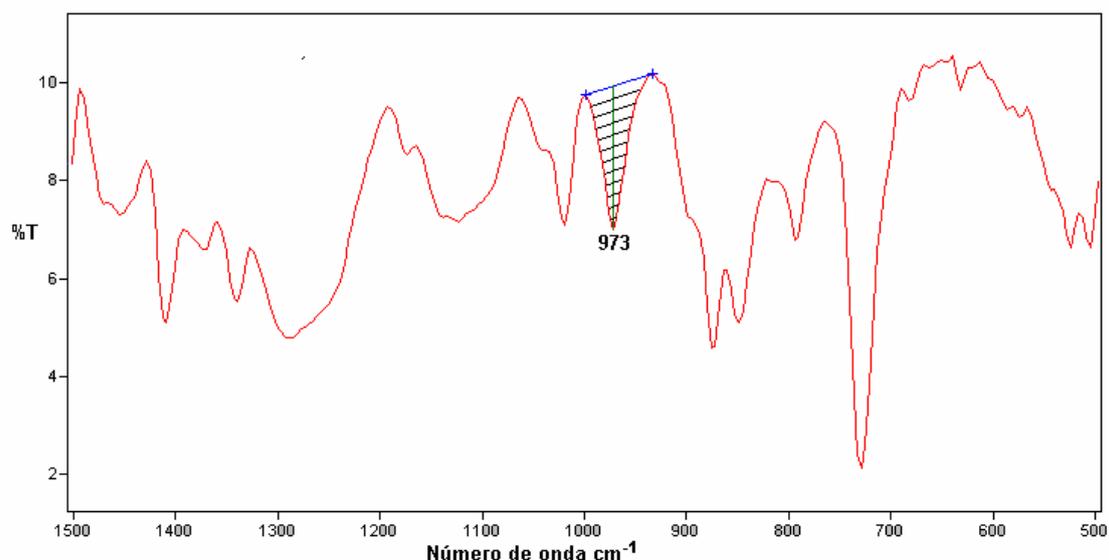


Figura 20. Espectro FTIR-PAS de amostra de PET não modificada e ilustração do cálculo da banda a 973 cm^{-1} .

O PET pode existir em três possíveis morfologias, amorfo, amorfo ordenado e estruturas cristalinas. A morfologia amorfa possui confôrmeros glicois gauche e unidades tereftalato desordenadas, diferindo da amorfa ordenada que possui conformação glicol trans e unidades tereftalato desordenadas. A forma cristalina “all trans”^d é planar, com unidades glicol trans e grupos carbonílicos coplanares com o anel benzeno. Fleming, O. S. et al^[86], por exemplo, relatam que o crescimento de bandas correspondentes ao modo de flexão do CH₂ do confôrmero trans da parte glicol em 1340 cm^{-1} indica indução de cristalinidade no PET. Na Tabela 9 apresentamos as modificações nas bandas relacionadas a conformação que podem ser utilizadas para avaliar modificações na cristalinidade do PET.

^d No anexo I apresentamos a configuração da molécula de PET conhecida como “all trans”.

Tabela 9. FTIR-PAS: Razão entre a área da banda de IV das amostras de PET/área da banda a 793cm^{-1} (banda de referência).

Malhas de PET	Área das bandas(cm^{-1}) de absorção/área da banda(cm^{-1}) de referência.		
	1342/793	1018/793	875/793
FNM	0,65	0,96	0,74
UV60	0,90	1,26	0,89
UV90	1,10	1,48	1,11
UVDM	0,52	0,71	0,53
DMUV	0,97	1,29	0,89

FNM: Malha não modificada; UV60; malha modificada com luz UV por 60 min.; UV90: malha modificada com luz UV por 90 min; UV DM; malha modificada com luz UV por 60 min e após tratada com DMAAm por 15 min a 85°C e DMUV: Malha modificada primeiro com DMAAm por 15 min a 85°C e após em cabine de luz UV por 60 min.

Após o tratamento com luz UV observa-se um aumento na intensidade dos picos em 1342cm^{-1} , 1018cm^{-1} , mostrando que o tratamento com luz UV aumenta o conteúdo trans das malhas e, portanto as malhas tratadas com luz UV são mais cristalinas que as malhas sem tratamento. Para o tempo de 90 min de tratamento com luz UV, o conteúdo trans é maior do que para o tempo de 60 min.

Para a malha tratada com luz UV(60 min) e após tratada com DMAAm(15 min)(luz UV→DMAAm) temos uma diminuição no conteúdo trans em relação à malha não modificada. Na Figura 21 apresentamos na forma de gráfico os resultados da Tabela 9. Para as malhas modificadas na modalidade DMAAm→luz UV observamos um aumento de conteúdo trans em relação à malha modificada na modalidade luz UV→DMAAm.

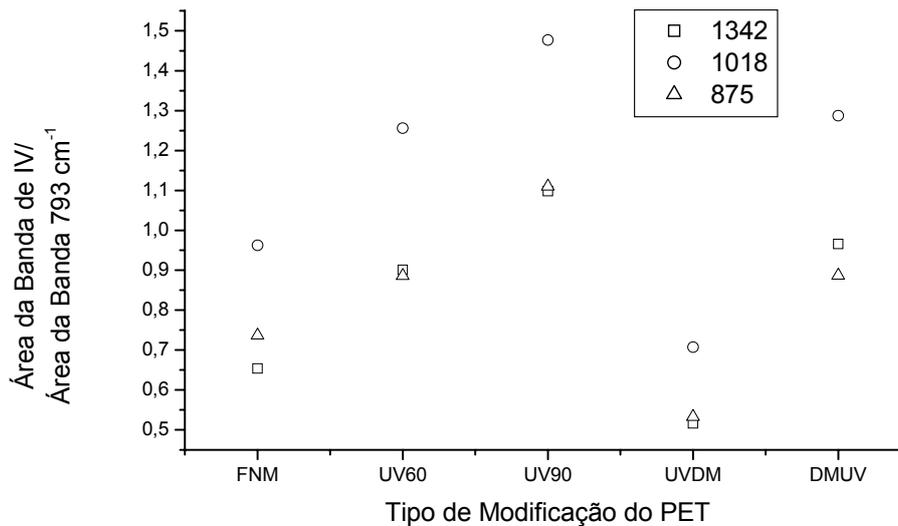


Figura 21. Área das bandas de IV em relação à banda de referência(793cm^{-1}). FNM: Malha de PET não modificado; UV60: Malha de PET exposta a luz UV por 60 min; UV 90: Malha de PET exposta a luz UV por 90 min; UVDM: Malha de PET exposta a luz UV por 60 min e tratada com DMAAm por 15 min a 85°C (luz UV→DMAAm); DMUV: malha de PET tratada com DMAAm por 15 min a 85° e após Tratadas com luz UV por 60 min(DMAAm→luz UV).

O tratamento apenas com DMAAm provoca diminuição no calor de fusão (45 J/g para filme de PET não modificado e 38J/g para filmes de PET modificado com DMAAm a 85°C e 15 min) e um aumento nos domínios do conteúdo amorfo^[12]. Portanto quando tratamos um material com DMAAm, após tratamento com luz UV, embora o material esteja com maior organização a nível estrutural, as suas lamelas são menores e obtem-se um grande volume livre no interior do material pelo dessarranjo das cadeias. Dessa forma, o material com baixo ângulo de contato e maior volume livre deverá permitir uma maior incorporação do corante durante o processo de tingimento, o que será discutido nos capítulos posteriores.

Fleming et al^[86] ao estudar os efeitos da CO_2 supercrítico sob o PET, relata a ocorrência de plastificação da fase amorfa e concomitante reorganização das cadeias poliméricas em níveis de menor energia em conformação “all trans”. O PET irradiado com luz UV apresenta maior distribuição no tamanho das lamelas(Figura 16) e aumento da entalpia de

fusão, que foi atribuído a um rearranjo mais estável dos cristalitos formados a partir da quebra de cadeias. Podemos concluir que efeito semelhante ao relatado por Fleming está ocorrendo com o PET quando irradiamos este com luz UV e aquecemos a amostra simultaneamente, resultando em um aumento do conteúdo trans das amostras de PET não modificadas ou modificadas com DMAAm, por rearranjo das cadeias da fase amorfa.

Embora outros autores tenham observado aumento do conteúdo amorfo na superfície do PET após irradiação com luz UV^[52], o tratamento empregado em cabine de luz UV é acompanhado por tratamento térmico, atingindo temperaturas de aproximadamente 110°C(Figura 13). Esse fato justifica o aumento do conteúdo trans quando realizado o tratamento com luz UV em malhas de PET não modificado ou modificadas com DMAAm. As bandas 1470, 1337, 973 e 845 cm⁻¹ que estão associadas à conformação trans da parte glicol da unidade estrutural do PET aumentam de intensidade durante estiramento e cristalização térmica^[56].

O aumento no conteúdo trans das malhas de PET após irradiação com luz UV, esta em concordância com os resultados da Tabela 8 onde observamos que a irradiação com luz UV promove um aumento na entalpia de fusão das malhas de PET. O aumento do conteúdo trans permite uma maior compactação dos cristais e conseqüentemente aumenta a quantidade de energia necessária para fundir as estruturas.

Foi realizado um planejamento fatorial 2² utilizando as variáveis tempo de exposição a luz UV e tempo de tratamento com DMAAm, a fim de verificar os efeitos destas variáveis sobre o conteúdo trans das malhas de PET, quando trabalhamos na modalidade (DMAAm→luz UV). Na Tabela 10 é apresentado, o planejamento fatorial e os resultados para a Malha modificada na modalidade DMAAm→luz UV, com base na banda de 1018 cm⁻¹.

Tabela 10. Planejamento fatorial 2^2 utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre o conteúdo trans de malhas de PET modificadas na modalidade DMAAm→luz UV.

Amostras	Variáveis		Área da banda de absorção em 1018cm^{-1} / Área da banda de referência em 793cm^{-1}
	x_1 = Tempo de tratamento com DMAAm.(min)	x_2 = Tempo de exposição à luz UV(min)	
DMUV1	15	60	1,29
DMUV2	120	60	1,44
DMUV3	15	180	1,29
DMUV4	120	180	0,98

Na Tabela 11 é apresentado os efeitos para o planejamento da Tabela 10.

Tabela 11. Efeito principal e de interação entre as variáveis do planejamento fatorial 2^2 descrito na Tabela 10.

Variáveis	Efeitos
x_1 = Tempo de tratamento com DMAAm	-----
x_2 = Tempo de exposição à luz UV	-0,23
efeito de interação $x_1 \times x_2$	-0.23

Por meio da Tabela 11 observamos um efeito negativo da variável tempo de exposição à luz UV em relação ao conteúdo trans da amostra. A ocorrência deste efeito se deve a um decréscimo no conteúdo trans quando passamos do nível mínimo para o nível máximo da variável tempo de exposição à luz UV(X_2), no nível máximo da variável tempo de tratamento com DMAAm(X_1). No entanto quando estamos no nível mínimo da variável X_1 o efeito da variável X_2 é nulo em relação ao conteúdo trans da amostra. Essa análise nos mostra, portanto, efeitos antagônicos entre as variáveis, o que está bem ilustrado na Figura 21. Pode ser observado que o fator resposta(área da banda 1018cm^{-1} /área da banda 793cm^{-1}) tem um acréscimo em função do aumento da variável X_1 quando estamos no nível mínimo da variável X_2 (60 min), no entanto, no nível

máximo de X_2 (180min), o efeito de X_1 é negativo. Esse antagonismo deverá desfavorecer a incorporação de corantes em malhas modificadas na modalidade (DMAAm→luz UV), quando comparadas com as malhas modificadas na modalidade (luz UV→DMAAm), o que será discutido nos capítulos posteriores.

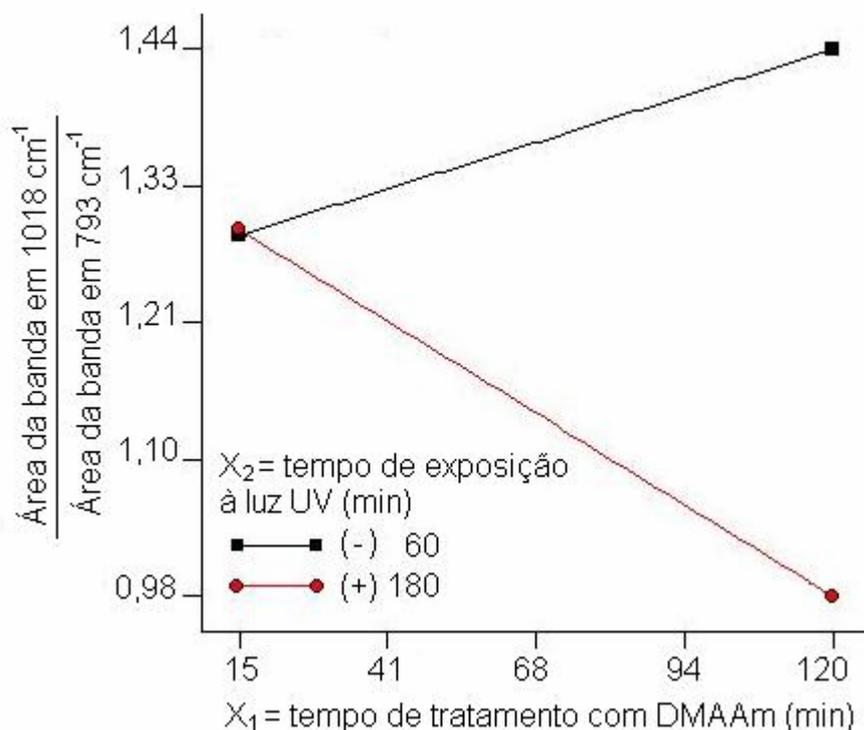
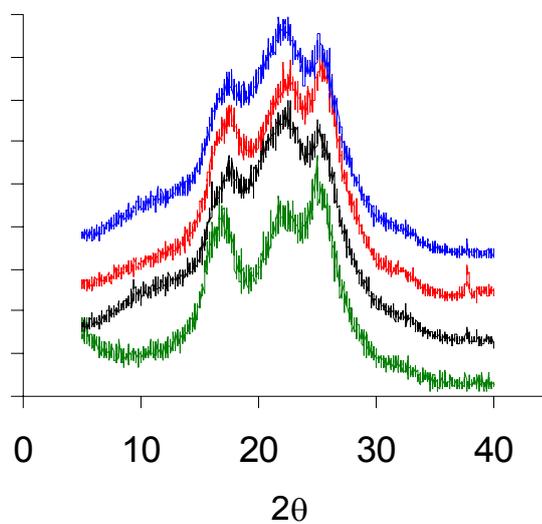
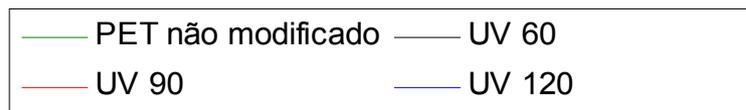


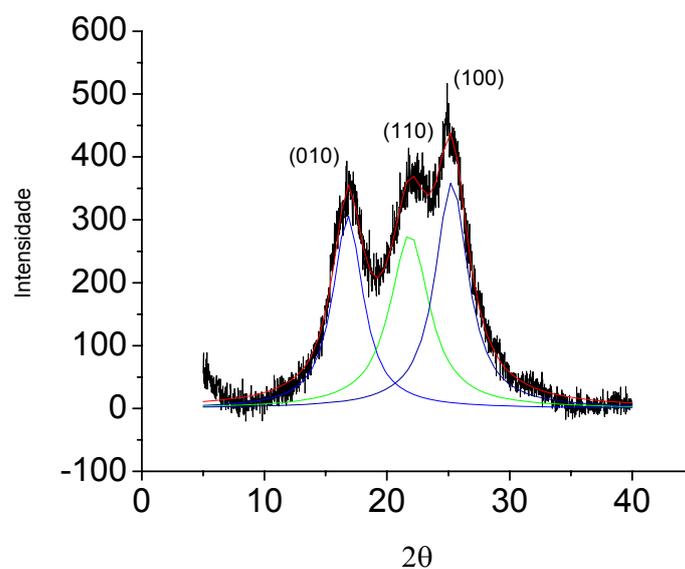
Figura 22. Interação entre as variáveis tempo de tratamento com DMAAm(X_1) e tempo de exposição a luz UV(X_2), para a modalidade de pré-tratamento do PET DMAAm→luz UV.

III.4 – Difractometria de Raio-X

Foram obtidos difratogramas de Raio-X para o PET modificado por radiação UV e malhas de PET não modificada e estão apresentados na Figura 23A. Na Figura 23B apresenta-se o difratograma de amostra de PET não modificado e as deconvoluções efetuadas.



(A)



(B)

Figura 23. Difratoograma de malhas de PET: A) Malha de PET não modificada e malhas de PET expostas a luz UV em tempos de 60, 90 e 120 min; B) Deconvolução para o difratograma da Figura 23^a correspondente a malha de PET não modificada.

Por meio da Figura 23 pode-se identificar os planos cristalográficos (010)($2\theta = 17,5^\circ$), (110)($2\theta = 22,3^\circ$) e (100)($2\theta = 25,7^\circ$), característicos de amostra de PET semi-cristalina^[87].

Por meio da deconvolução dos picos foi possível estimar a largura média de cada pico ($B_{1/2}$), que está diretamente relacionado com o tamanho dos cristais no polímero, conforme equação 20.

$$\text{Equação 20} \quad \rightarrow \quad L = \frac{K\lambda}{B_{1/2} \cos \theta}$$

Na Tabela 12 apresentamos os valores de $B_{1/2}$ para os planos cristalográficos considerados na Figura 23.

Tabela 12. Largura média ($B_{1/2}$) para os planos cristalográficos considerados na Figura 23, para amostras de PET tratadas com luz UV em cabine com aquecimento e em cabine ventilada.

Amostras de PET	Valores de $B_{1/2}$		
	(010); $2\theta = 17,5^\circ$	(110); $2\theta = 22,3^\circ$	(100); $2\theta = 25,7^\circ$
PET não modificado	$3,0 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$
Tratamento com luz UV em cabine com aquecimento			
UV60	$5,1 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$
UV90	$4,2 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$
UV120	$5,3 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$
Tratamento com luz UV em cabine ventilada			
UV 60	$2,5 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,1$
UV 90	$2,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,1$

Observa-se no material modificado com luz UV em cabine com aquecimento, em tempos de 60, 90 e 120 min apresentam um maior valor no parâmetro $B_{1/2}$ em relação aos planos cristalinos (010) e (110), quando comparados com o PET não modificado. Portanto, após o tratamento com luz UV em cabine com aquecimento ocorre uma diminuição no tamanho dos cristais do PET. No entanto, quando o tratamento com luz UV é realizado em

cabine ventilada, nos tempos de 60 e 90min não observamos os mesmos resultados. Por meio dos resultados da Tabela 12, podemos confirmar a hipótese levantada na seção anterior III.3, de que o tratamento em cabine s/ ventilação é capaz de provocar modificações internas no PET, no entanto, o tratamento em cabine ventilada, por não provocar aquecimento não provoca rearranjo interno na estrutura do PET.

III.5 – Ressonância Magnética Nuclear de carbono

Na Figura 24 apresentamos um espectro de CP/MAS ^{13}C RMN de malha de PET não modificado. Por meio das bandas em 61,94 ppm correspondente ao carbono (OCH_2) e em 164,29ppm correspondente ao carbono($\text{C}=\text{O}$) podemos avaliar a cristalinidade do PET, como demonstrado por Gabrielse et al^[71](Figura 11).

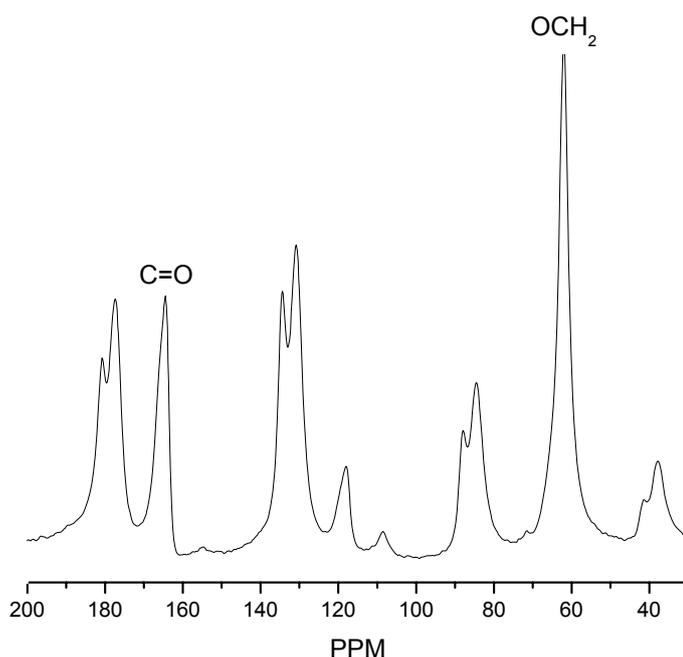


Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C de malha de PET não modificado.

Gabrielse, W. et al^[71], demonstraram que fios de PET obtidos com diferentes velocidades de fiação(500 e 5500m/min) apresentam pequenas diferenças nos espectros ^{13}C CP/MAS. Devido as diferenças de cristalinidade entre os dois fios, pode-se observar diferenças na forma dos picos referentes

ao carbono etilênico (OCH_2) e ao carbono carbonílico (CO). No material mais amorfo (500m/min), os picos são mais largos e mais simétricos, enquanto no material mais cristalino (5500m/min) temos contornos mais assimétricos e mais definidos destes picos. Em relação ao deslocamento dos picos, Gabrielse, W. et al observaram deslocamento de 62,5 (amostra cristalina) à 63,9 ppm (amostra amorfa) para o pico de carbono etilênico e de 164,5 (amostra cristalina) à 166,1 ppm (amostra amorfa) para o carbono carbonílico.

Na Figura 25 apresentamos os espectros de ^{13}C CP/MAS de PET não modificado e PET modificado por luz UV em tempos de 60 e 90 min, na faixa de deslocamento do sinal correspondente ao carbono do grupo OCH_2 .

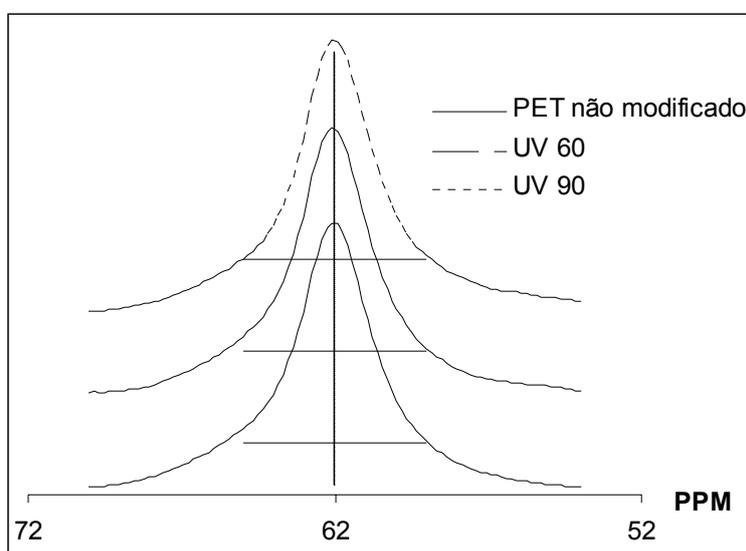


Figura 25. Espectro de ^{13}C CP/MAS de PET não modificado e PET modificado por luz UV em cabine com aquecimento em tempos de 60 e 90 min.

Por meio da Figura 25 podemos observar uma maior assimetria do pico do carbono do grupo OCH_2 referente ao material não modificado, quando comparado ao material modificado 90 min. Portanto, baseado na análise dos espectros de CP/MAS ^{13}C RMN podemos dizer que as amostras tratadas com luz UV por 90 min em cabine com aquecimento são menos cristalinas em relação as amostras não modificadas.

Na Figura 26 apresentamos curvas de ^{13}C CP/MAS na faixa de deslocamento do sinal correspondente ao carbono do grupo OCH_2 de PET não modificado e PET modificado por luz UV por 90 min, em cabine ventilada.

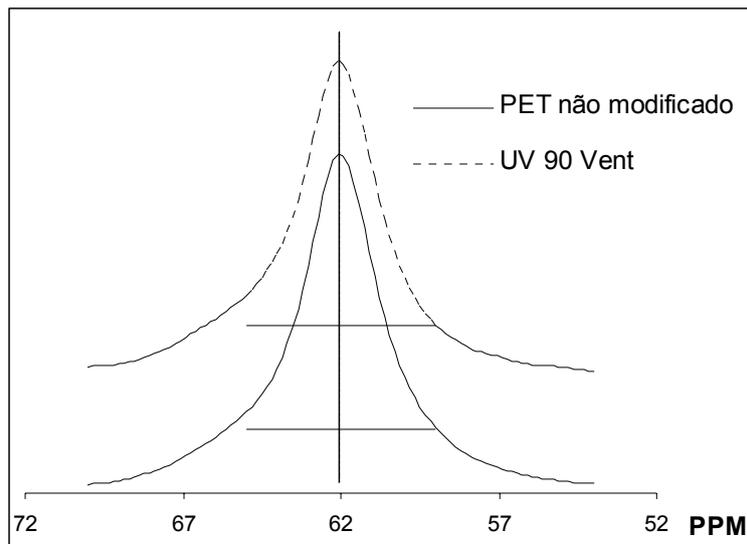


Figura 26. Espectros de CP/MAS ^{13}C RMN de PET não modificado e PET modificado por luz UV por 90 min em cabine ventilada.

Por meio da Figura 26 podemos observar que o pico do carbono do grupo OCH_2 referente ao material modificado por 90 min é assimétrico, assim como, o pico do carbono do grupo OCH_2 do PET não modificado. Dessa forma, podemos concluir que o tratamento com luz UV em cabine ventilada não provoca rearranjo interno na estrutura do PET, enquanto o tratamento com luz UV em cabine sem ventilação provoca alterações na estrutura interna do PET. Estes resultados estão em boa concordância com os resultados de difratometria de raio-X, seção III.4, onde observamos que apenas o tratamento com luz UV em cabine sem ventilação provoca alteração no tamanho dos cristais do PET.

Na Tabela 13 apresentamos as posições dos picos dos carbonos etilênicos e carbonílicos para amostras de PET não modificadas e amostras modificadas por luz UV.

Tabela 13. Deslocamentos em ppm dos picos dos carbonos etilênicos e carbonílicos para amostras de PET não modificadas e amostras modificadas por luz UV.

Núcleos	δ (ppm)			
	PET não modificado	UV60 ^a	UV90 ^a	UV90Vent ^b
OCH ₂	62,1	62,3	62,5	62,1
C=O	164,6	164,8	164,9	164,7

^a Amostra tratada com luz UV em cabine com aquecimento.

^b Amostra tratada com luz UV em cabine ventilada.

Por meio dos resultados da Tabela 13 é possível observar que não houve deslocamento significativo na posição dos picos dos carbonos dos grupos OCH₂ e do CO.

III.6 – Tingimento em meio aquoso

III.6.1 – Tratamento com DMAAm seguido pela exposição à luz UV(DMAAm→luz UV)

Na Tabela 14 apresentamos os resultados de um planejamento fatorial 2² onde as malhas foram tratadas com DMAAm, submetidas a tempos longos de exposição à luz UV e tingidas com corante antraquinônico com tempo e temperatura fixas. O planejamento e as amostras são os mesmos apresentados na Tabela 10, modificando a coluna resposta.

Tabela 14. Resultados do planejamento fatorial completo 2^2 de malhas de PET tratadas com DMAAm, submetidas a tempos longos de exposição à luz UV e tingidas com corante antraquinônico

Amostras	Variáveis		Resposta $Y_i = M_c/M_f =$ Massa de corante / Massa de malha tingida (mg/g)
	$x_1 =$ Tempo de tratamento com DMAAm.(min)	$x_2 =$ Tempo de exposição à luz UV(min)	
1	15	60	$2,2 \pm 0,2$
2	120	60	$2,5 \pm 0,2$
3	15	180	$5,2 \pm 0,2$
4	120	180	$6,4 \pm 0,2$

* temperatura de tingimento 85°C ; tempo de tingimento 3h, corante antraquinônico. (O cálculo do erro padrão está apresentado no Anexo II)

Na Tabela 15 são apresentados os efeitos principais e de interação entre as variáveis x_1 e x_2 do planejamento fatorial 2^2 apresentado na Tabela 14.

Tabela 15. Efeito principal e de interação entre as variáveis do planejamento fatorial 2^2 apresentado na Tabela 8.

Variáveis	Efeito
$x_1 =$ tempo de tratamento com DMAAm	0.7
$x_2 =$ tempo de exposição à luz	3.4
efeito de interação $x_1 \times x_2$	0.5

Por meio dos resultados da Tabela 15 observamos uma predominância do efeito tempo de exposição à luz UV em relação ao efeito tempo de tratamento com DMAAm, e uma interação positiva entre os efeitos, significativa mas pouco importante. Os resultados da Tabela 15 estão em boa concordância com os resultados da Tabela 11. Na Tabela 11 foi mostrado que para a modalidade de tratamento DMAAm→luz UV, o tempo de tratamento com DMAAm não é significativo para alterações na estrutura interna do PET, enquanto o tempo de exposição a luz UV é significativo em relação a resposta alteração no conteúdo trans das malhas de PET. Apesar do tratamento com

DMAAm provocar alterações no PET e favorecer a sorção de corante, o tempo de exposição(15 min ou 60 min) não é significativo.

Os valores de massa de corante incorporada na malha de 5,2 mg/g e 6,4 mg/g obtidos no nível máximo da variável tempo de exposição à luz UV são excelentes. No entanto, uma análise manual das malhas de PET revelou perda de resistência mecânica quando a malha é tratada no nível máximo do tempo de exposição à luz UV(180min).

Na Figura 26 apresentamos curvas de nível obtidas por meio de um modelo linear do tipo

Equação 52 → $Y = \xi_0 + \xi_1 x_1 + \xi_2 x_2 + \xi_3 x_1 x_2$

onde Y é a resposta Mc/Mf da Tabela 14, os parâmetros ξ_1 , ξ_2 e ξ_3 são os efeitos dispostos na Tabela 15 divididos por dois, x_1 e x_2 são os fatores do planejamento 2^2 apresentados na Tabela 14 e ξ_0 é a média global das respostas Y_i .

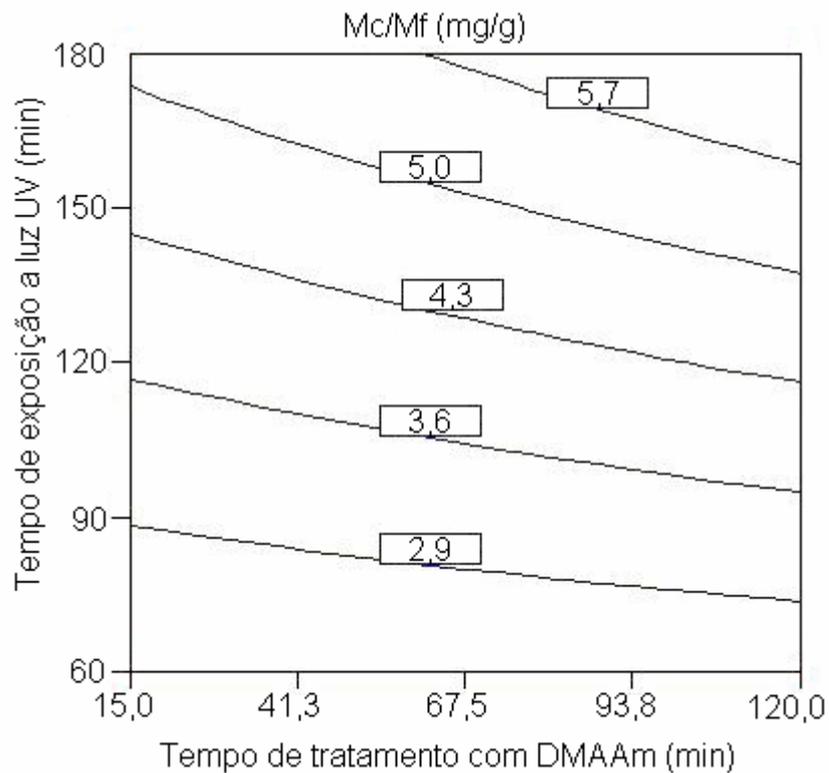


Figura 27. Curvas de nível obtidas usando o modelo de 1ª ordem (equação 52) ajustado aos resultados da Tabela 14.

A seguir realizamos um planejamento fatorial 2^3 . As variáveis e níveis são apresentados na Tabela 16. O nível máximo escolhido para a variável tempo de exposição à luz UV foi 90 min, uma vez que os resultados de análise térmica mostraram que a malha não apresenta perda de estabilidade térmica quando expostas a luz UV em tempos de exposição menores do que 120 min.

Tabela 16. Variáveis e níveis do planejamento fatorial completo 2^3 , utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.

Variáveis	Nível(1)	Nível(-1)
x_1 = tempo de tratamento com DMAAm(min.)	60	15
X_2 = tempo de Exposição à luz UV(min.)	90	30
X_3 = tempo de tingimento(min.)	180	30

Na Tabela 17 apresentamos os resultados do planejamento fatorial descrito na Tabela 16.

Tabela 17. Resultados do planejamento fatorial 2^3 utilizado avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.

Ensaio	Variáveis codificadas			Y _i = Resposta Mc/Mf(mg/g)	
	x ₁ = tempo de tratamento com DMAAm	x ₂ = tempo de exposição à luz UV	x ₃ = tempo tingimento	Corante Azo	Corante Antraquinônico
1	-1	-1	-1	1,0 ± 0,4	1,4 ± 0,2 ^a
2	1	-1	-1	1,0 ± 0,4	2,7 ± 0,2
3	-1	+1	-1	2,3 ± 0,4	1,9 ± 0,2
4	1	+1	-1	1,2 ± 0,4	2,3 ± 0,2
5	-1	-1	+1	2,3 ± 0,4	3,0 ± 0,2
6	1	-1	+1	1,8 ± 0,4	2,2 ± 0,2
7	-1	+1	+1	2,3 ± 0,4	3,3 ± 0,2
8	1	+1	+1	2,6 ± 0,4	4,7 ± 0,2

^a O cálculo do erro padrão está apresentado no Anexo II

A análise dos dados da Tabela 17 nos mostra que a quantidade de corante antraquinônico incorporada na malha modificada é maior que a quantidade de corante azo, na maioria dos pontos do planejamento. Os dados da Tabela 17 foram utilizados na construção da Tabela 18 para a análise dos efeitos principal e de interação das variáveis tempo de tratamento com DMAAm, tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento, sobre a resposta Mc/Mf.

Tabela 18. Efeito principal e efeito de interação das variáveis tempo de tratamento com DMAAm, tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento, sobre a resposta Mc/Mf, do planejamento apresentado na Tabela 17.

Variáveis	Efeitos (corante azo)	Efeitos (corante antraquinônico)
x_1 = tempo de tratamento com DMAAm	----*	0,6
x_2 = tempo de exposição à luz UV	0,6	0,7
x_3 = tempo de tingimento	0,9	1,2
Efeito de interação $x_1 \times x_2$	----*	----*
Efeito de interação $x_1 \times x_3$	----*	----*
Efeito de interação $x_2 \times x_3$	----*	0,7
efeito de interação $x_1 \times x_2 \times x_3$	----*	----*

*Efeitos sem significado físico descartados por meio de Gráfico Normal^[72].

Por meio da Tabela 18 observamos um forte efeito principal da variável tempo de tingimento sobre o fator resposta Mc/Mf para os dois corantes estudados. A variável tempo de exposição à luz UV apresenta efeito principal positivo sobre a resposta Mc/Mf para os dois corantes. A variável tempo de tratamento com DMAAm apresenta efeito principal não significativo para o corante azo e um efeito principal menor que os efeitos principais das variáveis tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento, para o corante antraquinônico, nos níveis estudados. Os resultados da Tabela 18 estão de acordo com os resultados da Tabela 15 em relação a variável tempo de tratamento com DMAAm. A variável tempo de tratamento com luz UV interfere na incorporação de corante azo e antraquinônico em malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV, uma vez que modificações estruturais que a luz UV provoca no PET variam com o tempo de exposição como pode ser observado nas Figuras 21 e 25. Além disso, as variáveis tempo de tratamento com luz UV e tempo de tingimento tem efeito de interação (sinérgico) para o corante antraquinônico. Por esta razão, verifica-se que a variável tempo de tratamento com luz UV tem influência na cinética de tingimento com corante antraquinônico das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.

Por meio da resposta M_c/M_f (corante antraquinônico) apresentada na Tabela 17 e os efeitos da Tabela 18(corante antraquinônico) podemos ajustar uma equação de 1ª ordem do tipo

Equação 53 → $Y = \xi_0 + \xi_1 x_1 + \xi_2 x_2 + \xi_3 x_3 + \xi_4 x_2 x_3$

onde Y é a resposta M_c/M_f da Tabela 17, os parâmetros ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 e ξ_4 são os efeitos da Tabela 18 divididos por 2, x_1 e x_2 são os fatores do planejamento 2^3 apresentados na Tabela 17 e ξ_0 é a média global das respostas Y_i . Na Figura 28 apresentamos as curvas de nível no tempo de tratamento com DMAAm de 38 min, variando os fatores tempo de tingimento e tempo de exposição à luz UV.

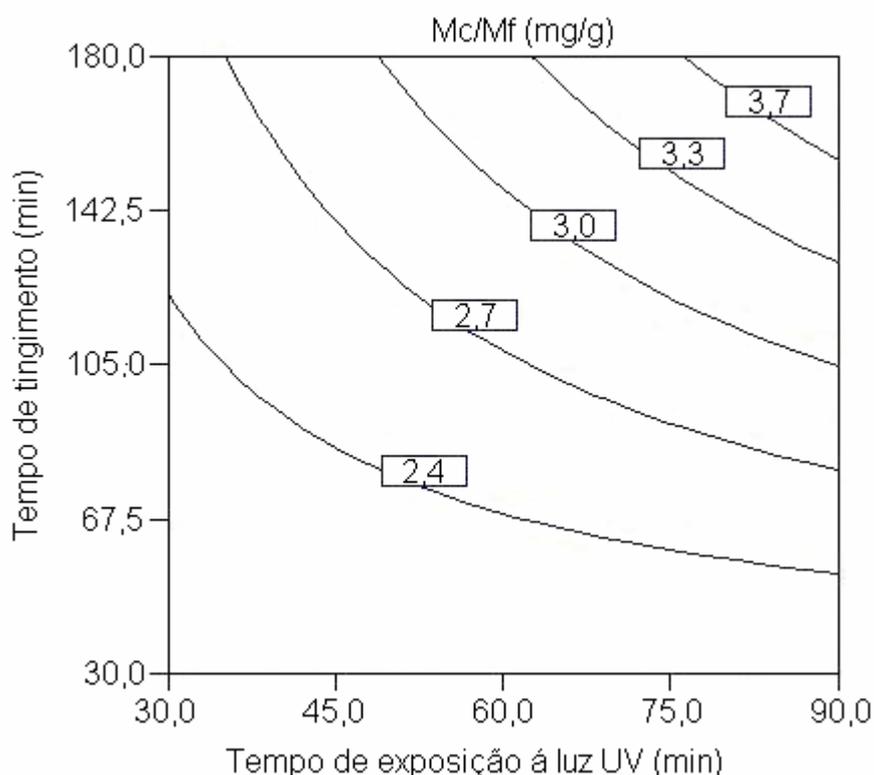


Figura 28. Curvas de nível para equação 53 ajustado aos resultados apresentados na Tabela 17(resposta M_c/M_f para corante antraquinônico).

Por meio da análise da Figura 28 observa-se que os melhores valores de incorporação de corante na malha convergem para os altos valores de tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento.

Após os planejamentos fatoriais completos foram realizados planejamentos em estrela^[72], segundo Metodologia de Superfície de

Resposta(RSM), a fim de calcular as melhores condições de modificação e tingimento em relação as variáveis tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento. A variável tempo de tratamento com DMAAm não foi utilizada no planejamento em estrela, devido ao seu efeito principal pouco significativo sobre o fator resposta Mc/Mf. Os níveis e variáveis do planejamento em estrela podem ser visualizados na Tabela 19. Os resultados do planejamento em estrela para os dois corantes estudados podem ser visualizados na Tabela 20.

Tabela 19. Variáveis e níveis do planejamento em estrela utilizado para calcular as melhores condições de modificação e tingimento das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV. (Tempo de tratamento com DMAAm=15min).

Variáveis	Nível ($2^{1/2}$)	Nível (1)	Nível (0)	Nível(-1)	Nível ($-2^{1/2}$)
x_1 = tempo de exposição à luz UV(min.)	102	90	60	30	18
x_2 = tempo de tingimento (min)	211	180	105	30	0

Tabela 20. Resultados do planejamento em estrela utilizado para calcular as melhores condições de modificação e tingimento das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.

Ensaio	Variáveis codificadas		Respostas Mc/Mf (mg/g)	
	x ₁ = Tempo de exposição à luz UV	x ₂ = Tempo tingimento	Corante Azo	Corante Antraquinônico
1	-1	-1	1,0 ± 0,4	1,4 ± 0,2 ^a
2	1	-1	2,3 ± 0,4	1,9 ± 0,2
3	-1	1	2,3 ± 0,4	3,0 ± 0,2
4	1	1	2,3 ± 0,4	3,3 ± 0,2
5	0	0	1,9 ± 0,4	2,2 ± 0,2
6	0	0	2,5 ± 0,4	2,7 ± 0,2
7	0	0	2,3 ± 0,4	2,9 ± 0,2
8	-2 ^{1/2}	0	1,7 ± 0,4	2,7 ± 0,2
9	0	2 ^{1/2}	2,6 ± 0,4	3,2 ± 0,2
10	2 ^{1/2}	0	3,8 ± 0,4	3,0 ± 0,2
11	0	-2 ^{1/2}	0,00	0,00

^a O cálculo do erro padrão está apresentado no Anexo II

O planejamento em estrela permite obter uma relação entre a variável dependente e as variáveis independentes. Para dois fatores esse planejamento consiste de um fatorial completo 2², ampliado com quatro pontos axiais e mais três pontos centrais totalizando 11 experimentos. É possível por meio de análise de regressão linear ajustar um modelo de segunda ordem descrevendo a relação entre a resposta e os fatores. O modelo pode ser obtido a partir da equação 24 e é apresentado na equação 54.

Equação 54 →
$$Y = \xi_0 + \xi_1 x_1 + \xi_2 x_2 + \xi_3 x_1^2 + \xi_4 x_2^2 + \xi_5 x_1 x_2$$

No entanto, uma análise de significância dos parâmetros do modelo pode levar a rejeição de alguns dos parâmetros ξ_i . Em alguns casos, dependendo do ajuste, pode-se eliminar os termos quadráticos o que nos levaria a um modelo linear.

Os dados da Tabela 20 (coluna de respostas Mc/Mf(corante antraquinônico) foram ajustados a um modelo de segunda ordem (equação 54) por regressão múltipla baseado no método dos mínimos quadrados. Na Tabela 21 apresentamos a análise de variância (ANOVA), para o modelo ajustado. A qualidade do ajuste do modelo é avaliada pelo parâmetro $R^2 = SQ_R/SQ_T$, e sua significância estatística pelo teste F. O parâmetro R^2 explica a porcentagem de variação nas respostas que podem ser explicadas pelo modelo ajustado^[88]. Para se definir o valor de R^2 que garante uma boa explicação da relação entre variáveis independentes e dependentes deve-se considerar as características do sistema estudado. Para realizarmos a análise de variância, os desvios dos dados obtidos experimentalmente em relação ao modelo são subdivididos em grupos conforme a fonte específica de variação, então realizamos testes de Hipótese. Para testarmos a significância dos parâmetros do modelo dividimos a média quadrática devido a regressão pela média quadrática residual, e obtemos um valor de F para a regressão, valores grande de F indicam que a variação nas respostas pode ser explicada pelo modelo ajustado. O valor de P associado ao valor de F é usado para indicar se F é grande o suficiente para indicar significância estatística. Valores de P menores que 0,05($\alpha=0,05$, ou 95% de confiança) indicam que o modelo é estatisticamente significativo. A ANOVA permite avaliar também a quantidade de variação na resposta que não pode ser explicada pelo modelo. O termo falta de ajuste indica as variações devido a inadequação do modelo. Valores de $F_{\text{falte de ajuste}}$ são obtidos pela razão entre média quadrática da falta de ajuste e media quadrática para o erro puro. Valores de $P_{\text{falte de ajuste}}$ maiores que 0,05 indicam que o que o modelo não apresenta falta de ajuste significativo em nível de 95% de confiança.

Tabela 21. ANOVA para o modelo de segunda ordem (equação 54) ajustado aos dados do planejamento em estrela da Tabela 20, considerando a resposta $Y_i = Mc/Mf$ (corante antraquinônico).

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P
Regressão	5	8,93	1,79	14,80	0,0051
Resíduos	5	0,60	0,12		
Falta de ajuste	3	0,38	0,13	1,15	0,4962
Erro puro	2	0,22	0,11		
Total	10	9,53			

Os resultados da Tabela 21 mostram que o modelo não apresenta falta de ajuste significativo ($P_{\text{falta de ajuste}} = 0,4962 > 0,05$) em nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $P = 0,0051 < 0,05$ para a regressão observa-se que pelo menos um dos parâmetros do modelo é significativo, no nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $R^2 = SQ_R/SQ_T$ observa-se que 94% dos resultados são explicáveis pelo modelo.

Na Figura 29 apresentamos a superfície de resposta obtida para o modelo de segunda ordem (equação 54) ajustado aos resultados da Tabela 20 para a coluna de respostas $Y_i = Mc/Mf$ (corante antraquinônico).

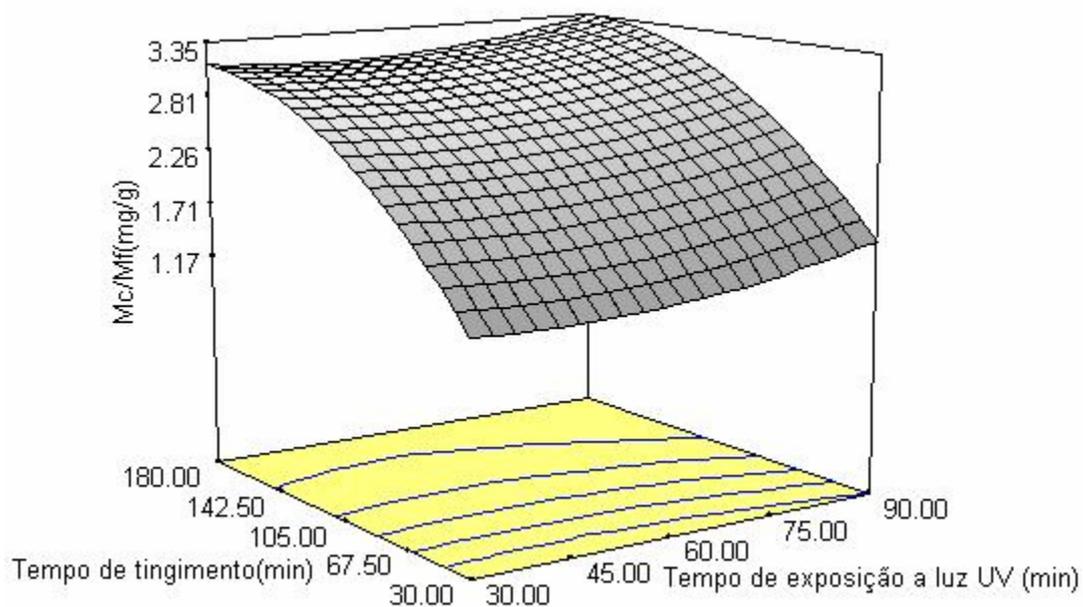


Figura 29. Superfície de resposta para o modelo ajustado aos resultados da Tabela 20 para a coluna de respostas $Y_i = Mc/Mf$ (corante antraquinônico).

A otimização do modelo nos fornece um ponto de máximo calculado de 3,4mg/g de corante antraquinônico incorporado, para um tempo de exposição à luz de 90 min e tempo de tingimento de 171 min.

A coluna de respostas Mc/Mf (corante azo) da Tabela 20 foi ajustado ao modelo de segunda ordem, descrito pela equação 54, por regressão linear múltipla, baseado no método dos mínimos quadrados. Na Tabela 22 apresentamos a ANOVA para o ajuste.

Tabela 22. ANOVA para o modelo de segunda ordem (equação 54) ajustado aos dados do planejamento em estrela Tabela 20, considerando a resposta Mc/Mf (corante Azo).

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P
Regressão	5	7,89	1,58	6,91	0,0268
Resíduos	5	1,14	0,23		
Falta de ajuste	3	1,01	0,34	4,87	0,1750
Erro puro	2	0,14	0,069		
Total	10	9,04			

Por meio da Tabela 22 podemos concluir que o modelo não apresenta falta de ajuste significativo ($P_{\text{falta de ajuste}} = 0,1750 > 0,05$) em nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $P = 0,0268 < 0,05$ para a regressão observa-se que pelo menos um dos parâmetros do modelo é significativo, no nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $R^2 = SQ_R/SQ_T$ observa-se que 87% dos resultados são explicáveis pelo modelo.

A superfície de resposta obtida utilizando os parâmetros do modelo são apresentados na Figura 30.

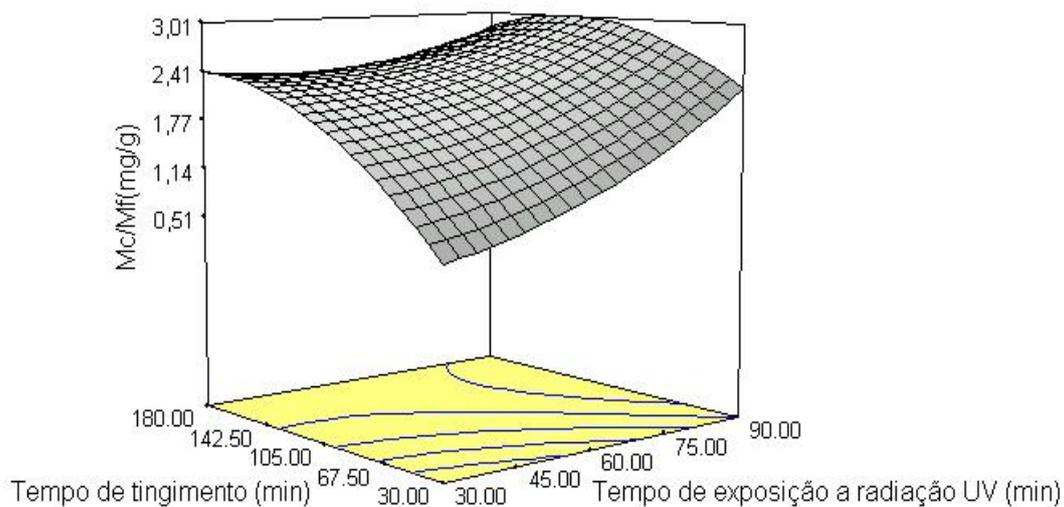


Figura 30. Superfície de respostas para o modelo descrito pela equação 54 ajustado aos dados do planejamento em estrela da Tabela 20, considerando a resposta M_c/M_f (corante Azo).

Por meio da equação geradora da superfície apresentada na Figura 30 obtivemos valor de máximo de incorporação de corante azo na malha de 3,5mg/g(M_c/M_f) com tempo de tingimento de 119 min tempo de exposição a luz UV de 102 min e tempo de tratamento com DMAAm de 15 min.

III.6.2 - Tratamento com luz UV seguido pela imersão em DMAAm(luz UV→DMAAm)

Utilizando as variáveis e níveis descritos na Tabela 16 foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 para avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm. Na Tabela 23 são apresentados os resultados do planejamento fatorial para os corantes azo e antraquinônico.

Tabela 23. Resultados do planejamento fatorial completo 2^3 utilizado avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por luz UV → DMAAm.

Ensaio	Variáveis codificadas			Resposta Mc/Mf(mg/g)	
	x_1 = Tempo de tratamento com DMAAm	x_2 = Tempo de exposição à luz UV	x_3 = Tempo tingimento	Corante Azo	Corante Antraquinônico
1	-1	-1	-1	2,4 ± 0,4	2,7 ± 0,4
2	1	-1	-1	1,7 ± 0,4	3,0 ± 0,4
3	-1	+1	-1	3,2 ± 0,4	3,5 ± 0,4
4	1	+1	-1	3,4 ± 0,4	3,5 ± 0,4
5	-1	-1	+1	3,3 ± 0,4	4,6 ± 0,4
6	1	-1	+1	3,9 ± 0,4	4,1 ± 0,4
7	-1	+1	+1	4,2 ± 0,4	5,7 ± 0,4
8	1	+1	+1	5,4 ± 0,4	5,6 ± 0,4

A O cálculo do erro padrão está apresentado no Anexo II

A análise dos dados da Tabela 23 nos mostra que a quantidade de corante antraquinônico incorporada na malha modificada é maior que a quantidade de corante azo, em todas as condições estudadas. Os dados da Tabela 23 foram utilizados na construção da Tabela 24 para a análise dos efeitos principal e de interação das variáveis tempo de tratamento com DMAAm, tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento, sobre a resposta Mc/Mf.

Tabela 24. Efeito principal e efeito de interação das variáveis tempo de tratamento com DMAAm, tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento sobre a resposta Mc/Mf, do planejamento apresentado na Tabela 23.

Variáveis	Efeitos (corante azo)	Efeitos (corante antraquinônico)
x_1 = tempo de tratamento com DMAAm	0,4	----*
X_2 = tempo de exposição à luz UV	1,2	1,0
x_3 = tempo de tingimento	1,6	1,8
efeito de interação $x_1 \times x_2$	0,4	----*
efeito de interação $x_1 \times x_3$	0,6	----*
efeito de interação $x_2 \times x_3$	----*	----*
Efeito de interação $x_1 \times x_2 \times x_3$	----*	----*

* Efeitos sem significado físico descartados por meio de Gráfico Normal.

Por meio dos resultados da Tabela 24, podemos observar que a variável tempo de exposição a DMAAm tem efeito não significativo para incorporação de corantes antraquinônicos, descartado por meio de análise de gráfico normal(Figura 31). Para o corante azo o efeito da variável tempo de exposição a DMAAm é o menos importante para a incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por luz UV→ DMAAm. Estes resultados são similares aos resultados obtidos para tingimento de malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV,

Por meio dos resultados da Tabela 24 podemos observar ainda que o tempo de tingimento tem maior efeito principal sobre a resposta Mc/Mf para o corante azo e para o corante antraquinônico, seguido pelo tempo de exposição à luz. A interação entre as variáveis tempo de tingimento e tempo de exposição à luz UV é sinérgico. Por esta razão, percebe-se que variável tempo de tratamento com luz UV tem influência na cinética de tingimento com corante azo e antraquinônico das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.

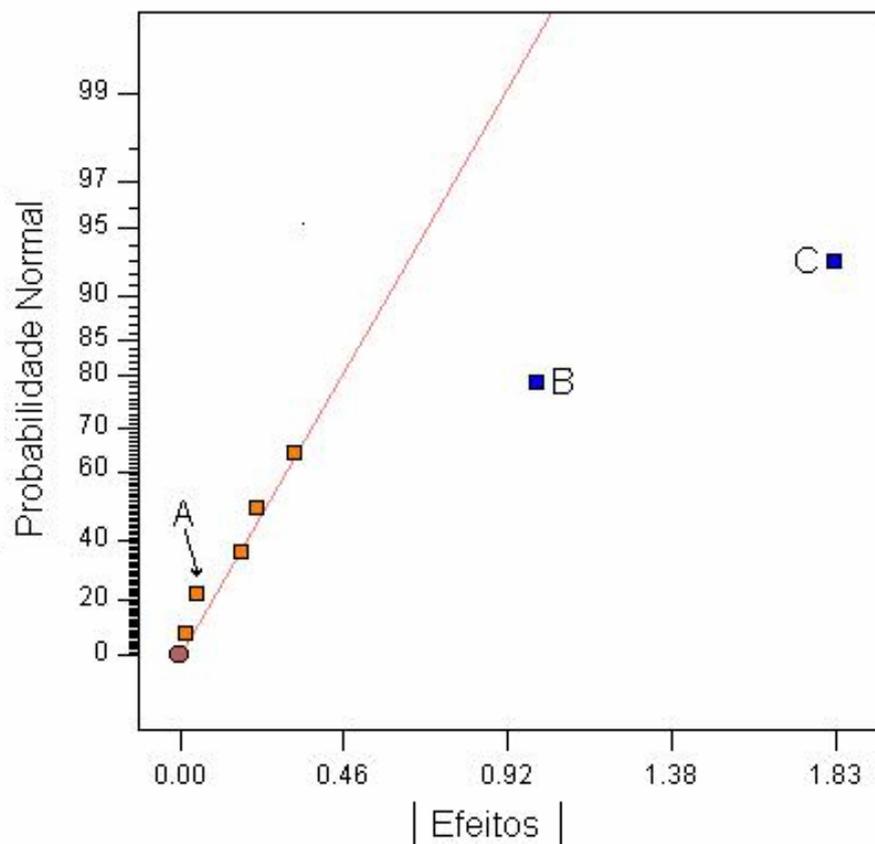


Figura 31. Gráfico Normal dos efeitos da Tabela XVIII para o corante antraquinônico.

As melhores condições de modificação e tingimento em relação as variáveis tempo de exposição à luz UV e tempo de tingimento foram obtidas por meio de planejamento em estrela, utilizando os níveis especificados na Tabela 19. Na Tabela 25 apresentamos os resultados do planejamento em estrela utilizado para calcular as melhores condições de modificação e tingimento das malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm. A variável tempo de tratamento com DMAAm não foi utilizada pois seu efeito principal é pequeno em relação aos efeitos principais das variáveis tempo de tingimento e tempo de exposição à luz UV, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 25. Resultados do planejamento em estrela utilizado para calcular as melhores condições de modificação e tingimento das malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm.

Ensaio	Variáveis codificadas		Respostas Mc/Mf (Mg/g)	
	x ₁ = tempo de exposição à luz UV	x ₂ = tempo de tingimento	Corante Azo	Corante Antraquinônico
1	-1	-1	2,4 ± 0,4	2,7 ± 0,4
2	1	-1	3,2 ± 0,4	3,5 ± 0,4
3	-1	1	3,3 ± 0,4	4,6 ± 0,4
4	1	1	4,2 ± 0,4	5,7 ± 0,4
5	0	0	4,3 ± 0,4	4,9 ± 0,4
6	0	0	5,4 ± 0,4	5,2 ± 0,4
7	0	0	4,6 ± 0,4	6,3 ± 0,4
8	-2 ^{1/2}	0	2,8 ± 0,4	2,7 ± 0,4
9	0	2 ^{1/2}	4,4 ± 0,4	6,1 ± 0,4
10	2 ^{1/2}	0	4,6 ± 0,4	5,0 ± 0,4
11	0	-2 ^{1/2}	0,00	0,00

^a O cálculo do erro padrão está apresentado no Anexo II

Foi ajustado um modelo de segunda ordem (equação 54) aplicado aos resultados do planejamento apresentado na Tabela 25 em relação a $Y_i = M_c/M_f$ (corante antraquinônico). Os resultados da análise da variância são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. ANOVA para o modelo de segunda ordem (equação 54) ajustado aos dados do planejamento em estrela da Tabela 25, considerando a resposta Mc/Mf (corante antraquinônico).

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P
Regressão	5	30.18	6.04	6.23	0.0331
Resíduos	5	4.84	0.97		
Falta de ajuste	3	3.72	1.24	2.21	0.3263
Erro puro	2	1.12	0.56		
Total	10	35.03			

Por meio da Tabela 26 podemos observar que o modelo não apresenta falta de ajuste significativo ($P_{\text{falta de ajuste}} = 0,3263 > 0,05$) em nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $P = 0,0331 < 0,05$ para a regressão observa-se que pelo menos um dos parâmetros do modelo é significativo, no nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $R^2 = SQ_R/SQ_T$ observa-se que 86% dos resultados são explicáveis pelo modelo. Na Figura 32 apresentamos a superfície de respostas obtida por meio do modelo.

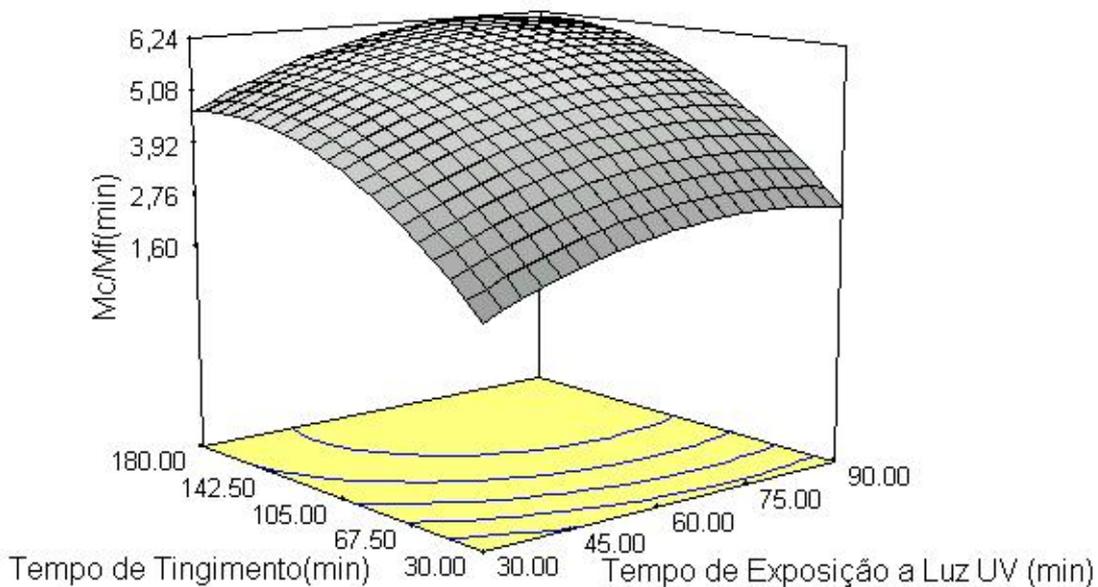


Figura 32. Superfície de resposta gerada pela equação 54 ajustado aos dados do planejamento em estrela apresentado na Tabela 25, considerando a resposta M_c/M_f (corante antraquinônico).

A otimização dos resultados, por meio da superfície de resposta(Figura 32) indica para o corante antraquinônico um valor de incorporação de corante na Malha de 6,3mg/g(M_c/M_f) com tempo de tingimento = 164min, tempo de exposição à luz UV = 77 min.

O modelo de segunda ordem descrito apresentado na equação 54 foi ajustado aos resultados do planejamento apresentado na Tabela 25 em relação a $Y_i = M_c/M_f$ (corante azo). Os resultados da análise da variância são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27. ANOVA para o modelo de segunda ordem (equação 54) ajustado aos dados do planejamento em estrela descrito na Tabela 25, considerando a resposta Mc/Mf (corante Azo).

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P
Regressão	5	19,01	3,80	5,83	0,0378
Resíduos	5	3,26	0,65		
Falta de ajuste	3	2,54	0,85	2,47	0,3142
Erro puro	2	0,73	0,36		
Total	10	22,27			

Os resultados da Tabela 27 mostram que o modelo não apresenta falta de ajuste significativo ($P_{\text{falta de ajuste}} = 0,3142 > 0,05$) em nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $P = 0,0378 < 0,05$ para a regressão observa-se que pelo menos um dos parâmetros do modelo é significativo, no nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $R^2 = SQ_R/SQ_T$ observa-se que 85% dos resultados são explicáveis pelo modelo. Na Figura 33 apresentamos a superfície de respostas obtidas por meio do modelo.

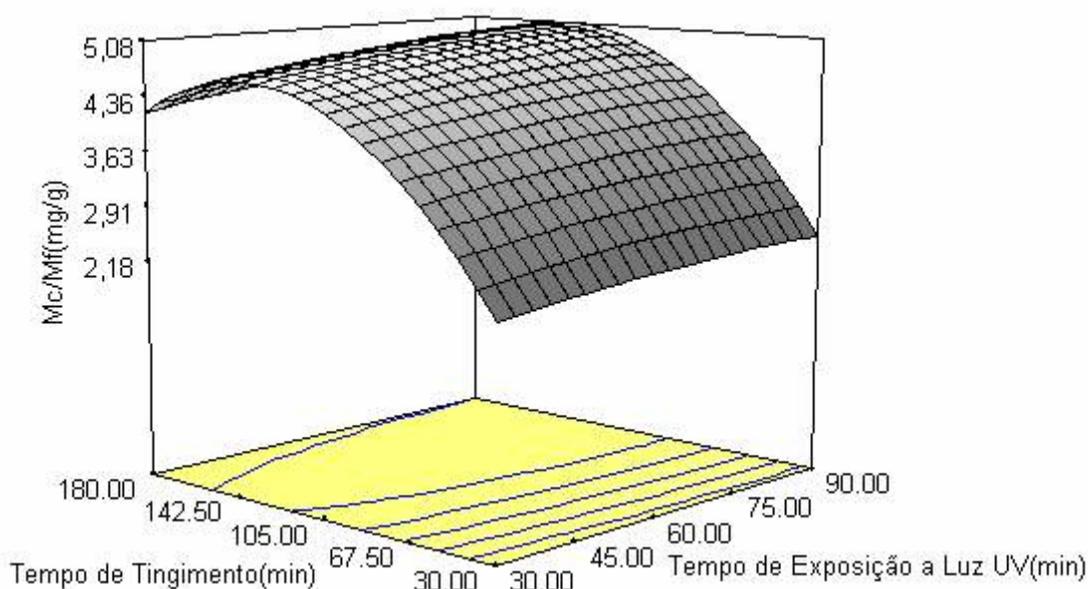


Figura 33. Superfície de respostas gerada pelo modelo de segunda ordem (equação 54) ajustado aos resultados do planejamento em estrela apresentados na Tabela 25 (coluna Mc/Mf (corante azo)).

A otimização do modelo permitiu calcular o valor de máximo para a incorporação de corante azo na fibra de 5,2 mg/g(M_C/M_F) com tempo de tingimento = 138min, tempo de exposição à luz UV = 78 min.

III.6.3 – Análise Conjunta das duas Modalidades de Pré-tratamento: luz UV →DMAAm e DMAAm→luz UV.

Na Tabela 28 apresentamos os resultados no ponto de máximo teórico para cada modalidade de tratamento e para os dois tipos de corantes utilizados.

Tabela 28. Pontos de máximo obtidos a partir das superfícies de respostas para cada modalidade de tratamento e para os dois tipos de corantes utilizados.

Pré-tratamento	Corante azo	Corante antraquinônico
luz UV → DMAAm	$X_1=78\text{min}; X_2=138\text{min};$ $M_C/M_F = 5,2 \text{ mg/g}$	$X_1=77\text{min}; X_2=164\text{min}$ $M_C/M_F = 6,3 \text{ mg/g}$
DMAAm → luz UV	$X_1=102\text{min}; X_2=119\text{min};$ $M_C/M_F=3,5 \text{ mg/g}$	$X_1=90\text{min}; X_2=171\text{min}$ $M_C/M_F = 3,4 \text{ mg/g}$

Na Tabela 29 apresentamos os pontos de máximo obtidos pelo modelo juntamente com pontos de máximo obtidos experimentalmente.

Tabela 29. Comparação entre o ponto de máximo experimental e o ponto de máximo teórico.

Pré- tratamento	máximo calculado pelo modelo (mg/g)		máximo obtido experimentalmente (mg/g)	
	Corante	Corante	Corante	Corante
	Azo	Antraquinônico	Azo	Antraquinônico
luz UV → DMAAm	$5,2 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,4$	$6,0 \pm 0,4$
DMAAm → luz UV	$3,5 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,2$

Por meio dos dados da Tabela 29 podemos verificar que o pré-tratamento luz UV→DMAAm é mais eficiente que o tratamento DMAAm→luz UV em tingimento em meio aquoso para os dois corantes estudados. O melhor resultado experimental de sorção de corante foi obtido com o pré-tratamento luz UV→DMAAm e corante antraquinônico. Os desvios em relação aos valores obtidos demonstram uma boa eficácia do método na obtenção dos valores de máximo para os experimentos.

Para comparar os tingimentos em todas as modalidades de tratamento com os mesmos parâmetros de tratamento e tingimento foram realizados experimentos com corante azo nas seguintes condições: Tempo de exposição à luz UV = 102 min e tempo de tingimento = 119min. Na Tabela 30 apresentamos os resultados destes experimentos

Tabela 30. Mc/Mf obtidos para o tingimento de malhas de PET em todas as modalidades de tratamento com os mesmos parâmetros de tratamento e tingimento. Corante azo.

Tratamento	Mc/Mf(mg/g)
Não modificado	1,4 ± 0,2
DMAAm	1,7 ± 0,2
luz UV	2,6 ± 0,3
DMAAm→luz UV	3,7 ± 0,4
luz UV→DMAAm	4,7 ± 0,4

Para o corante antraquinônico os ensaios foram realizados nas seguintes condições : Tempo de exposição à luz de 77 min e tempo de tingimento de 164 min. Os resultados são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31. Mc/Mf obtidos para o tingimento de malhas de PET em todas as modalidades de tratamento com os mesmos parâmetros de tratamento e tingimento. Corante Antraquinônico.

Tratamento	Mc/Mf(mg/g)
Não modificado	2,5 ± 0,3
DMAAm	4,0 ± 0,2
luz UV	3,4 ± 0,3
DMAAm→luz UV	3,3 ± 0,2
luz UV→DMAAm	6,6 ± 0,4

Na Figura 34 são ilustrados os resultados das Tabelas 30 e 31.

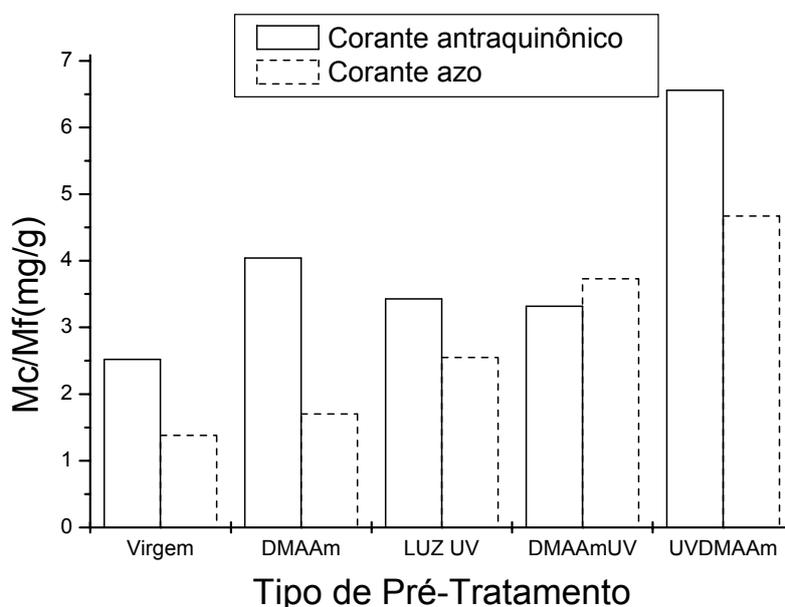


Figura 34. Relação Mc/Mf obtidas para o tingimento em meio aquoso de malhas de PET, para os diferentes tipos de tratamentos.

Observa-se por meio da Figura 34 que o tratamento luz UV→DMAAm é o mais eficiente para os dois tipos de corantes utilizados. Observa-se ainda que, com exceção ao tratamento DMAAm→luz UV para todos os outros tipos de pré-tratamento o corante antraquinônico atinge níveis maiores de incorporação na malha.

III.6.4 – Obtenção dos coeficientes de difusão para os sistemas de tingimento.

Por meio das superfícies de respostas obtidas nas seções II.6.1 e II.6.2 foi possível obter curvas de concentração de corante nas malhas de PET modificadas (M_c/M_f) em função do tempo para vários tempos de tratamento de PET com luz UV. A partir das curvas de concentração de corante nas malhas de PET em função do tempo foi possível ajustar o modelo matemático apresentado na seção III.3.2, para teste cinético e cálculo do coeficiente de difusão, para os dois corantes utilizados nos dois tipos de PET modificados (luz UV \rightarrow DMAAm e DMAAm \rightarrow luz UV).

Na Figura 35 apresentamos uma curva de concentração em função do tempo calculada por meio do modelo cinético apresentado na seção III.3.2, e pontos do modelo estatístico (equação 54) obtidos da Figura 29 no tempo de 90 min de tratamento de PET com luz UV.

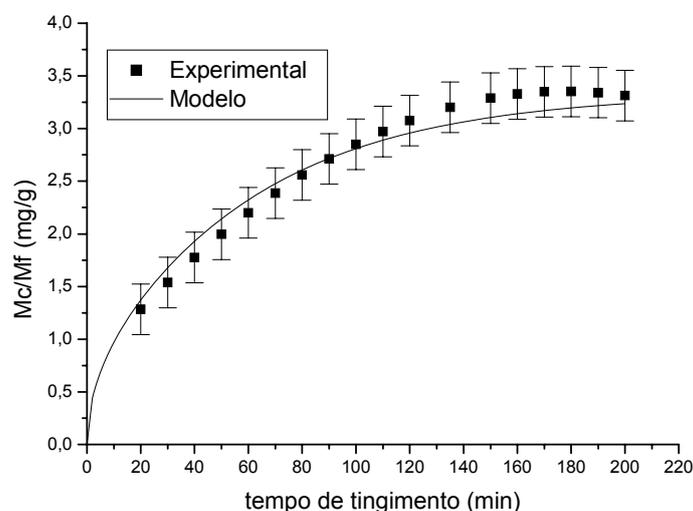


Figura 35. Concentração em função do tempo calculada por meio do modelo cinético e pontos obtidos da Figura 29 no tempo de 90 min de tratamento de PET com luz UV.

Por meio da Figura 35 observa-se que os pontos obtidos pelo modelo estatístico e a curva obtida pelo modelo cinético estão em boa concordância. Por meio das curvas obtidas pelo modelo cinético baseado na segunda lei de

Fick foi possível obter o coeficiente de difusão para cada corante em cada tipo de malha de PET modificada.

Para compararmos os coeficientes de difusão no mesmo tempo de tratamento das malhas de PET com luz UV escolheu-se o tempo de 90 min de tratamento de PET com luz UV, uma vez que os melhores resultados de incorporação de corantes nas malhas de PET ocorreram entre 77 e 102 min de tratamento de PET com luz UV. Para ajudar a interpretar os resultados de incorporação de corantes nas malhas de PET modificadas (seção III.6.1 e III.6.2) os coeficientes de difusão foram calculados nos melhores tempos de tratamento do PET com luz UV, apresentados na Tabela 28.

O coeficiente de difusão para os dois tipos de corantes no tingimento das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV e por luz UV→DMAAm são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Coeficiente de difusão para os dois tipos de corantes no tingimento de malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV e por luz UV→DMAAm.

Corante Disperso	Tratamento	Tempo (min) de exposição à luz UV	D (cm ² /min) x 10 ⁵
Azo	DMAAm→luz UV	102	4.9 ± 0.3
		90	3.8 ± 0.2
	luz UV→DMAAm	78	2.1 ± 0.1
		90	2.0 ± 0.1
Antraquinônico	DMAAm→luz UV	90	1.6 ± 0.1
		90	1.7 ± 0.1
	luz UV→DMAAm	77	1.8 ± 0.1
		90	1.7 ± 0.1

Por meio dos coeficientes de difusão da Tabela 32 observa-se que o corante antraquinônico tem uma difusão mais lenta. No entanto, por meio dos resultados apresentados na Tabela 28, observa-se que o corante antraquinônico atinge maiores níveis de concentração no ponto de máximo para malha de PET modificada por luz UV→DMAAm. Por essa razão, o corante antraquinônico é interessante para o tingimento industrial de malhas de PET modificada por luz UV→DMAAm pois permite obtenção de cores mais intensas. Por outro lado, o corante azo atinge níveis menores de incorporação de corante

no ponto de máximo em PET modificado por luz UV→DMAAm(Tabela 28). No entanto penetra mais rapidamente na fibra(Tabela 32), o que o torna um corante também interessante para o tingimento industrial de PET modificado por luz UV→DMAAm pois, no aspecto prático, os tingimentos são conduzidos com tempos limitados e usando excesso de corantes.

Em relação as malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV, o corante azo apresenta o melhor coeficientes de difusão($4,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$) e nível máximo de incorporação de corantes equivalente ao corante antraquinônico(Tabela 28). Portanto, o corante azo é potencialmente mais interessante que o corante antraquinônico para o tingimento de malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.

Os valores obtidos para os coeficiente de difusão em filmes de PET modificados com luz UV e DMAAm, estão acima dos valores comumente encontrados na literatura para tingimento de fibras de PET com corantes dispersos^[24,35,89]. Clerck, K. D. et al^[89], calcularam coeficiente de difusão para o corante CI disperse red 60 em tecidos de PET constituído de fios de 167/30 dtex, com filamentos de diâmetro entre 23 – 24 μM e encontraram valores de coeficiente de difusão da ordem de $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{min}$. Os valores apresentados na Tabela 32 são ordem de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{min}$, e foram calculados para o corante CI disperse Red 60, em malhas de PET constituídas de fios de 174/22 dtex com filamentos de diâmetro 18 μM . Estes resultados demonstram o potencial das técnicas de modificação do PET com luz UV e DMAAm, para tingimento de malhas de PET com corantes dispersos.

III.7 – Avaliação do perfil de profundidade dos corantes dispersos em filmes de PET tratados com DMAAm

III.7.1 - Avaliação do perfil de profundidade do corante azo em filmes de PET tratados com DMAAm: Tingimento em meio aquoso.

Na Figura 36 são apresentadas as curvas do sinal fotoacústica em função da frequência de modulação (ω), para as amostras 2T2F, 3ST, 7ST, 4TF, 1T2F e 5T2F da Tabela 6. As amostras foram colocadas na célula fotoacústica com a face tingida voltada para cima.

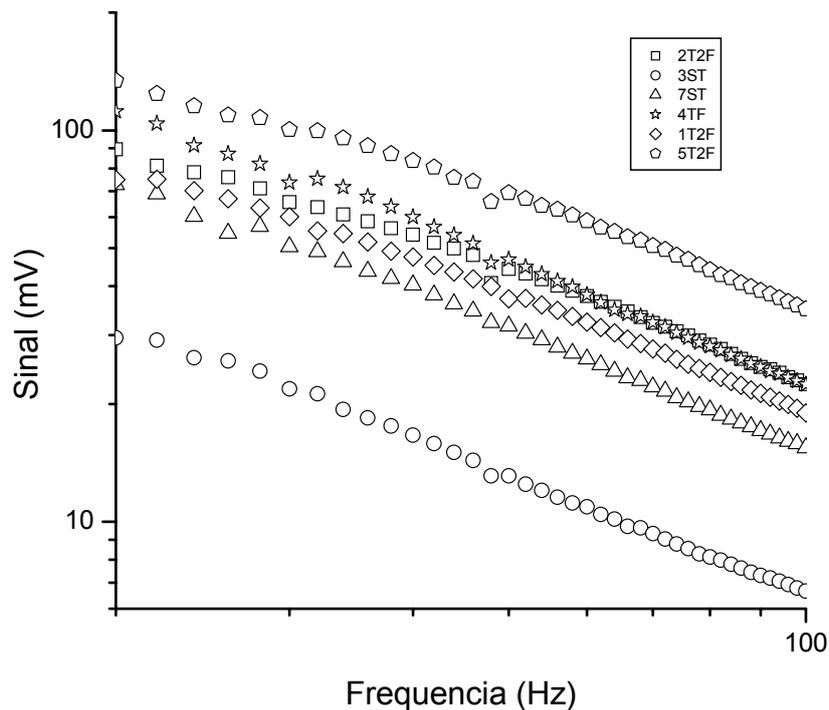


Figura 36. Sinal fotoacústico versus a frequência de modulação (ω) da luz incidente. As amostras de PET foram colocadas na célula com a face tingida voltada para cima. A identificação das amostras 2T2F, 3ST, 7ST, 4TF, 1T2F e 5T2F, pode ser feita por meio da Tabela 6.

Por meio da Figura 36 pode-se observar um decaimento do sinal fotoacústico com o aumento da frequência de modulação, conforme nos aproximamos da superfície da amostra. Uma vez que a face tingida foi colocada voltada para a abertura da célula por onde incide a luz, ocorre contribuição do corante no sinal durante toda a varredura. O sinal decai conforme diminui a quantidade de corante que contribui para o sinal.

Na Figura 37 apresentamos curvas do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação, para algumas amostras 3TF e 5T2F da Tabela 6. As amostras foram colocadas na célula fotoacústica com a face tingida voltada para baixo. Uma vez que a amostra foi colocada na célula fotoacústica com a face tingida voltada para o fundo da cela, espera-se que até uma certa frequência de modulação da luz incidente, ocorra contribuição do corante no sinal fotoacústico. A contribuição do corante na intensidade do sinal

fotoacústico deve ocorrer até atingirmos a região que não tem corante próximo a face que não foi exposta a solução de corante durante o tingimento.

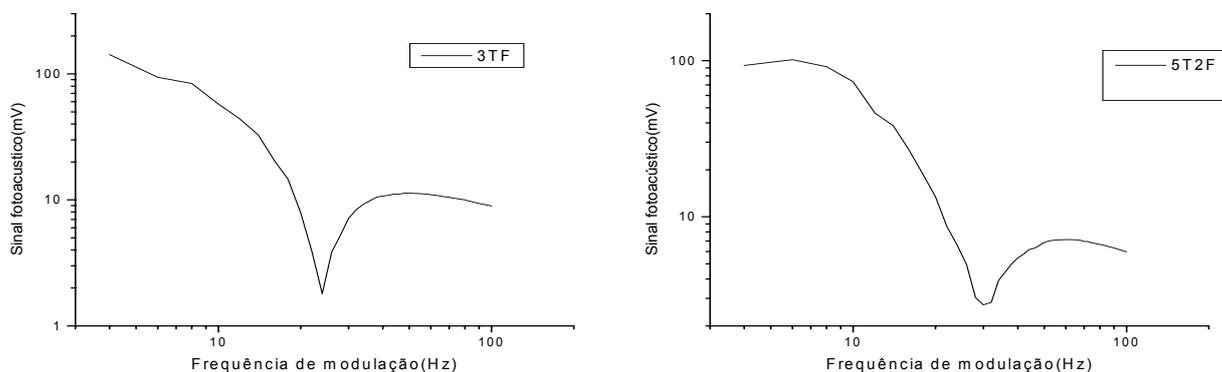


Figura 37. Sinal fotoacústico versus a Frequência de modulação (ω) da luz incidente. As amostras de PET foram colocadas na célula com a face tingida voltada para baixo. A identificação das amostras 3TF e 5T2F, pode ser feita por meio da Tabela 6.

Observamos, por meio da Figura 37, que o sinal fotoacústico decresce com uma certa dependência em relação à frequência de modulação até uma frequência característica F_c e depois o sinal aumenta e finalmente volta a decrescer com outra dependência em relação à frequência de modulação. Conclui-se que o sinal tem uma transição de um meio com determinadas propriedades térmicas e ópticas(camada tingida), para outro meio com propriedades ópticas e térmicas diferentes(camada sem corante)^[59].

Na Figura 38 apresentamos curvas do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação para as amostras 4T2F e 6TF, o ensaio foi realizado em três lugares diferentes da amostra(a, b e c).

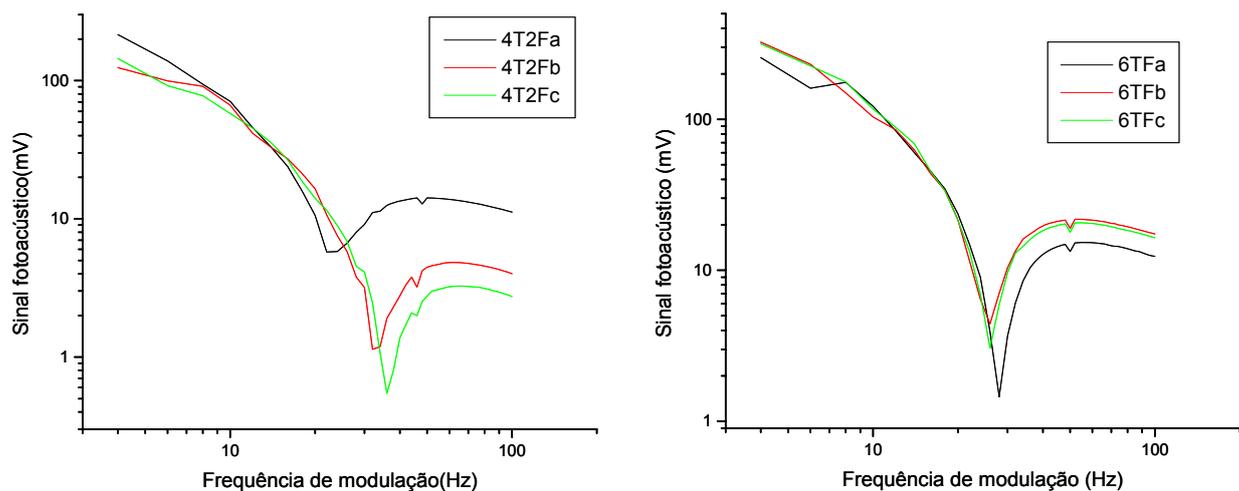


Figura 38. Sinal fotoacústico versus frequência de modulação para mesma amostra em diferentes pontos da amostra. A identificação das amostras 4T2F e 6TF, pode ser feita por meio da Tabela 6.

Observamos, por meio da Figura 38 que a profundidade de penetração do corante na amostra não é homogênea, ou seja, o corante penetra até diferentes profundidades em diferentes pontos da amostra, devido às diferenças estruturais em cada ponto do polímero, de acordo com a definição dos contornos das regiões amorfas e cristalinas.

Na Tabela 33 apresentamos a perfil de profundidade do corante para cada amostra descrita na Tabela 6.

Tabela 33. Perfil de profundidade do corante azo nas amostras de filmes de PET tingidas em apenas uma face.

Amostras	Fc (Hz)	Camada tingida (μm)	Amostras	Fc (Hz)	Camada tingida (μm)
1 ST	26,0	60,1	5TF	27,9	61,5
2ST	28,1	61,6	6TF	26,8	60,7
3ST	22,5	57,1	7TF	36,9	66,5
4ST	31,4	63,7	1T2F	33,7	65,0
5ST	23,7	58,2	2T2F	34,8	65,5
6ST	25,5	59,7	3T2F	32,7	64,4
7ST	33,1	64,2	4T2F	31,3	63,6
1TF	23,3	57,8	5T2F	29,5	62,6
2TF	24,6	59,0	6T2F	35,7	65,9
3TF	22,5	57,1	7T2F	36,2	66,2
4TF	22,2	56,9			

Por meio da Tabela 33 podemos observar que a profundidade de penetração do corante em amostras sem tratamento(ST) e em amostras tratadas em apenas uma face(TF) ficaram em torno de 60 μm , para todos os tempos de tingimento. Por meio dos resultados da Tabela 33 podemos observar que o corante penetra rapidamente na amostra, ou seja com dez minutos o corante já atingiu o limite de penetração. Para amostras tratadas nas duas faces(T2F) podemos observar que a penetração do corante também é rápida e com cinco minutos já atingimos os limites máximos de penetração, no entanto consegue-se os valores de penetração de corante na amostra em torno de 65 μm .

Na Figura 39 apresentamos as curvas do sinal fotoacústico em função do tempo de tingimento para as amostras de PET ST, TF e T2F.

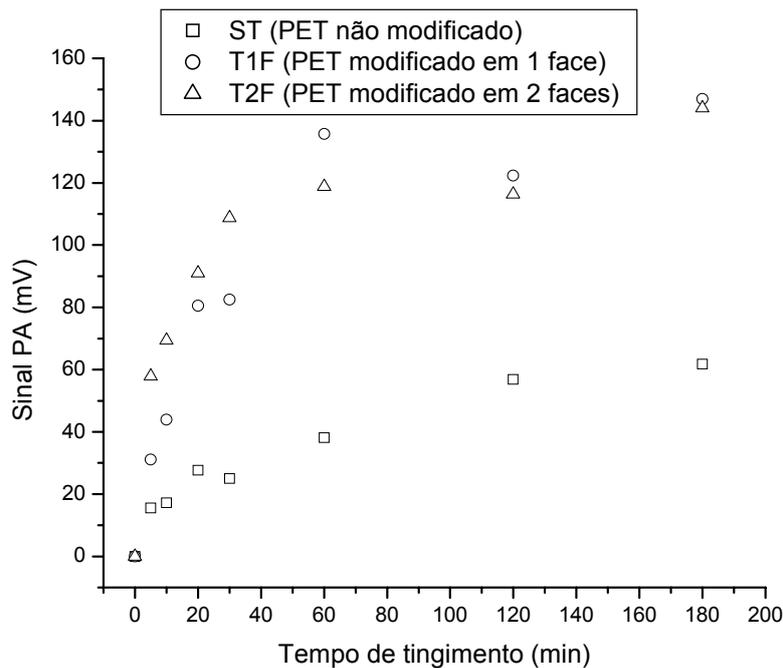


Figura 39. Sinal fotoacústico versus tempo de tingimento para as amostras ST, TF e T2F

Observamos por meio da Figura 39 que a quantidade de corante incorporada na amostra aumenta com o aumento do tempo de tingimento para as amostras ST, TF e T2F, o que nos permite concluir junto com os resultados da Tabela 33 que com o aumento do tempo de tingimento a sorção do corante aumenta apenas a densidade do corante nas regiões tingidas, aumentando a intensidade da coloração, em concordância com os resultados da resultados da seção III.6.1 e III.6.2, onde observamos que a variável tempo de tingimento tem efeito principal positivo sobre a quantidade de corante sorvido pelo material no tingimento do PET em meio aquoso.

III.7.2 – Avaliação do perfil de profundidade dos corantes dispersos em filmes de PET tratados com DMAAm: Tingimento em CO₂ supercrítico.

Da mesma forma como procedemos no item anterior(III.7.1) foi realizado um estudo para avaliar o perfil de profundidade dos corantes em filmes de PET tingidos em CO₂ supercrítico.

Na Figura 40 apresentamos os resultados para o perfil de profundidade dos corantes azo e antraquinônico em filmes de PET tingidos em CO₂ supercrítico.

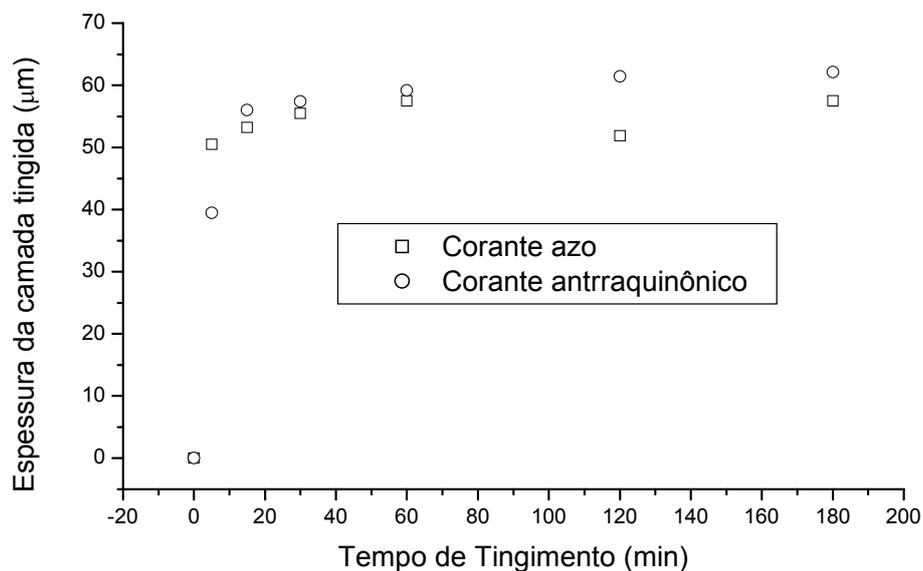


Figura 40. Perfil de profundidade dos corantes azo e antraquinônico em filmes de PET modificados com DMAAm(15 minutos, 85 °C) e tingidos em CO₂ supercrítico em 140 Kg/cm² e 85 °C.

Por meio da Figura 40 observamos que os corantes penetram rapidamente no PET atingindo em aproximadamente 10 minutos a profundidade máxima de penetração em torno de 60µm já foi atingida. Este resultado mostram em CO₂ supercrítico que os níveis de penetração do corante na malha são próximos aos resultados obtidos para o perfil de profundidade do corante azo em meio aquoso(Tabela 33).

Os resultados semelhantes aos observados no tingimento em meio aquoso mostram que os limites de penetração do corante no material estão relacionados com a estrutura do PET. Segundo Galvani^[10], F., a difusividade em polímeros semi-cristalinos depende da quantidade de fase amorfa, impedimento geométrico e fator de imobilização. A facilidade de penetração das moléculas no início do tingimento está relacionada com a liberdade de

rotação dos anéis fenílicos do PET^[90], dessa forma uma pequena quantidade de corante penetra rapidamente até os limites máximos de penetração. Em seguida as moléculas de corante ocupam os volumes livres do PET, diminuindo a liberdade de rotação dos anéis fenílicos e prejudicando o processo difusional. Com o aumento do tempo de tingimento os corantes vão se alojando em camadas cada vez mais próximas da superfície. No material modificado com DMAAm, onde temos uma maior quantidade de material amorfo, ocorre o alojamento de uma maior quantidade de moléculas de corante, aumentando a densidade dos corantes sobretudo nas regiões onde ocorreram os rearranjos estruturais já discutidos.

De Clerck et al^[91], estudaram o perfil de profundidade de corantes dispersos em filamentos de PET com diâmetro de aproximadamente 24 μ M. Os tingimentos foram realizados de modo similar ao tingimento industrial, utilizando curva de aquecimento do banho de tingimento, com temperatura variando de 0 à 130°C em 80 min e manutenção da temperatura em 130 °C por 120 min. Por meio de microscopia confocal (CLSM), De Clerck et al conseguiram determinar o perfil de profundidade dos corantes em função do tempo e temperatura de tingimento. Medidas em 80°C(33 min), 90°C(40 min) e 100°C(50 min), mostraram para o corante CI disperse red 60 e outros corantes antraquinônicos que a penetração do corante se mantém aproximadamente constante em valores abaixo de 2 μ M (<17% do raio do raio do filamento). No entanto, entre 100 e 110°C ocorre um aumento substancial na profundidade de penetração dos corantes nos filamentos de PET. Resultados semelhantes foram apresentados para três corantes dispersos benzodifuranonas, que no entanto, apresentaram aumento substancial na profundidade de penetração dos corantes em torno de 130°C. O trabalho de De Clerck et al, estabelece portanto a existência de um “onset” dependente da temperatura para a difusão de corantes dispersos em PET. O trabalho de De Clerck et al, estabelece portanto um papel fundamental da temperatura nos processos de difusão em PET, evidentemente relacionado com a mobilidade das cadeias poliméricas. É importante ressaltar que em torno de 136°C ocorre um pico de cristalização nas curvas de DSC dos filmes de PET como demonstrado por Santos et al^[20]. No caso dos corantes antraquinônicos, o salto na profundidade de penetração dos

corantes ocorrem em 110°C devido ao efeito de plastificação exercido pelos corantes antraquinônicos em PET^[91].

Os resultados de De Clerck et al estão em boa concordância com os resultados obtidos por nós no estudo do perfil de profundidade dos corantes dispersos em PET, uma vez que estabelece que existe um limite nas curvas de profundidade de penetração dos corantes, que só é ultrapassado com o aumento da temperatura de tingimento. Em nossos estudos, de tingimento de filmes de PET de 100 µM com corante azo em água à 85°C, encontramos um valor limite para a penetração do corante em PET em torno de 60 µM. Em nossos estudos, de tingimento de filmes de PET de 100 µM com corante azo e antraquinônico à 90°C, encontramos um valor limite para a penetração do corante em PET em torno de 60 µM. Esses valores só poderiam ser ultrapassados se utilizássemos temperaturas de tingimento maiores, até atingirmos temperaturas que modificassem significativamente a mobilidade da estrutura interna do PET.

III.8 – Tingimento em Fluido Supercrítico

III.8.1 – Tingimento em CO₂ supercrítico de Filmes e Malhas de PET modificadas com DMAAm.

O planejamento fatorial descrito na Tabela 4 foi utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação do corante azo e do corante antraquinônico em filmes e malhas de PET modificadas com DMAAm e não modificadas, utilizando CO₂ supercrítico como meio de impregnação. Os resultados são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34. Resultados do planejamento fatorial completo 2⁶ utilizado para avaliar a influência das variáveis sobre a incorporação do corante azo e do corante antraquinônico em filmes e malhas de PET modificadas com DMAAm e não modificadas

Ensaio	Variáveis						Mc/Mp(mg/g)
	A	B	C	D	E	F	
1	-1	-1	-1	D1	E1	F1	0.02
2	1	-1	-1	D1	E1	F1	0.08
3	-1	1	-1	D1	E1	F1	0.01
4	1	1	-1	D1	E1	F1	0.10
5	-1	-1	1	D1	E1	F1	0.07
6	1	-1	1	D1	E1	F1	0.27
7	-1	1	1	D1	E1	F1	0.01
8	1	1	1	D1	E1	F1	0.23
9	-1	-1	-1	D2	E1	F1	0.11
10	1	-1	-1	D2	E1	F1	0.70
11	-1	1	-1	D2	E1	F1	0.35
12	1	1	-1	D2	E1	F1	0.56
13	-1	-1	1	D2	E1	F1	0.19
14	1	-1	1	D2	E1	F1	0.42
15	-1	1	1	D2	E1	F1	0.52
16	1	1	1	D2	E1	F1	2.53
17	-1	-1	-1	D1	E2	F1	0.13
18	1	-1	-1	D1	E2	F1	0.92
19	-1	1	-1	D1	E2	F1	1.06
20	1	1	-1	D1	E2	F1	0.80
21	-1	-1	1	D1	E2	F1	0.39
22	1	-1	1	D1	E2	F1	0.94
23	-1	1	1	D1	E2	F1	0.48
24	1	1	1	D1	E2	F1	2.06
25	-1	-1	-1	D2	E2	F1	0.08
26	1	-1	-1	D2	E2	F1	0.67
27	-1	1	-1	D2	E2	F1	0.03
28	1	1	-1	D2	E2	F1	0.52
29	-1	-1	1	D2	E2	F1	1.50
30	1	-1	1	D2	E2	F1	0.85
31	-1	1	1	D2	E2	F1	3.04
32	1	1	1	D2	E2	F1	1.58

Variáveis: A)tempo; B) pressão; C)temperatura; D)tipo de PET(D1 = filme e D2 = malha); E) Tipo de corante(E1 = Azo e E2 = antraquinônico); F = tratamento com DMAAm(F1 = amostras não modificadas e F2 amostras modificadas com DMAAm).

Tabela 34. Resultados do planejamento fatorial completo 26 (Continuação)

Ensaio	Variáveis						Mc/Mp(mg/g)
	A	B	C	D	E	F	
33	-1	-1	-1	D1	E1	F2	0.10
34	1	-1	-1	D1	E1	F2	0.18
35	-1	1	-1	D1	E1	F2	0.02
36	1	1	-1	D1	E1	F2	0.22
37	-1	-1	1	D1	E1	F2	0.15
38	1	-1	1	D1	E1	F2	0.90
39	-1	1	1	D1	E1	F2	0.08
40	1	1	1	D1	E1	F2	0.20
41	-1	-1	-1	D2	E1	F2	0.40
42	1	-1	-1	D2	E1	F2	2.11
43	-1	1	-1	D2	E1	F2	0.91
44	1	1	-1	D2	E1	F2	0.65
45	-1	-1	1	D2	E1	F2	1.02
46	1	-1	1	D2	E1	F2	2.66
47	-1	1	1	D2	E1	F2	1.89
48	1	1	1	D2	E1	F2	2.71
49	-1	-1	-1	D1	E2	F2	0.29
50	1	-1	-1	D1	E2	F2	1.94
51	-1	1	-1	D1	E2	F2	0.33
52	1	1	-1	D1	E2	F2	1.58
53	-1	-1	1	D1	E2	F2	1.20
54	1	-1	1	D1	E2	F2	1.73
55	-1	1	1	D1	E2	F2	1,05
56	1	1	1	D1	E2	F2	2.92
57	-1	-1	-1	D2	E2	F2	0.14
58	1	-1	-1	D2	E2	F2	1.37
59	-1	1	-1	D2	E2	F2	0.40
60	1	1	-1	D2	E2	F2	1.33
61	-1	-1	1	D2	E2	F2	0.14
62	1	-1	1	D2	E2	F2	3.63
63	-1	1	1	D2	E2	F2	1.47
64	1	1	1	D2	E2	F2	1.88

Variáveis: A) tempo; B) pressão; C) temperatura; D) tipo de PET(D1 = filme e D2 = malha); E) Tipo de corante(E1 = Azo e E2 = antraquinônico); F = tratamento com DMAAm(F1 = amostras não modificadas e F2 amostras modificadas com DMAAm).

Por meio dos resultados do planejamento fatorial apresentado na Tabela 34 foi possível calcular o efeito principal e de interação entre as variáveis. Na Figura 41 apresentamos o gráfico de probabilidade normal dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial completo 2⁶ apresentado na Tabela 34.

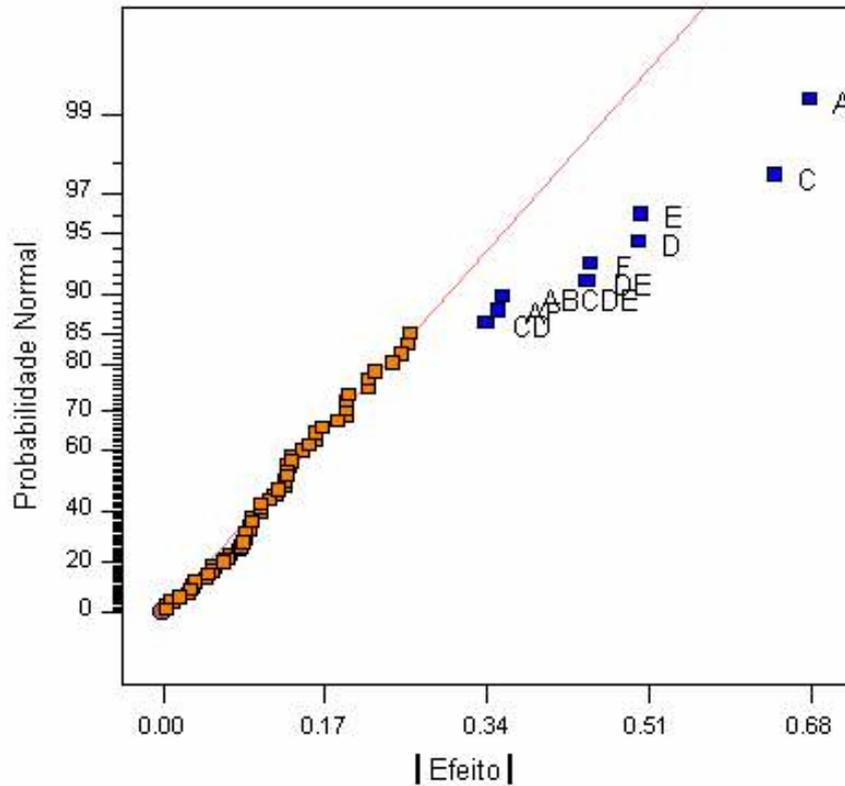


Figura 41: Gráfico normal para os efeitos das variáveis do planejamento fatorial completo 2^6 apresentado na Tabela 34.

Por meio da Figura 41 podemos observar que apenas os efeitos principais das variáveis A, C, D, E, F e os efeitos de interação entre as variáveis Ax F, CxD, Dx E e Ax BxCxDxE são significativos, os demais foram descartados pois não possuem significado físico.

Na Tabela 35 apresentamos os efeitos significativos das variáveis do planejamento fatorial completo 2^6 apresentado na Tabela 34.

Tabela 35. Efeito principal e efeito de interação entre as variáveis A, B, C, D, e F do planejamento fatorial completo 2⁶, cujos resultados estão apresentados na Tabela 34.

Variáveis	Efeitos
A = Tempo	0,7
C = Temperatura	0,6
D = Tipo de PET	0,5
E = Tipo de corante	0,5
F = Tratamento com DMAAm	0,5
Interação entre as variáveis Ax F	0,4
Interação entre as variáveis CxD	0,3
Interação entre as variáveis Dx E	-0,4
Interação entre as variáveis Ax BxCxDxE	-0,4

Por meio da Tabela 35 podemos observar que a variável tempo tem efeito principal maior que as demais variáveis, seguido pela variável temperatura. As variáveis tipo de PET, tipo de corante e tratamento com DMAAm tem efeitos principais iguais, sendo que o corante antraquinônico (nível 2 da variável categórica E) apresenta-se como um corante mais eficiente que o corante azo (nível 1 da variável categórica E). A malha (Nível 2 da variável categórica D) se apresenta como um material que absorve corante com mais facilidade se comparada com os filmes (Nível 1 da variável categórica D) e o PET tratado com DMAAm (nível 2 da variável categórica F) absorve mais corante que o PET não tratado com DMAAm (nível 1 da variável categórica F).

A vantagem das malhas em relação aos filmes em relação a absorção de corantes esta relacionada com a altíssima área de superfície que as fibras apresentam quando comparadas com filmes de 100 μM de espessura.

Por meio do método semi-empírico para cálculos de estruturas eletrônicas AM1^[92], e utilizando software GAMESS^[93], foram avaliados a forma e o tamanho dos corantes azo e antraquinônicos. O corante azo apresenta estrutura similar a um bastonete com um diâmetro longitudinal de 18 Å e diâmetro transversal de 9 Å. O corante antraquinônico apresenta estrutura

similar ao corante azo com um diâmetro longitudinal de 13 Å e diâmetro transversal de 7 Å. Podemos observar que o corante antraquinônico é menor que o corante azo. Portanto, o corante antraquinônico deverá ter vantagens espaciais no processo de sorção quando comparado com o corante azo.

Lee, J. W. et al^[21], utilizando um modelo para líquido expandido calcularam a fração molar do corante CI Disperse Blue 79(Corante azo) em CO₂ supercrítico no intervalo de temperatura entre 323,7 K e 413,7 K e no intervalo de pressão de 100 a 300 bar. Lee, J.W. calculou que na temperatura de 353,7 K a fração molar do corante azo varia de $0,177 \times 10^{-6}$ a $7,515 \times 10^{-6}$ quando a pressão varia de 101,9 a 301,3 bar. Em outro trabalho, Lee, J. W. et al^[29], calcularam para o corante CI disperse Red 60(Corante antraquinônico) que a fração molar em CO₂ supercrítico, na temperatura de 353,7 K, varia de $0,778 \times 10^{-6}$ a $29,531 \times 10^{-6}$, quando a pressão varia de 102,9 a 305,7 bar. Podemos observar por meio dos resultados de Lee, J. W., que o corante antraquinônico utilizado em nosso trabalho é cerca de 4 vezes mais solúvel em CO₂ que o corante azo, no intervalo de temperatura e pressão estudadas.

O cálculo do tamanho dos corantes e os dados obtidos por Lee, J. W. podem ser relacionados ao desempenho dos corantes. A maior eficiência do corante antraquinônico no tingimento das fibras e malhas de PET em relação ao corante azo pode ser atribuída ao menor tamanho e a maior solubilidade em CO₂ supercrítico do corante antraquinônico.

O efeito da variável categórica F, nos mostrou que as malhas tratadas com DMAAm incorporam mais corante que as malhas não tratadas, similarmente ao que ocorre no tingimento em meio aquoso. Portanto, as modificações promovidas no PET pelo tratamento com DMAAm^[20], também promove um aumento da sorção de corantes no tingimento em CO₂ supercrítico.

III.8.2 – Tingimento, em CO₂ Supercrítico, de Malhas Modificadas por meio do Tratamento luz UV→DMAAm

Foram realizados tingimentos, em CO₂ supercrítico, com corantes azo e antraquinônico de malhas de PET modificadas por meio do tratamento luz UV→DMAAm. As malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm apresentaram os melhores resultados no tingimento em meio aquoso e por isso essa modalidade de modificação do PET foi escolhida para o tingimento em CO₂ supercrítico. Para calcular as melhores condições de tingimento das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV, foi utilizado um planejamento em estrela com as variáveis tempo de tingimento e pressão. As variáveis e níveis foram apresentadas na Tabela 5. O tratamento da malha foi feita com tempo de exposição à luz UV de 60 min, temperatura de sorção de DMAAm de 85°C e tempo de 15min. A temperatura de tingimento foi mantida em 90°C, acima da T_g do material. Na Tabela 36 apresentamos os resultados do planejamento em estrela.

Tabela 36. Resultados do planejamento estrela utilizado para calcular as melhores condições de tingimento em CO₂ supercrítico das malhas de PET modificadas por DMAAm→luz UV.

Ensaio	Variáveis		Respostas: Mc/Mf(mg/g)	
	X ₁ = Pressão (Bar)	X ₂ = Tempo tingimento(min)	Corante Antraquinônico	Corante Azo
1	-1	-1	1,8	5,1
2	1	-1	3,7	1,2
3	-1	1	0,9	3,0
4	1	1	22,1	6,8
5	0	0	8,6	3,9
6	0	0	9,3	2,2
7	0	0	10,8	3,2
8	-1,4142	0	1,3	3,2
9	0	1,4142	8,0	5,4
10	1,4142	0	8,9	7,2
11	0	-1,4142	2,3	0,5

Os dados da coluna de respostas Mc/Mf da Tabela 36 para o corante azo foram ajustados a um modelo de segunda ordem (equação 54) e a coluna de respostas para o corante antraquinônico foi ajustado a um modelo de primeira ordem (equação 52). Os modelos foram escolhidos de forma a usar apenas parâmetros cujos efeitos foram considerados significativos por meio de “Teste T”. O Teste T é calculado dividindo o parâmetro pelo desvio padrão associado a cada parâmetro, e desta forma dá uma idéia da significância do parâmetro. Os valores dos parâmetros são a metade dos efeitos associados a cada variável e, portanto, podem ser utilizados para avaliar os efeitos principais e de interação entre as variáveis. Na Tabela 37 apresentamos os parâmetros ξ_i para as duas equações.

Tabela 37. Parâmetros ξ_i em termos de variáveis codificadas para os modelos descritos nas equações 52(corante antraquinônico) e 54(corante azo) ajustados as colunas de respostas da Tabela 36.

Parâmetros ξ_i	ξ_0	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4	ξ_5
Corante antraquinônico	7,1	4,2	3,21	----	----	4,84
Teste T	7,6	3,9	2,9	----	----	3,1
Corante azo	3,08	0,7	1,3	1,1	-0,1	1,91
Teste T	4,5	1,7	3,1	2,1	0,1	3,2

Por meio dos dados da Tabela 37 observamos, para o corante antraquinônico, que o efeito da pressão predomina em relação ao efeito do tempo e ocorre um forte efeito de interação entre estas variáveis. Para o corante azo o efeito do tempo predomina em relação ao efeito da pressão.

Na Tabela 38 apresentamos a ANOVA para o modelo ajustado para o corante antraquinônico.

Tabela 38. ANOVA para o modelo de superfície de respostas de primeira ordem (equação 52) aplicado a resposta Mc/Mf(corante antraquinônico) da Tabela 36.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P
Regressão	3	318.92	106.31	11.16	0.0047
Resíduos	7	66.71	9.53		
Falta de ajuste	5	64.20	12.84	10.25	0.0913
Erro puro	2	2.51	1.25		
Total	10	385.63			

Por meio da Tabela 38 podemos observar que o modelo proposto não apresenta falta de ajuste significativo ($P_{\text{falta de ajuste}} = 0,0913 > 0,05$) em nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $P = 0,0047 < 0,05$ para a regressão observa-se que pelo menos um dos parâmetros do modelo é significativo, no nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $R^2 = SQ_R/SQ_T$ observa-se que

83% dos resultados são explicáveis pelo modelo. A superfície de respostas obtida é apresentada na Figura 42. O ponto de máximo obtido foi de 22,9 mg/g na pressão de 229 bar e tempo de 150 min.

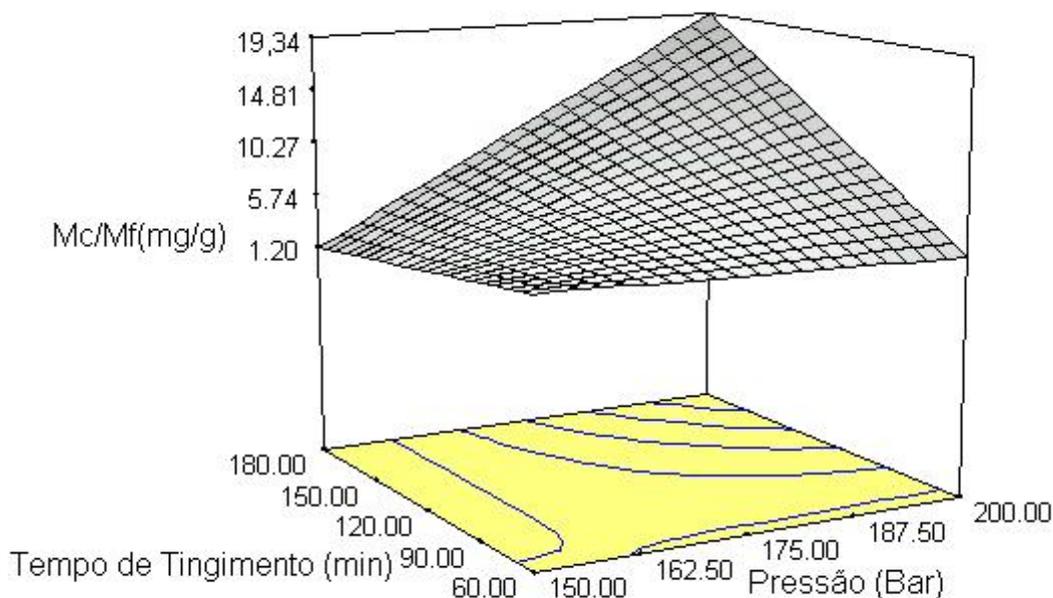


Figura 42. Superfície de respostas para o modelo de primeira ordem representado pela equação 52 aplicado a resposta Mc/Mf(corante antraquinônico) da Tabela 36.

Os dados da coluna de respostas Mc/Mf da Tabela 35 para o corante azo foram ajustados a um modelo de segunda ordem(equação 54). Na Tabela 39 apresentamos a ANOVA e na Figura 43 apresentamos a superfície de respostas obtida.

Tabela 39. ANOVA para o modelo de superfície de respostas descrito na equação 54 ajustado à resposta M_c/M_f (corante Azo) da Tabela 36.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma Quadrática	Média Quadrática	Teste F	P
Regressão	5	39,65	7,93	5,68	0,0398
Resíduos	5	6,98	1,40		
Falta de ajuste	3	5,45	1,82	2,38	0,3091
Erro puro	2	1.53	0,76		
Total	10	46.63			

Por meio da Tabela 39 pode-se observar que o modelo não apresenta falta de ajuste significativo ($P_{\text{falta de ajuste}} = 0,3091 > 0,05$) em nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $P = 0,0398 < 0,05$ para a regressão observa-se que pelo menos um dos parâmetros do modelo é significativo, no nível de 95% de confiança. Por meio do valor de $R^2 = S_{Q_R}/S_{Q_T}$ observa-se que 85% dos resultados são explicáveis pelo modelo. Por meio da otimização do modelo foi calculado o ponto de ótimo para o corante azo. Os valores calculados foram 7,4mg/g de corante incorporado à malha para um tempo de tingimento de 135 min e pressão de 212 Bar.

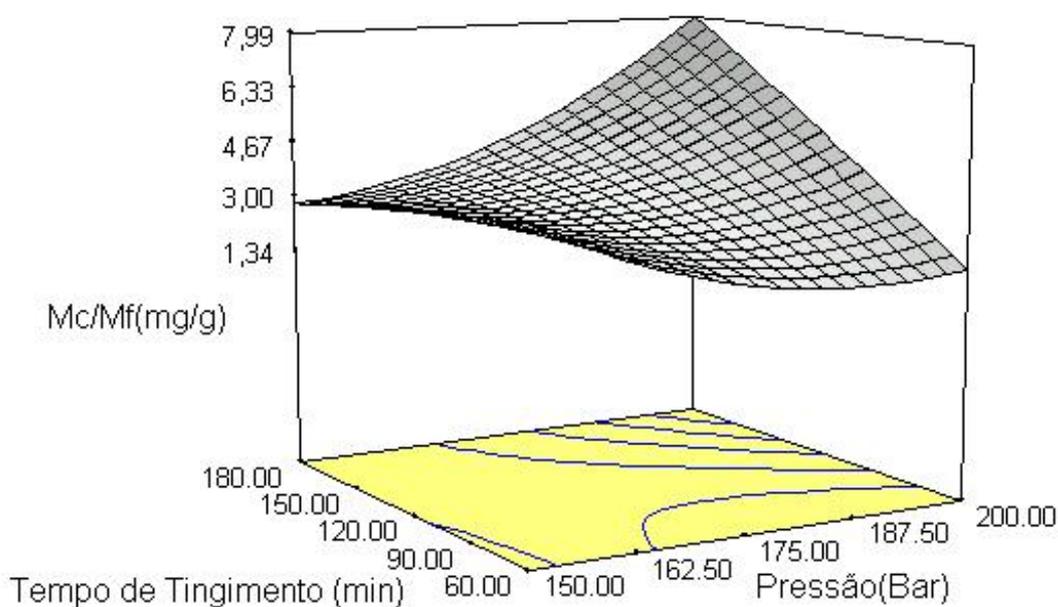


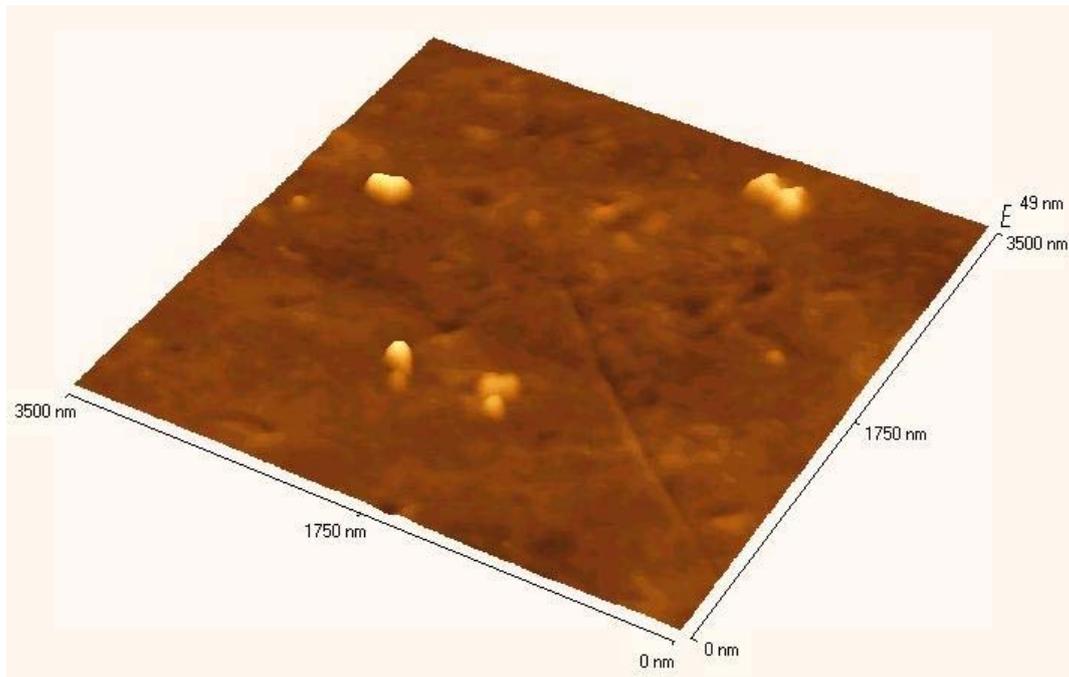
Figura 43. Superfície de respostas para o modelo de segunda ordem (equação 544) ajustado à resposta M_c/M_f (corante azo) da Tabela 36.

O ponto de máximo obtido para o corante antraquinônico(22,9 mg/g) no tingimento em CO₂ supercrítico é maior que o ponto de máximo obtido para o corante azo(7,4 mg/g), nos níveis estudados. Essa diferença pode ser atribuída a diferença de tamanho entre os corantes, como discutido anteriormente, e a diferença de solubilidade em CO₂ supercrítico entre os dois corantes, como demonstrada por Lee, J. W.^{21,29}. Young, S.N.²³, também demonstrou que os corantes antraquinônicos são mais solúveis em CO₂ supercrítico que os corantes azo.

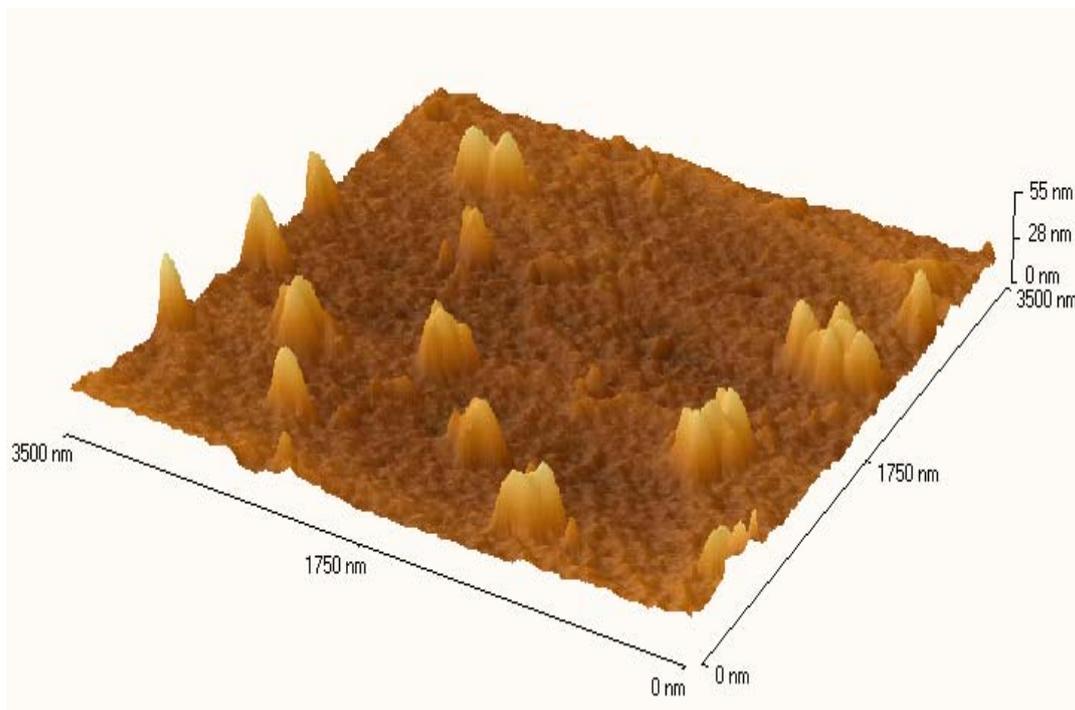
Ao compararmos os resultados obtidos para tingimento em meio aquoso (Tabela 28) com os resultados obtidos para tingimento em CO₂ supercrítico, observamos que as malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm absorvem 263% mais corante antraquinônico em CO₂ supercrítico, do que em água. Em relação ao corante azo esse valor é de 40%. Esses resultados demonstram a eficiência do tingimento em CO₂ supercrítico das malhas de PET modificadas na modalidade luz UV→DMAAm.

Park, M. W. e Bae, H. K⁴⁴ calcularam a concentração no equilíbrio de CI disperse red 60 em fibras de PET, para o sistema PET-CO₂-corante para o intervalo de temperatura de 333,2 K a 413,2 K, em uma faixa de pressão de 150 a 300 bar. Park, M. W. encontrou valores de saturação do corante na fibra da ordem de 16,8974 mg/g, em uma pressão de 200 bar e 373,2 K, após 240 min de tingimento. Por meio da superfície de respostas da Figura 20 podemos obter um valor de 22,5 mg/g de corante antraquinônico incorporado na fibra a 200 bar, 358 K e 204 min de tingimento. Este dado comprova a eficiência do pré-tratamento luz UV→DMAAm na incorporação de corantes as fibras de PET quando se utiliza CO₂ supercrítico como veículo de tingimento.

Na Figura 28^[45] pode ser visualizado que, após a modificação com DMAAm, ocorre um aumento no tamanho e na quantidade de picos na superfície do PET, mostrando grande rugosidade na superfície. O pré-tratamento com DMAAm além de diminuir o ângulo de contato e conseqüentemente a tensão superficial (Tabela 7), promove intumescimento do polímero^[12] e aumenta a rugosidade da superfície. Por esta razão a sorção dos corantes após tratamento com DMAAm é facilitada.



(A)



(B)

Figura 44. Imagem de microscopia de força atômica dos filmes de PET: (A) PET não modificado: (B) PET modificado com N,N-dimetilacrilamida por 15 minutos a 85°C.

O tratamento com luz UV antes da sorção de DMAAm promove aumento significativo no processo de sorção do corante pela malha para os dois

corantes. Este fato pode ser relacionado com a diminuição ainda maior na tensão superficial do material quando comparamos o material modificado com luz UV e DMAAm com o material modificado apenas com DMAAm(Tabela 7), associado ao rearranjo estrutural promovido após tratamento com luz UV.

III.9 – Medidas de equilíbrio de fase do sistema CO₂-DMAAm

Durante os processos de tingimento observou-se que a DMAAm incorporada ao PET, durante pré-tratamento, é desorvida da fibra e passa a fazer parte do meio de tingimento^[12]. Assim o estudo do equilíbrio de fases do sistema DMAAm-CO₂-corante disperso é de grande importância para o entendimento do tingimento de fibras de PET modificadas com DMAAm. Por essa razão mediu-se o comportamento de fase do sistema binário DMAAm-CO₂, bem como a influência da presença dos corantes CI Disperse Blue 79 and CI Disperse Red 60 no sistema DMAAm-CO₂. Os dados de equilíbrio medidos foram utilizados para interpretar os resultados de tingimento em CO₂ supercrítico dos filmes e malhas de PET modificadas com DMAAm e das malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm.

O comportamento do sistema binário CO₂-DMAAm em diferentes temperaturas para várias composições da mistura, foi determinado pela medida da pressão no ponto bolha/orvalho e os resultados são apresentados na Tabela 40.

Tabela 40. Pressão no ponto de bolha/orvalho para o sistema CO₂-DMAAm em temperaturas e composições especificadas.

x_1^a	T (K)	P(bar)	Tipo	x_1	T (K)	P(bar)	Tipo
0,563	308,1	50	BP ^b	0,876	308,1	69	BP
	313,1	58	BP		313,2	77	BP
	323,2	69	BP		318,0	85	BP
0,688	303,2	56	BP	0,897	323,1	95	BP
	308,1	63	BP		303,2	63	BP
	313,1	69	BP		308,2	71	BP
	318,1	76	BP		313,3	78	BP
0,692	323,1	84	BP	0,900	318,1	89	BP
	313,3	69	BP		323,0	99	BP
	333,2	99	BP		343,2	138	DP
0,733	358,2	141	BP	0,927	358,2	165	DP
	318,3	83	BP		308,2	70	BP
	333,3	110	BP		313,2	78	BP
0,773	358,2	157	BP	0,952	318,1	89	BP
	313,2	74	BP		323,2	99	BP
	333,2	108	BP		333,3	119	DP
0,805	358,2	155	BP	0,975	308,2	72	BP
	308,1	68	BP		313,3	82	BP
	313,1	75	BP		318,0	89	BP
	318,1	83	BP		323,0	97	BP
0,808	323,0	91	BP	0,975	333,3	119	DP
	318,3	85	BP		303,2	67	BP
	333,3	114	BP		308,1	75	BP
0,846	358,3	164	BP	0,975	313,0	82	BP
	313,3	76	BP		318,1	90	BP
	323,1	93	BP		323,0	99	DP
	333,3	115	BP				
	343,4	137	DP ^c				
	358,2	165	BP				

^a x_1 = Fração molar de CO₂.

^bPonto de bolha.

^cPonto de orvalho.

Na Tabela 41 são apresentados algumas propriedades termofísicas da DMAAm, do CO₂ e dos corantes, utilizadas na modelagem dos dados experimentais. A temperatura crítica e a pressão crítica da DMAAm foram calculados a partir do método de contribuição de grupos UNIFAC e o fator acêntrico (ω) de Pitzer da DMAAm foi calculado utilizando o método de contribuição de grupo disponível no software Hysis[®]. As propriedades críticas e o fator acêntrico do CO₂ foram obtidas em Reid and Prausnitz and Poling^[81] e a temperatura de fusão dos corantes (T_m) foram obtidas em Lee et al^[21,29].

Tabela 41. Parâmetros críticos, fator acêntrico, T_m e M_w para a DMAAm, corantes e CO₂.

Composto	Propriedades				
	Tc	Pc	ω	Tm	Mw
DMAAm	557,36 ^a	50,66 ^a	0,519 ^b	----	99,13
CO ₂	304,1 ^c	73,8 ^c	0,239 ^c	----	44,01
CI Disperse Red 60	----	----	----	459,2 ^d	331
CI Disperse Blue 79	----	----	----	420,2 ^d	625

^a Método de contribuição de grupo UNIFAC.

^b Método de contribuição de grupo de Pitzer.

^c Reid and Prausnitz and Poling^[81].

^d Lee et al^[21,29].

Utilizando os dados referentes aos pontos de bolha da Tabela 40, juntamente com as propriedades da DMAAm e CO₂ constantes na Tabela 41, foram calculados os parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} entre os componente da mistura CO₂-DMAAm. Na Tabela 42 apresenta-se os pares de parâmetros de interação binária calculados para cada isoterma.

Tabela 42. Valores dos parâmetros ajustados.

Temperatura (K)	NU ^a	k_{12}	L_{12}
303.2	3	0.04	0.0005
308.2	8	0.04	0.009
313.2	11	0.05	0.002
318.2	9	0.06	0.006
323.2	8	0.06	0.01
333.2	5	0.07	0.05
358.2	5	0.08	0.05

^aNU: número de pontos experimentais utilizados para o ajuste dos parâmetros.

Por meio dos parâmetros de interação binária e a EDE-PR (equação 35) foi possível calcular as curvas de pressão no ponto de bolha em função da fração molar do CO₂ na fase líquida (P-x) e as curvas de pressão no ponto de orvalho em função da fração molar do CO₂ na fase vapor (P-y) para o sistema binário DMAAm-CO₂. Na Figura 45 apresentamos os pontos de bolha experimentais junto com as isotermas P-x-y.

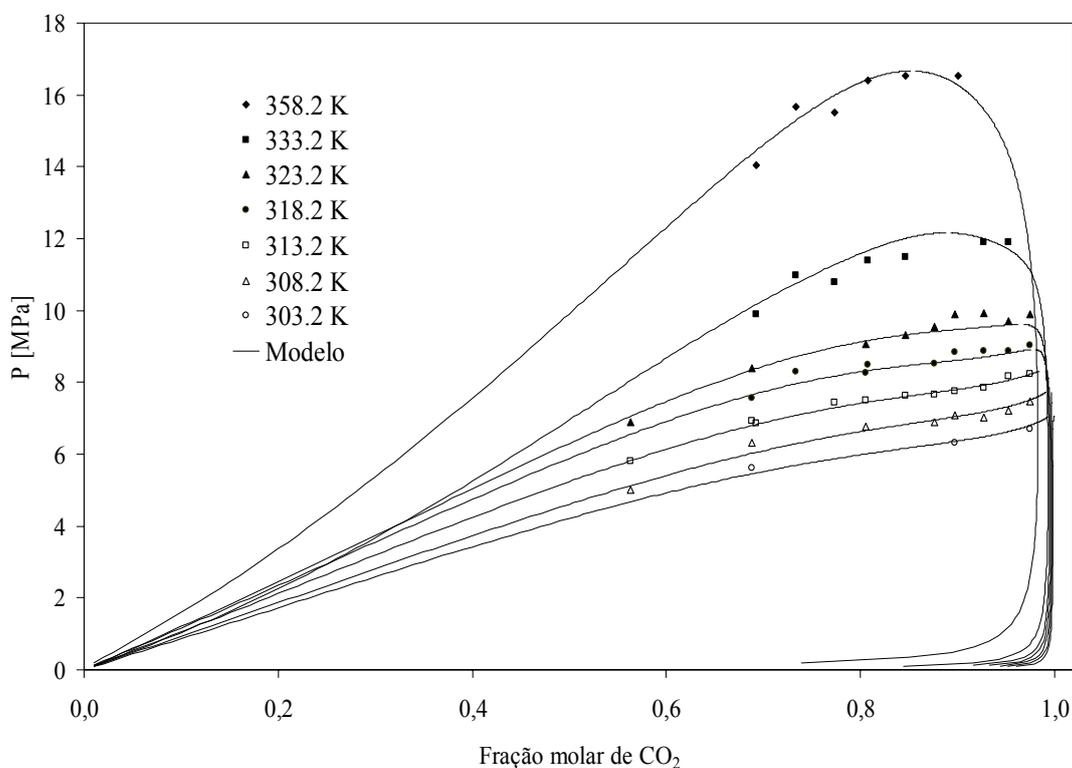


Figura 45. Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-DMAAm.

Por meio da Figura 45 observa-se que o modelo de EDE-PR representa bem os pontos experimentais. Os pontos de orvalho que não foram utilizados no cálculo dos parâmetros de interação binária, também estão bem representados pelo modelo.

Os pontos de bolha experimentais para o sistema ternário CO₂-DMAA-mcorante disperso, obtidos em diferentes condições de temperatura e fração molar são apresentados na Tabela 43.

Tabela 43. Pressão no ponto de bolha para o sistema CO₂-DMAAm-Corante disperso em temperatura e composições especificadas.

Corante azo			Corante antraquinônico				
Fração molar		T (K)	P(bar)	Fração molar		T(K)	P(bar)
X ₁ ^a	X ₃ ^b × 10 ⁶			x ₁	x ₃ × 10 ⁶		
0,695	2,219	313,2	71	0,700	6,355	313,2	70
		333,2	100			333,2	100
		358,2	144			358,2	142
0,732	1,949	313,2	75	0,734	5,619	313,2	73
		333,2	107			333,2	106
		358,2	152			358,2	150
0,771	1,662	313,2	76	0,787	4,514	313,2	74
		333,2	110			333,2	109
		358,2	158			358,2	157
0,806	1,406	313,2	75	0,902	6,165	308,2	69
		333,2	113			313,2	79
		358,2	164			318,2	87
0,939	1,210	308,2	72	0,978	1,355	323,2	99
		313,2	81			308,2	72
		318,2	89			313,2	81
		323,2	100			318,2	90
0,950	0,992	313,2	80			323,2	100
		323,2	99				
0,977	0,468	308,2	72				
		313,2	79				
		318,2	86				
		323,2	96				

^ax₁ = Fração molar do CO₂.

^bx₃ = Fração molar do corante disperso.

Na Figura 46 apresenta-se os pontos de bolha experimentais para o sistema CO₂-DMAAm-corante disperso obtidos em três temperaturas. Nesta Figura os pontos de bolha experimentais para o sistema CO₂-DMAAm-corante

disperso são comparados as isothermas calculadas pela EDE-PR para o sistema binário DMAAm-CO₂.

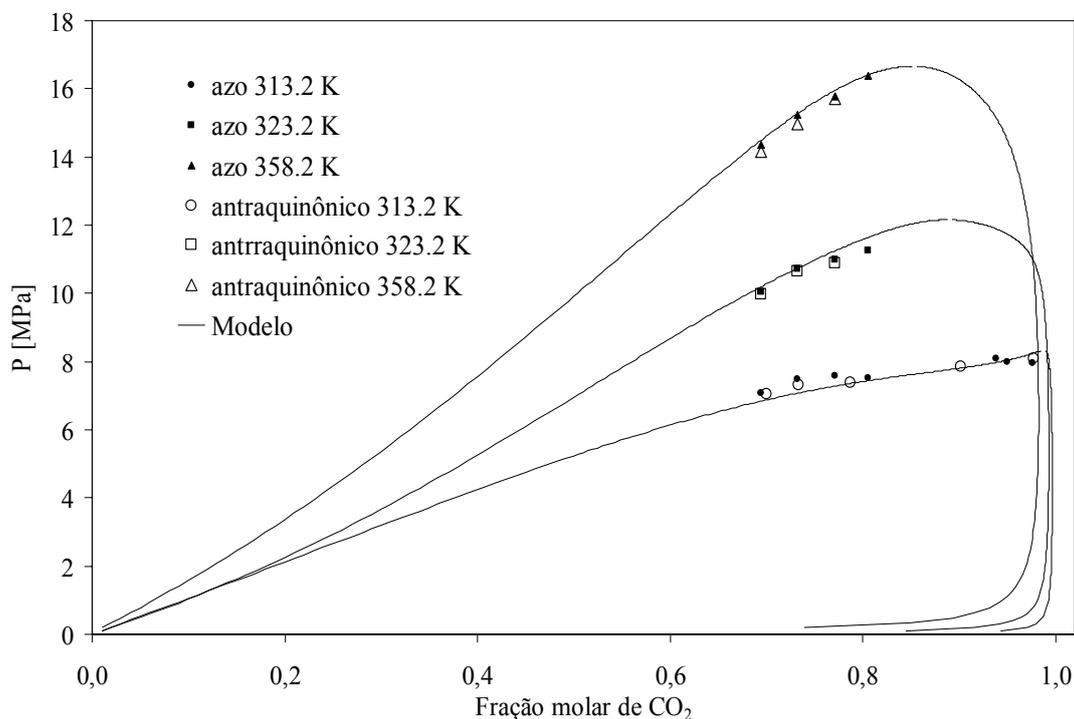


Figura 46. Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-N,N-dimetilacrilamida e pontos de bolha para CO₂-N,N-dimetilacrilamida-corante azo e CO₂-N,N-dimetilacrilamida-corante antraquinônico.

Por meio da Figura 46 observa-se que as isothermas calculadas pela EDE-PR para o sistema binário DMAAm-CO₂ estão em boa concordância com a pressão nos pontos de bolha para o sistema CO₂-N,N-Dimetil acrilamida. Estes dados mostram que a presença do corante no sistema CO₂-DMAAm não provocou alterações significativas nas curvas de equilíbrio de fase. Isto se deve a baixa solubilidade dos corantes em CO₂ supercrítico. Dados da literatura^[21,29] mostram que a fração molar do corante CI Disperse Blue 79^[21] em CO₂ varia entre 7×10^{-9} à 9×10^{-6} e a fração molar do corante CI disperse Red 60^[29] varia entre 1×10^{-7} à $23,7 \times 10^{-5}$, na faixa de temperaturas de 323, 7 K a 413,7 K e na faixa de pressões de 100 à 300 bar. Isto está em boa concordância com os dados obtidos, uma vez que em frações molares da ordem de 10^{-5} foi observado a precipitação de sólido na célula de equilíbrio. As concentrações de

corantes utilizadas foram aquelas em que foi possível distinguir visualmente a mistura homogênea para medir-se os dados de equilíbrio de fase.

A partir dos dados de equilíbrio de fase medidos foi possível interpretar os resultados de tingimento em CO₂ supercrítico de filmes e malhas de PET modificadas com DMAAm e malhas de PET modificadas com luz UV→DMAAm. Na Tabela 34 apresentamos um planejamento fatorial completo 2⁶ e avaliamos a influência das variáveis estudadas sobre a incorporação dos corantes azo e antraquinônico em filmes e malhas de PET modificadas com DMAAm. Na Figura 41 apresentamos o efeito principal das variáveis utilizadas no planejamento completo 2⁶ descrito na Tabela 33.

Os seguintes níveis de temperatura e pressão foram usados no planejamento fatorial completo 2⁶: 323,2-338,2 K and 14-25 Mpa respectivamente. Os dados da Figura 46 mostraram que os dois níveis de pressão usados no planejamento fatorial completo 2⁶ estão acima da curva de equilíbrio líquido vapor (ELV), ou seja na região de uma fase. Por esta razão, nesse caso a variável pressão teve um efeito principal não significativo sobre a incorporação dos corante em PET. Como mostrado na Figura 41, o efeito principal da variável pressão(B) faz parte de uma reta que cruza a probabilidade acumulada de 50% (ponto zero do eixo da abcissa) e deste modo, o efeito principal da variável pressão pode ser considerado como um resíduo das medições e não tem significado físico^[72,73].

Por outro lado, os resultados de tingimento em CO₂ supercrítico de malhas de PET modificadas com luz UV→DMAAm a 358,2 K, utilizando níveis de pressão de 140, 150, 175, 200 e 235 bar mostraram um efeito principal significativo da pressão sobre a incorporação de corante ao PET. Na Tabela 5 apresentamos as variáveis e os níveis do planejamento em estrela, e na Tabela 36 apresentamos os parâmetros das equações geradoras das superfícies de respostas calculadas usando o planejamento em estrela.

Os dados da Tabela 36 mostraram que o efeito principal da variável pressão foi maior que o efeito principal da variável tempo para o corante antraquinônico. No caso do corante azo, o efeito principal da variável tempo foi maior que o efeito principal da variável pressão. Os níveis de pressão usados no planejamento em estrela estavam na região de uma e duas fase. Por esta

razão, o efeito principal da variável pressão é significativo para os dois corantes dispersos utilizados, como foi demonstrado pelo Teste T(Tabela 36).

IV – CONCLUSÕES

IV .1 – Tingimento em meio aquoso

- Os modelos estatísticos aplicados mostraram-se eficientes para avaliar a influência das variáveis sobre a modificação e tingimento em meio aquoso das malhas de PET. Os modelos estatísticos também foram eficientes para calcular as melhores condições de incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por luz UV→ DMAAm e DMAAm→luz UV.

-A partir dos modelos estatísticos foi verificado que no tingimento em meio aquoso, a variável tempo de tingimento possui maior efeito principal em relação a variável tempo de exposição à luz UV, sendo que ambas favorecem a incorporação do corante no PET e possuem efeito de interação sinérgico.

-A variável tempo de tratamento com DMAAm tem pouco efeito sobre a incorporação de corantes ao PET em meio aquoso.

-A análise dos coeficientes de difusão calculados para o tingimento em meio aquoso juntamente com os resultados de incorporação de corantes mostraram que os dois corantes são potencialmente interessantes para o tingimento em meio aquoso de malhas de PET modificadas por luz UV→ DMAAm e DMAAm→luz UV

IV.2 – Tingimento em meio supercrítico

-Os modelos estatísticos aplicados mostraram-se eficientes para avaliar a influência das variáveis sobre o tingimento em CO₂ supercrítico de filmes e malhas de PET modificados com DMAAm.

-Os modelos estatísticos utilizados foram eficientes para calcular as melhores condições de incorporação de corantes em malhas de PET modificadas por luz UV→ DMAAm.

-No processo de tingimento em CO₂ supercrítico de malhas modificadas na modalidade luz UV→DMAAm, as variáveis pressão e tempo de tingimento mostraram um efeito principal positivo em relação à incorporação de corantes nas malhas.

-Além de apresentar vantagens em relação aos impactos ambientais, o tingimento em CO₂ supercrítico é mais eficiente quando comparado ao tingimento em meio aquoso para os corantes utilizados

-No tingimento em CO₂ supercrítico, a quantidade de corante antraquinônico incorporado nas malhas de PET modificadas por luz UV→DMAAm foi maior que a quantidade corante azo. Esse resultado pode estar relacionado com um menor tamanho e maior solubilidade do corante antraquinônico em CO₂ supercrítico.

IV.3 – Pré tratamentos utilizados para modificação do PET

-O tratamento do PET com luz UV, provoca variações na cristalinidade do PET, favorecendo a incorporação de corantes. A exposição do PET à luz UV, nas condições especificadas no trabalho, não provoca alterações na estabilidade térmica do PET até o tempo de 120 min.

-O tratamento do PET em todas as modalidades apresentadas(DMAAm, luz UV, luz UV→DMAAm e DMAAm→luz UV) promovem diminuição no ângulo de contato do PET em relação ao PET não modificado favorecendo a sorção do corantes dispersos ao PET,

-O tratamento do PET na modalidade luz UV→DMAAm promove diminuição na tensão superficial do PET em relação ao PET não modificado e ao PET modificado apenas com DMAAm.

-O pré-tratamento luz UV→DMAAm apresenta resultados superiores a todos os outros pré-tratamentos, no tingimento em meio aquoso para os dois corantes estudados.

-Tratamentos com luz UV e DMAAm, promovem um bom incremento na sorção de corantes no tingimento em CO₂ supercrítico.

IV.4 – Perfil de profundidade.

-O corante atinge rapidamente a profundidade máxima de penetração no filme tratado com DMAAm e no filme não tratado.

-Tempos longos de tingimento aumentam a quantidade de corante incorporada no filme, porém não a profundidade de penetração.

-O perfil de profundidade do corante na malha não é uniforme.

-O tratamento com DMAAm proporciona um aumento na quantidade de corante incorporado na amostra, mas não modifica o perfil de profundidade.

-A profundidade de penetração dos corantes em filmes de PET ficam em torno de 60 μm , nas duas modalidades de tingimento.

IV.5 – Equilíbrio de fase.

-Os diagramas de equilíbrio de fase para o sistema binário CO_2 -DMAAm foram obtidos.

-Os pontos de bolha obtidos para o sistema CO_2 -DMAAm-corantes dispersos estão em boa concordância com os diagramas de fase obtidos pela EDE-PR para o sistema CO_2 -DMAAm.

-A análise dos resultados de tingimento em conjunto com os diagramas de ELV para o sistema CO_2 -DMAAm são de fundamental importância para escolhermos a melhor região de tingimento, em CO_2 supercrítico, de filmes e malhas de PET modificadas com DMAAm e malhas de PET modificadas com luz UV \rightarrow DMAAm

V – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pode servir de base para trabalhos futuros, para os quais deixo algumas sugestões.

-Estudos sobre a modificação do PET com luz UV em cabine ventilada em atmosfera inerte e avaliação dos efeitos sobre a incorporação de corantes dispersos no PET modificado.

-Modificação do PET com DMAAm por meio da polimerização da DMAAm em PET e estudo dos efeitos sobre a incorporação de corantes dispersos no PET modificado.

-Utilização dos modelos estatísticos e cinéticos para estudar a incorporação de outros tipos de corantes dispersos e/ou outras classes de corantes sintéticos ou naturais em PET modificado por luz UV→ DMAAm e DMAAm→luz UV.

-Utilização de novos fluidos supercríticos e/ou co-solventes para tingimento malhas de PET modificadas por luz UV→ DMAAm e DMAAm→luz UV ou não modificadas e utilização dos modelos de cálculo de equilíbrio de fase para avaliar os diagramas de fase de novos meios de tingimento em fluido supercrítico.

-Utilizar a técnica fotoacústica para avaliar o perfil de profundidade dos corantes dispersos em filmes de PET modificados por luz UV→ DMAAm e DMAAm→luz UV e avaliar o perfil de profundidade dos corantes dispersos em filmes de PET modificados por DMAAm e não modificados e tingidos em temperaturas superiores a 100°C.

-Desenvolver estudos sobre coeficientes de partição no equilíbrio de corantes dispersos no tingimento em CO₂ supercrítico de PET modificado por luz UV→ DMAAm e DMAAm→luz UV.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ B. Gantillon, R. spitz, T. F. McKenna, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, **(2004)**, 88.
- ² G. Farrow, E. S. Hill, P. L. Weinle, em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, N. G. Bikales, ED., John Wiley & Sons, **(1969)** New York, vol. 11,p.p. 1-41.
- ³ W. D. Callister-Jr., *Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução*, 5ª Ed. John Wiley & Sons, **(2000)**, New York.
- ⁴ H. G. Elias, *Macromolecules: Synthesis, materials, and technology*, 2ª Ed., Plenum Press, **(1984)**, New York.
- ⁵ J. K. Keum, H. H. Song, *Polymer*, 46, **(2005)**, 936.
- ⁶ M. M. Shashin, *Polimer Testing*, 14, (1995), 243.
- ⁷ L. G. Ribeiro, *Introdução a tecnologia têxtil*, CETIQT/SENAI, **(1984)**, Rio de Janeiro.
- ⁸ H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2ª. ed., VCH, **(1991)**, New York
- ⁹ E. L. Cussler, *Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems*, 2ª Ed Cambridge University Press, (**1997**).
- ¹⁰ F. Galvani, *Efeitos da incorporação de ionômeros de poliéster na estrutura e nas propriedades de sorção e transporte de dióxido de carbono em Poli(tereftalato de etileno)*, Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/UFSC, **(2004)**.
- ¹¹ S. Sicardi, L. Manna, M. Banchemo, *Journal of Supercritical Fluids*, 17, **(2000)**, 187.
- ¹² W. L. F. Santos, *Filmes e Fibras de Poli(tereftalato de etileno) modificados com N,N-dimetil acrilamida: Incorporação de corante disperso*, Dissertação de mestrado apresentada ao programa de mestrado em Química Aplicada/UEM, **(1999)**.
- ¹³ L. T, Taylor, *Supercritical Fluid Extraction*, John Wiley & Sons, **(1996)**, New York.
- ¹⁴ N. L. Dickinson, J. M. Meyers, *Journal american oil chemical societ*, 29, **(1952)**, 235. Apud: C.A.: 46(15):7345
- ¹⁵ K. Zosel, French Patent 2,079,261. Apud: C.A.: 77(11): 73879.

-
- ¹⁶ M. Liman, L. Tighzert, F. Fricoteaux, G. Bureau, *Polymer Testing*, 24, **(2005)**, 395
- ¹⁷ M. H. Kunita, A. W. Rinaldi, E. M. Giroto, E. Radovanovic, E. C. Muniz, A. F. Rubira, *European Polymer Journal*, 41(9), **(2005)**, 2176.
- ¹⁸ M. L. Corazza, L. Cardozo-Filho, J. V. Oliveira, C. Dariva, *Fluid phase equilibria*, 221, **(2004)**, 113.
- ¹⁹ P. T. V. Rosa, M. A. A. Meireles, *Journal of Supercritical Fluids*, 34, **(2005)**, 109.
- ²⁰ W. L. F. Santos, M. F. Porto, E. C. Muniz, N. P. Povh, A. F. Rubira, *Journal of Supercritical Fluids*, 19, **(2001)**, 177.
- ²¹ J. W. Lee, M. W. Park, H. K. Bae, *Fluid Phase Equilibria*, 179, **(2001)**, 378.
- ²² W. Leitner, *Nature*, 405, **(2000)**, 129.
- ²³ S. N. Joung, K. P. Yoo, *J. Chem. Eng. Data*, 43 **(1998)**, 9.
- ²⁴ S. Sicardi, L. Manna, M. Banchemo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 **(2000)**, 4707.
- ²⁵ B. L. West, S. G. Kazarian, M. F. Vincent, N. H. Brantley, C. A. Eckert, *Journal of Applied Polymer Science*, 69, **(1998)**, 911.
- ²⁶ T. T. Ngo, C. L. Liotta, C. A. Eckert, S. G. Kazarian, *Journal of Supercritical Fluids*, 00, **(2003)**, 1.
- ²⁷ S. L. Draper, G. A. Montero, B. Smith, K. Beck, *Dyes and Pigments*, 45 **(2000)**, 177.
- ²⁸ B. Wagner, C. B. Kautz, G. M. Schneider, *Fluid Phase Equilibria*, 707 **(1999)**, 158.
- ²⁹ J. W. Lee, J. M. Min, H. K. Bae, *J. Chem. Eng. Data*, 44, **(1999)**, 684.
- ³⁰ T. T. Ngo, C. L. Liotta, D. Bush, C. A. Eckert, *AIChE Journal*, 47(11), **(2001)**, 2566
- ³¹ M. R. de Giorgi, E. Cadoni, D. Maricca, A. Piras, *Dyes and Pigments*, 45 **(2000)**, 75.
- ³² F. J. C. Fité, *Textile Research Journal*, 65(6), **(1995)**, 362.
- ³³ R. M., Stinson, S. K. Obendorf, *Journal of Applied Polymer Science*, 62, **(1996)**, 2121.
- ³⁴ M. H. Zohdy, *Radiation Physics and chemistry*, 73, **(2005)**, 101.
- ³⁵ T. K. Kim, Y. A. Son, Y. J. Lim, *Dyes and Pigments* 67, **(2005)**, 229.
- ³⁶ H. L. Needles, C. Walker, *Journal Applied Polymer Science.*, 47, **(1991)**, 249.

-
- ³⁷ H. L. Needles, S. Holmes, M-J. ParK, *JSDC*, 106, **(1990)**, 385.
- ³⁸ A. Bendak, S. Elmarsafi, *Annali di Chimica*, 81, **(1991)**, 3.
- ³⁹ A. Bendak, S. Elmarsafi, *Annali di Chimica*, 82, **(1992)**, 603.
- ⁴⁰ A. N. Saligram, S. R. Shukla, M. Mathur, *JSDC*, 109, **(1993)**, 263.
- ⁴¹ Q. Meng, D. Huang, M. Fang, *Dyes and Pigments*, 49, **(2001)**, 155.
- ⁴² D. Knittel, W. Saus, E. Schollmeyer, *Indian Journal Fibre Textil Research*, 22(3), **(1997)**, 184.
- ⁴³ J. V. Schnitzler, R. Eggers, *Journal of Supercritical Fluids*, 16, **(1999)**, 81.
- ⁴⁴ M. W. Park, H. K. Bae, *Journal of supercritical Fluids*, 22, **(2002)**, 65.
- ⁴⁵ W. L. F. Santos, M. F. Porto, E. C. Muniz, L. Olenka, M. L. Baesso, A. C. Bento, A. F. Rubira, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, (1999), 269.
- ⁴⁶ Thomas. W. M., em *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1, 177-196. Editor: Bikales, N.G., John Wiley & Sons, **(1969)**, New York.
- ⁴⁷ A. T. Almeida, A. A. A. Queiroz, E. R. Barrak, O. Z. Higa, *Anais da 13^o CBECIMAT*, **(1998)** 4054, Curitiba.
- ⁴⁸ S. Shamlou, J. P. Kenedy, R. P. Levy, *Journal of Biomedical Materials Research*, 35(2), **(1997)**, 157.
- ⁴⁹ A. Bhattacharya, A. Das, P. C. Mondal, *Journal Analytical and Radionucler Chemistry*, 246(1), **(2000)**, 237.
- ⁵⁰ W. Wong, K. Chan, K. W. Yeung, Y. M. Tsang, K. S. Lau, *Journal of Materials Processing Technology* 103, **(2000)**, 225.
- ⁵¹ M. Lewin, E. M. Pearce, *Fiber Chemistry/Handbook of Fiber Science and Technology*, Marcel Dekker, **(1985)** New York.
- ⁵² L. Shaohua, Z. Xiang, T. Tianmin, X. Zhiqi, L. Qihong, *Coloration Technology*, 119, **(2003)**, 19.
- ⁵³ P. S. Curti, *Modificação das superfícies do Poli(Tereftalato de etileno)(PET) e de Poliestireno(PS) através de enxertia de monômeros de acrilamida e N-Isopropilacrilamida usando fotoiniciação*, Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química/UEM, **(2003)**.
- ⁵⁴ C. Ton-That, D. O. H. Teare, P. A. Campbell, R. H. Bradley, *Surface Science*, 433-435, **(1999)**, 278.
- ⁵⁵ D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, 2^a Ed. Saunders College Publishing, **(1996)**, Washington.

-
- ⁵⁶ A. H. Khan, G. M. Venkatesh, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 19, (1981), 589.
- ⁵⁷ A. Ruvolo-Filho, G. M. Carvalho, *J. Macromol. Sci.-Phys., B*, 3, (1999), 305.
- ⁵⁸ A. C. Bento, *Caracterização de propriedades óticas e térmicas de materiais por espectroscopia fotoacústica*, Tese de doutoramento apresentado ao IFGW-UNICAMP, (1990).
- ⁵⁹ L. Olenka, *Caracterização de poli(tereftalato de etileno) tingido usando espectroscopia fotoacústica: Monitoramento do processo e propriedades térmicas*, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Mestrado em Física/UEM, (1999).
- ⁶⁰ A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, (1980), New York.
- ⁶¹ L. Olenka, E. N. da Silva, W. L. F. dos Santos, A. F. Rubira, E. C. Muniz, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, *Analyst*, 127, (2002), 310.
- ⁶² L. Olenka, E. N. da Silva, W. L. F. dos Santos, A. F. Rubira, E. C. Muniz, L. P. Cardoso, A. N. Medina, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, A. C. Bento, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34, (2001), 2248.
- ⁶³ L. Olenka, E. N. da Silva, W. L. F. dos Santos, A. F. Rubira, E. C. Muniz, L. P. Cardoso, A. N. Medina, L. C. M. Miranda, M. L. Baesso, A. C. Bento, *Analytical Sciences*, 17, (2001), 387.
- ⁶⁴ T. Hatakeyama, F. X. Quinn, *Thermal Analysis: Fundamental and Applications to Polymer Science*, John Wiley & Sons, (1994), New York.
- ⁶⁵ D. J. Shaw, *Introdução a química de colóides e de Superfície*. Editora USP, (1975), São Paulo.
- ⁶⁶ A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 2^a Ed. John Wiley & Sons, (1967), New York.
- ⁶⁷ A. Tager, *Physical Chemistry of Surfaces*, 2^o Ed. John Wiley & Sons, (1967), New York.
- ⁶⁸ N. S. Murthy, S. T. Correale, H. Minor, *Macromolecules*, 24, (1991), 1185.
- ⁶⁹ C. O. Avellaneda, E. A. Aegerter, A. Pawlicka, *Química Nova*, 21(3), (1998), 365.
- ⁷⁰ Y. Miwa, Y. Takahashi, Y. Kitano, H. Ishida, *Journal of molecular structure*, 441, (1998), 295.
- ⁷¹ W. Gabrielse, H. A. Gaur, *Macromolecules*, 27, (1994), 5811.

-
- ⁷² B. B. Neto, I. S. Scarmínio, R. E. Bruns, *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Ed. Da UNICAMP (1996), Campinas.
- ⁷³ D. C. Montgomeri, *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons, (1997), New York.
- ⁷⁴ L. J. Moore, P. Sa, *Statistic e Probability Letters*, 44, (1999), 189.
- ⁷⁵ <http://www.dermo.pt/detalhes>, em 02 de fevereiro de 2005.
- ⁷⁶ A. A. O. Barbosa, J. E. Hako, A. C. Ueda, E. C. Muniz, N. P. Povh, A. F. Rubira, *Acta Scientiarum*, 25, (2003), 27.
- ⁷⁷ M. L. Corazza, L. Cardozo-Filho, O. A. C. Antunes, C. Dariva, *J. Chem. Eng. Data*, 48, (2003), 354.
- ⁷⁸ J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*, 5ª Ed. LTC, (2000).
- ⁷⁹ L. Grings, *Estudo de comportamento dos óleos essenciais de limão taiti e bergamota em CO₂*, Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Regional Integrada do AltoUruguai e das Missões, (2004).
- ⁸⁰ L. Cardozo-Filho, *Modelagem da Extração Supercrítica de Óleos Essenciais*, Tese de Doutorado apresentada a FEA/Unicamp, (1999), Campinas.
- ⁸¹ B. E. Poling, J. M. Prausnitz, R. C. Reid, *The Properties of Gases and Liquids*, 5ª ed., McGraw-Hill Co., (2001), New York.
- ⁸² M. A. Cremasco, *Fundamentos da Transferência de Massa*, Editora Unicamp, (1998), Campinas.
- ⁸³ L. R. Petzold, *A description of DASSL: A differential/algebraic equation system solver*. STR, SAND, (1982), Livermore.
- ⁸⁴ G. J. M. Fachine, M. S. Rabello, R. M. Souto Maior, L. H. Catalani, *Polymer*, 45, (2004), 2303.
- ⁸⁵ R. M. Papaléo, M. A. Araújo, R. P. Livi, *Nuclear instruments & Methods in Physics Research Section B*, 65 (1992), 442.
- ⁸⁶ O. S. Fleming, K. L. A. Chan, S. G. Kazarian, *Vibrational Spectroscopy*, 35, (2004), 3.
- ⁸⁷ Y. Kitano, Y. Kinoshita, T. Ashida, *Polymer*, 36(10), (1995), 1947.
- ⁸⁸ H. K. Kim, J. G. Kim, J. D. Cho, J. W. Hong, *Polymer Testing* 22, (2003), 899.

⁸⁹ K. De Clerck, P. V. Oostveldt, H. Rahier, B. V. Mele, P. Westbroek, P. Kiekens, *Polymer* 46, **(2005)**, 101.

⁹⁰ A. E. Toneli, *Polymer*, 43, **(2002)**, 637.

⁹¹ K. De Clerck, P. V. Oostveldt, H. Rahier, B. V. Mele, P. Westbroek, P. Kiekens, *Polymer*, 45, **(2004)**, 4105.

⁹² M. J. S. Dewar, *J. AM. CHEM. SOC.* 107 **(1985)**, 3902.

⁹³ M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, together with M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput.Chem*, , 14, **(1993)**, 1347.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)