



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

DAIVES ARAKEM BERGAMASCO

TRATAMENTO CORONA: NOVA APLICAÇÃO PARA A
INDÚSTRIA TÊXTIL NO BENEFICIAMENTO DE PALHA DE SEDA

CORONA TREATMENT: NEW APPLICATION FOR TEXTILE
INDUSTRY IN THE PROCESSING OF SILK WASTE

Campinas – São Paulo
Março/2018

DAIVES ARAKEM BERGAMASCO

TRATAMENTO CORONA: NOVA APLICAÇÃO PARA A
INDÚSTRIA TÊXTIL NO BENEFICIAMENTO DE PALHA DE SEDA

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO
CAMPOS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO DAIVES ARAKEM BERGAMASCO E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOÃO SINÉZIO DE CARVALHO CAMPOS.

Campinas – São Paulo
Março/2018

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

B452t Bergamasco, Daives Arakem, 1976-
Tratamento corona : nova aplicação para a indústria têxtil no
beneficiamento da palha de seda / Daives Arakem Bergamasco. – Campinas,
SP : [s.n.], 2018.

Orientador: João Sinézio de Carvalho Campos.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Palha. 2. Corona (Botânica). 3. Indústria têxtil. I. Campos, João Sinézio
de Carvalho, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Corona treatment : new application for textile industry in the
processing of silk waste

Palavras-chave em inglês:

Straw

Corona (Botânica)

Textile industry

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

João Sinézio de Carvalho Campos [Orientador]

Ana Rita Morales

Alexandre Antunes Ribeiro

João Batista Giordano

Nelson Maniasso

Data de defesa: 15-03-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Daives Arakem Bergamasco e aprovada em
15 de março de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Faculdade de Engenharia Química/Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr^a. Ana Rita Morales

Faculdade de Engenharia Química/Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Alexandre Antunes Ribeiro

Instituto Nacional de Tecnologia

Prof. Dr. João Batista Giordano

Faculdade de Tecnologia de Americana

Prof. Dr. Nelson Maniasso

Faculdade de Tecnologia de Americana

A Ata de Defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora,
consta no processo de vida acadêmica do aluno

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, especialmente à minha esposa Ana Rosa, pelo amor, apoio e incentivo na realização deste.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por estar sempre presente em minha vida.

Ao Professor Dr. João Sinézio de Carvalho Campos pela amizade, confiança e orientação neste trabalho.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram ao longo desse processo.

Ao Departamento Têxtil da Faculdade de Tecnologia de Americana, pela utilização dos laboratórios.

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

RESUMO

O Brasil é o único país do ocidente a produzir fios e tecidos de seda de forma industrial. O grande destaque da produção nacional é a qualidade do material produzido, porém, em relação à quantidade, aproximadamente 10% da produção é descartada por não atender aos requisitos de qualidade. Tais perdas estão associadas à má formação de casulos, contaminações oriundas de sujeiras e outros fatores. Este material descartado é conhecido como palha de seda e nos últimos anos vem sendo aproveitado como matéria-prima na produção de artigos de seda. A partir dos casulos, várias etapas são necessárias para obtenção do tecido de palha de seda, dentre elas a limpeza, fiação e tecelagem, e para receber tingimento há a necessidade de promover a hidrofiliidade ao tecido de palha de seda e isto, em escala industrial, é conseguido pelo conhecido processo de degomagem com sabão de Marselha (SM). Apesar de promover tal característica, a degomagem com SM é de alto custo para a indústria e gera grande quantidade de efluente líquido. Assim, o presente trabalho visa apresentar resultados de amostras de tecido de palha de seda, degomados por SM e pelo tratamento corona, caracterizadas pelas técnicas de medidas de hidrofiliidade (ângulo de contato (gota séssil), balança hidrostática, absorção de água por capilaridade); solidez à lavagem; colorimetria; resistência à tração; % de alongamento; microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho (FTIR/ATR). Os resultados obtidos pelo tratamento corona são comparados àqueles obtidos com SM e conclui-se que a descarga corona promove excelente hidrofiliidade; mantém excelentes características de resistência à tração, % de alongamento, solidez à lavagem e baixa perda de massa do material. Cabe ressaltar que o tempo para degomagem com SM é de 1 hora, tempo este utilizado tradicionalmente na indústria têxtil, e o tempo pela técnica corona é de 120 s; além disto, a técnica corona não gera efluente. Com base em tais resultados percebe-se o grande potencial de utilização da técnica corona como alternativa na degomagem do tecido de palha de seda estudado.

Palavras chave: palha de seda, tratamento corona, hidrofiliidade.

ABSTRACT

Brazil is the only country in the West which manufactures silk yarns and fabrics industrially. The main highlight of the national production is the quality of the silk, however, approximately 10% of the production is discarded for not meeting the quality requirements. Such losses are associated with cocoon formation, contamination and other factors. This discarded material is known as silk waste and has been used as raw material in the production of waste silk articles. From the cocoons, several steps are necessary to obtain the silk waste fabric, among them, the cleaning, spinning and weaving, and to receive dyeing the fabric needs hydrophilicity. This hydrophilicity is obtained by the degumming process with Marseille soap, this process is expensive for the textile industry and generates large liquid effluent. This work aims to present results of samples of silk waste fabric, degummed by Marseille soap and corona treatment characterized by the techniques of hydrophilic measurements (contact angle (sessile drop), hydrostatic balance, water absorption by capillarity), washing fastness test, colorimetry, tensile strength, % stretching, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared Spectroscopy (FTIR / ATR). The results obtained by the corona treatment are compared to the results obtained with Soap from Marseilles and it is possible to conclude that the corona promotes excellent hydrophilicity, maintains excellent characteristics of tensile strength and % of stretching, fastness to washing and low loss of mass. It is noteworthy that the time for degumming with soap of Marseille is 1 hour, time traditionally used in the textile industry and the time by the corona technique is 120 s. By the way, the corona treatment does not generate liquid effluent. Based on the results studied, corona treatment has a great potential to replace the degumming process with Marseille soap.

Keywords: silk waste, corona treatment, hydrophilicity.

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

SM: sabão de Marselha

FTIR/ATR: Espectroscopia no Infravermelho por *Refletância Total Atenuada*.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

KDa: Quilo Dalton

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO: Demanda Química de Oxigênio

mg/L: Miligrama por Litro

TOC: Carbono Orgânico Total

Conama: Conselho Nacional de Meio Ambiente

KV: Quilovolt

eV: Elétron-Volt

BF: Bi-funcionais

$R\lambda$: Refletância

CIE: "*Commission Internationale de l'Eclairage*"

CIELAB: Cor em termos de coordenadas colorimétricas L^* , a^* e b^*

N: Newtons

ΔE^* : Tolerância de Cor

% Str: Porcentagem Aparente

ΔL : Diferença de Luminosidade

μA : Microampère

μm : Micron

Sumário

1	INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	12
1.1	INTRODUÇÃO	12
1.2	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	HISTÓRICO DA SEDA.....	14
2.2	SEDA	16
2.3	FIBROÍNA	19
2.4	SERICINA	21
2.5	PRODUÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO CASULO DE SEDA.....	22
2.6	PALHA DE SEDA.....	25
2.6.1	PROCESSAMENTO DA PALHA DE SEDA	26
2.7	DESCARGA CORONA	36
2.8	CORANTES	38
2.8.1	CORANTES REATIVOS.....	38
2.9	COR	50
2.9.1	COLORIMETRIA	51
2.10	ÂNGULO DE CONTATO	56
2.11	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	MATERIAIS.....	59
3.2	EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS	59
3.3	METODOLOGIA	60
3.3.1	DEGOMAGEM COM SABÃO DE MARSELHA	60
3.3.2	TRATAMENTO CORONA	61
3.4	ENSAIOS E MEDIDAS.....	63
3.4.1	ÂNGULO DE CONTATO	63

3.4.2	CAPILARIDADE	64
3.4.3	BALANÇA HIDROSTÁTICA:	65
3.4.4	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E % ALONGAMENTO – MÉTODO GRAB	67
3.4.5	PERDA DE MASSA.....	67
3.4.6	TINGIMENTO COM CORANTE REATIVO.....	68
3.4.7	COLORIMETRIA	69
3.4.8	SOLIDEZ À LAVAGEM.....	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
4.1	ENSAIOS DE ÂNGULO DE CONTATO.....	72
	DEGOMAGEM COM SABÃO DE MARSELHA.....	72
	TRATAMENTO CORONA.....	74
4.2	CAPILARIDADE.....	75
4.3	ABSORÇÃO DE ÁGUA: BALANÇA HIDROSTÁTICA.....	78
4.4	PERDA DE MASSA	80
4.5	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E % DE ALONGAMENTO.....	82
4.6	ANÁLISE DE COR	85
4.7	ENSAIOS DE SOLIDEZ À LAVAGEM	88
4.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	90
4.9	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – FTIR – ATR.....	95
5	CONCLUSÕES.....	100
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
6	BIBLIOGRAFIA	102

1 INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

1.1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o único país do ocidente que ainda tem produção de seda em escala industrial. A produção é verticalizada, iniciando-se na produção do bicho-da-seda, seguida do beneficiamento primário dos filamentos, produção de tecidos, beneficiamentos secundários, confecção, até a chegada do produto têxtil ao consumidor final.

Esse ciclo é baseado em processos usados há mais de 100 anos e o objetivo é a obtenção de material de primeira qualidade. Todos os materiais que não se enquadram na classificação de primeira qualidade são descartados. Mais recentemente, no fim da década de 1980, uma empresa de nome O Casulo Feliz, situada na cidade de Maringá, iniciou um processo de beneficiamento dos casulos classificados como refugo no processo de beneficiamento da seda. Esse material de refugo é chamado de palha de seda.

A palha de seda sofre os mesmos processamentos da seda de primeira qualidade. A principal etapa do beneficiamento primário (preparação do tecido para tingimento e estamparia) é a degomagem, processo responsável por remover a sericina de fios e tecidos da palha de seda crua tornando-os macios, brilhantes e mais brancos. Além destas propriedades, melhora também a hidrofiliabilidade, que é um fator importante para as etapas de beneficiamentos posteriores, como tingimento e estamparia.

Os processos de beneficiamento primário são feitos com a utilização de uma carga de produtos químicos (sabões, alvejantes, oxidantes e enzimas) muito elevada e com consumo de energia (vapor) considerável. Vale ressaltar também que os tempos dos processos são longos, tendo um tempo médio de beneficiamento de 1 hora, além de uma geração considerável de efluentes que em seguida devem ser tratados por tratamento biológico para depois serem devolvidos ao meio ambiente.

Segundo Giordano (2007), o tratamento por descarga corona promove um aumento da propriedade de molhabilidade (tendência de um fluido aderir ou espalhar sobre uma superfície sólida) em tecidos de algodão sem danificá-los e

com ausência de tratamentos de beneficiamento primário. As mudanças de hidrofiliidade (capacidade que a fibra possui de absorver e reter água) produzidas na superfície do material pelo tratamento corona são frequentemente atribuídas à formação de grupos polares na superfície do material tratado (BIRESAW, 2001).

A aplicação de tratamento corona sobre seda de primeira qualidade foi feita por Bergamasco (2015) onde bons resultados de ganho de hidrofiliidade foram obtidos.

1.2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O presente trabalho tem como objetivo estudar os efeitos do tratamento corona na superfície de tecidos de palha de seda crua com a finalidade de melhorar a propriedade hidrofílica a fim de torná-los aptos ao processo de tingimento.

Para a melhora da molhabilidade foi utilizada a técnica de descarga corona e, em seguida, foram caracterizadas as propriedades do tecido de palha de seda, antes e depois do tratamento corona, para comparação com o processo de beneficiamento convencional (tratamento com sabão de Marselha).

A caracterização das propriedades foi feita pelas técnicas de ângulo de contato, ensaios de hidrofiliidade por capilaridade, absorção de água por balança eletrostática, resistência à tração e % de alongamento, análise colorimétrica da cor, ensaios de solidez à lavagem, análise de micrografias obtidas por MEV e espectros obtidos por FTIR/ATR.

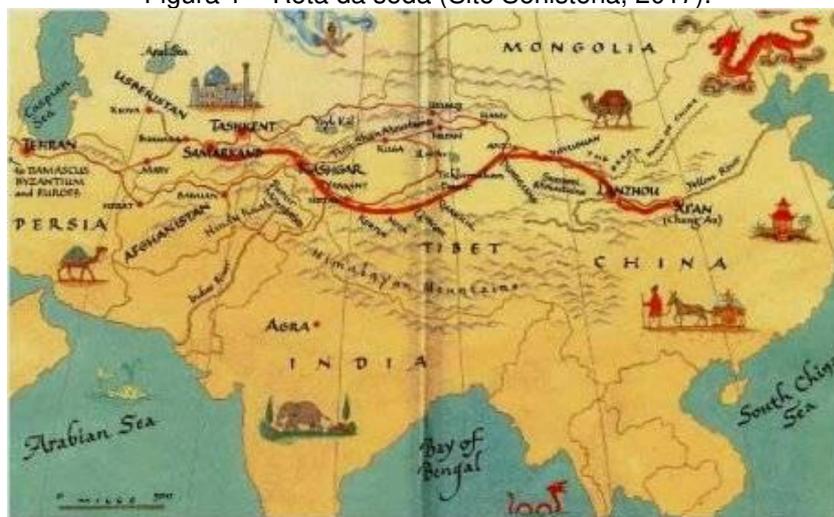
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO DA SEDA

O bicho-da-seda tem sua origem há mais de 3000 anos no continente asiático, mais precisamente na China Antiga (FONSECA & FONSECA, 1988). Existe uma lenda que diz que uma princesa chinesa apanhou, de uma amoreira, um casulo e se encantou com os fios brilhantes e finos desenrolados das lagartas. O segredo foi preservado nas muralhas e, tempos depois, seria descoberta a seda. Assim, o tecido nasceu sob o signo do luxo e do poder, na época do imperador Huang Ti, conquistando logo as atenções ocidentais (Revista Macau, 2009).

Seu comércio era uma das atividades mais lucrativa no império chinês. No século primeiro da era cristã, o principal consumidor da seda chinesa era o império romano (GNERRE, 2015). Ela era transportada por vias terrestres, atravessando o deserto de Gobi, Cazaquistão e Turquia, chegando por fim a Roma. Esse roteiro era chamado de rota da seda (Fig. 1).

Figura 1 – Rota da seda (Site Sohistoria, 2017).



A seda era muito utilizada na confecção de roupas para os imperadores e nobres, na decoração de painéis e faixas com motivos festivos ou fúnebres.

Da China, o inseto foi introduzido no Japão, Turquestão e Grécia, passando posteriormente à Europa. Por fim, a seda foi industrializada na Inglaterra no século XV.

Apesar de algumas iniciativas realizadas por D. Pedro II, ainda no século XIX, a produção de fio de seda no Brasil de fato começou por volta de 1920, no Estado de São Paulo. Em 1928, uma organização japonesa chamada Federação das Cooperativas Imigratórias do Exterior se instalou formalmente no Brasil com o nome de Sociedade Colonizadora do Brasil Ltda. Em japonês, o nome desta sociedade colonizadora pronuncia-se *Burajiru Takushoku Kumiai*, que ficou conhecido pela sua forma abreviada, Bratac.

No Estado de São Paulo, a Bratac implantou núcleos de colonização nos municípios de Bastos e núcleo Fazenda Tietê (atual município de Pereira Barreto) e no Estado do Paraná foi implantado um núcleo de colonização no município de Três Barras (atual município de Assaí). Estes três núcleos de colonização eram denominados “As Três Colônias da Bratac”. Neste mesmo período havia também outra colonizadora no Brasil chamada “Kaiko”, Kaigai Kogyo Co., que, em atuação conjunta com a Bratac, iniciou a introdução dos imigrantes japoneses no Brasil. Para estas empresas colonizadoras a Bratac dedicava os loteamentos de terra e a Kaiko se encarregava da introdução de imigrantes e da administração das colônias, sendo que a elas juntou-se a Tozan, que se dedicava à fazenda de café e ao comércio exterior. As três empresas eram denominadas de “Os Três Poderes da Colônia Japonesa” (VALE DA SEDA, 2010).

Em 1930, com os primeiros colonos japoneses já devidamente assentados no município de Bastos, tem início, dentre as várias atividades, experiências com a criação do bicho-da-seda. As primeiras produções de casulos foram vendidas para a Indústria de Seda Nacional S.A. com sede em Campinas, com o apoio do Governo do Estado de São Paulo. No ano de 1940, com o crescimento da atividade, e diante das dificuldades de escoamento da produção em virtude da precariedade das estradas, o núcleo de Bastos, contando então com uma produção anual próxima a 25 toneladas de casulos, decide, através da Sociedade Colonizadora do Brasil Ltda. (Bratac), implantar uma unidade de fiação de seda.

A fiação Bratac de Bastos iniciou suas atividades contando com 20 bacias de fiação manual, importadas do Japão juntamente com equipamentos para cozimento do casulo e colocação do fio em meadas. Todos os equipamentos

eram de operação manual. Anos depois, uma nova fábrica de fiação de seda foi implantada pela Bratac no núcleo de colonização Tietê.

Do início das atividades da Bratac até final da década de 50 e início dos anos 60, a quase totalidade da criação do bicho-da-seda era desenvolvida por imigrantes japoneses. No período de 1954 a 1959, com a autorização do governo brasileiro, imigraram do Japão para o Brasil aproximadamente 200 famílias com o objetivo precípua de criar bicho-da-seda. Em 1972, instala-se no município de Cornélio Procopio/PR, a Kanebo Silk do Brasil Indústria de Seda. Na década de 80, o sistema cooperativista do Paraná passou a participar da cadeia produtiva da seda através da COCAMAR - Cooperativa dos Cafeicultores e Agropecuaristas de Maringá Ltda. Na safra de 1985/1986 o Paraná tornou-se o maior produtor nacional de casulos de bicho-da-seda (VALE DA SEDA, 2010).

Hoje, a fiação Bratac, uma empresa de capital 100% brasileira, é a única fiação em operação no Brasil, emprega mais de 2.000 funcionários nas cidades de Londrina e Bastos. A Bratac conta ainda com aproximadamente 4.500 famílias de sericultores integrados ao processo de produção de casulo e gera empregos indiretos para cerca de 20.000 pessoas.

O Brasil é o único produtor de fio de seda em escala comercial no ocidente, sendo o quarto maior produtor mundial de fios de seda crua, atrás apenas da China, Índia e Uzbequistão. Obtidos a partir da fiação dos casulos de bicho-da-seda produzidos no Brasil, atualmente cerca de 90% da produção brasileira de fios de seda é exportada como fio de seda crua, com baixo valor agregado. A concentração de vendas da seda produzida no Brasil com baixo valor agregado reduz a competitividade da sericultura brasileira e pode ser apontada como um dos fatores determinantes para o declínio do número de sericultores paranaenses que passou de 7.914 em 1998 para algo em torno de 4.500 famílias em 2010 (VALE DA SEDA, 2010).

2.2 SEDA

A seda é uma fibra têxtil natural secretada por larvas de uma variedade de insetos do filo Arthropoda, sendo o principal o *Bombyx mori*, originário do *Bombyx mandarina* (*Theophila mandarina*), comumente denominado bicho-da-

seda. Esta fibra tem por finalidade o recobrimento do inseto e a sua proteção durante a fase de transformação da larva em pupa, e posterior transformação em mariposa (MAUERSBERGER, 1954).

O *Bombyx mori* apresenta um ciclo de vida definido em quatro estágios: ovo, larva, pupa (ou crisálida) e o estágio final na forma de mariposa (denominado adulto), ilustrado na Fig. 2. O ciclo de vida estimado para esta espécie tem duração entre 55 e 60 dias, dependendo das condições de criação e do tipo do ovo. As larvas alimentam-se das folhas de amoreira branca (*Morus sp*) por um período médio de quatro semanas e apresentam grandes variações físicas: o aumento de massa de 0,45 mg para 4,5 g e de seu comprimento de 3 mm para 8 cm (ZANETTI & REIS, 2003; HOLANDA et al., 2004). Esta fase de crescimento da larva é descrita em cinco etapas, ou idades.

Figura 2 – Ciclo de vida do bicho-da-seda (Blog Floresta Urbana, 2012).

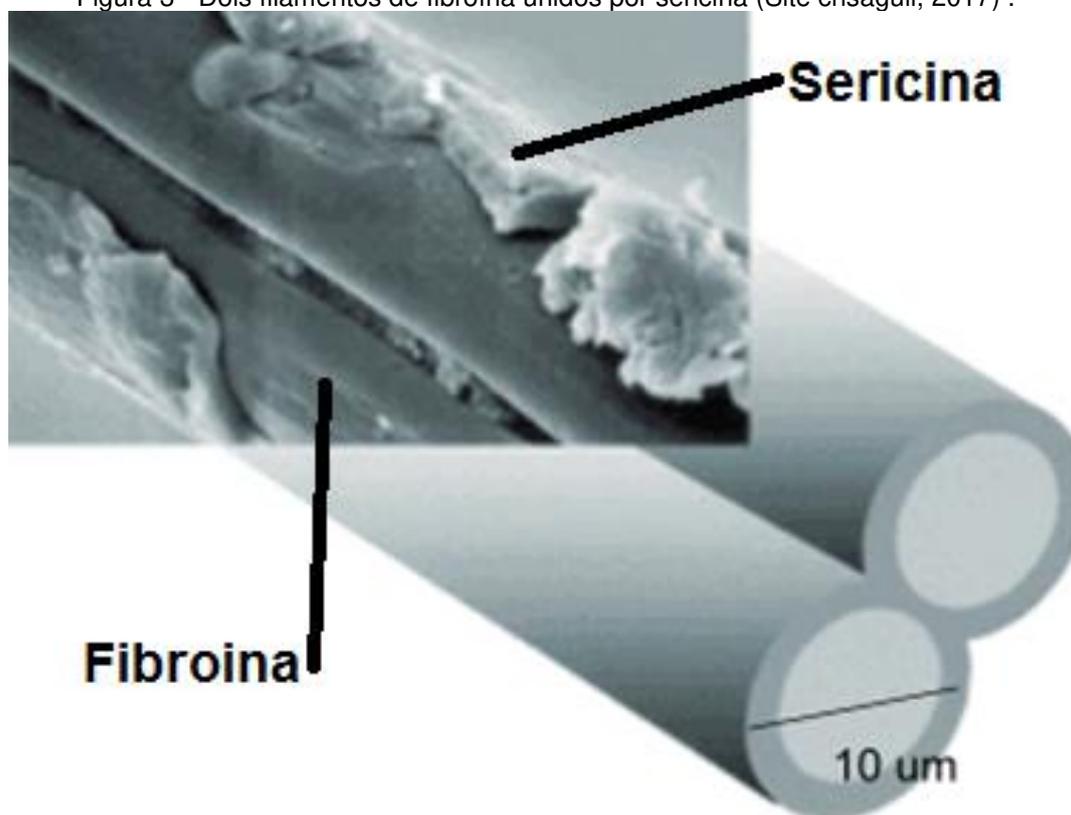


O processo de metamorfose inicia-se após a conclusão da estrutura do casulo: a larva converte-se na crisálida e, após um período médio de 15 a 18 dias, em mariposa. Nesta forma, a mariposa expele um suco alcalino contido em seu estômago para remover a sericina da estrutura do casulo, permitindo a ruptura do casulo e sua saída. A mariposa vive por poucos dias, período no qual compreende a sua fertilidade e a produção dos ovos, reiniciando o ciclo (HOLANDA et al., 2004).

O cultivo e o manejo deste inseto requerem diversos cuidados pois o *Bombyx mori* não sobrevive muito tempo exposto ao ambiente. A sua criação é realizada em ambiente confinado chocando os ovos e alimentando as lagartas com as folhas de amoreira. A sericultura é responsável tanto pela criação do bicho-da-seda quanto do cultivo da amoreira para prover a alimentação das larvas (ZANETTI & REIS, 2003).

O casulo gerado pelo *Bombyx mori* é composto principalmente de proteínas. Observam-se três proteínas distintas: a fibroína, em um montante que corresponde a 70-80% da matéria seca e corresponde ao principal componente do fio de seda têxtil; a sericina (conhecida como goma natural), em concentrações entre 20-30% sendo o agente adesivo que mantém enlaçado a fibroína na conformação do casulo e uma glicoproteína, denominada P25, em pequenas concentrações, mas com função na manutenção da integridade do fio de seda. Componentes complementares, como cinzas, polissacarídeos e lipídeos podem ser detectados (PADAMWAR *et al.*, 2005).

Figura 3 - Dois filamentos de fibroína unidos por sericina (Site crisaguil, 2017) .



De acordo com Aguiar Neto (1996), as principais propriedades físico-químicas da seda estão apresentadas na Tab. 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da seda (AGUIAR NETO, 1996).

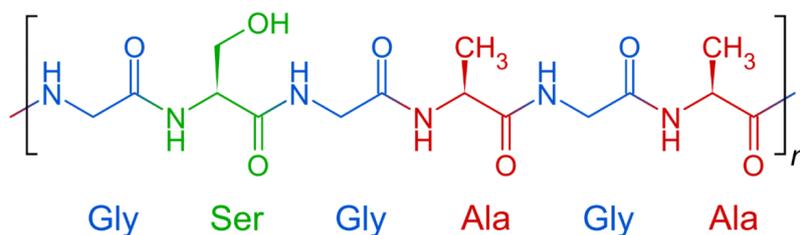
Propriedade	Avaliação	
Forma	Diâmetro de 9-11 μ Comprimento de 915 a 1190 m (máximo de 2750m) Filamento macio; cor branca a creme	
Tenacidade	seco	2,4 a 5,1 gf/denier
	úmido	2,0 a 4,3 gf/denier
Elasticidade	92% para 2% de alongamento	
Alongamento	seco	10 a 25%
	úmido	33 a 35%
Resiliência	média	
Densidade	crua	1,33 g/cm ³
	degomada	~1,25 g/cm ³
Regain	11%	
Estabilidade dimensional	baixa	
Efeitos	Ácidos	baixa; dissolve ou é danificada pela maioria dos ácidos minerais; ácidos orgânicos não causam danos
	Álcalis	concentrados provocam danos; fracos têm pequeno ou nenhum efeito
	Luz	exposições prolongadas provocam danos
	Microorganismos	boa
	Insetos	destruída por lagartas
	Temperaturas >150°C	provocam amarelamento e descoloração geral
	Temperaturas >175°C	provocam destruição
Chama	queima despreendendo fagulhas; odor de pena queimada; resíduo "duro" e quebradiço	

2.3 FIBROÍNA

A fibroína é uma glicoproteína fibrosa, insolúvel em água, com massa molar da ordem de 25 a 350 kDa. A estrutura primária da fibroína apresenta mais de 90% dos aminoácidos na combinação entre glicina (Gly), alanina (Ala) e serina (Ser). A repetição da sequência de aminoácidos na ordem [Gly–Ala–Gly–Ala–Gly–Ser] (Fig. 4) é responsável pelo caráter cristalino da fibra, formando um

arranjo conhecido como folha-b antiparalela (LI et al., 2002; MIYAGUSHI & HU, 2005).

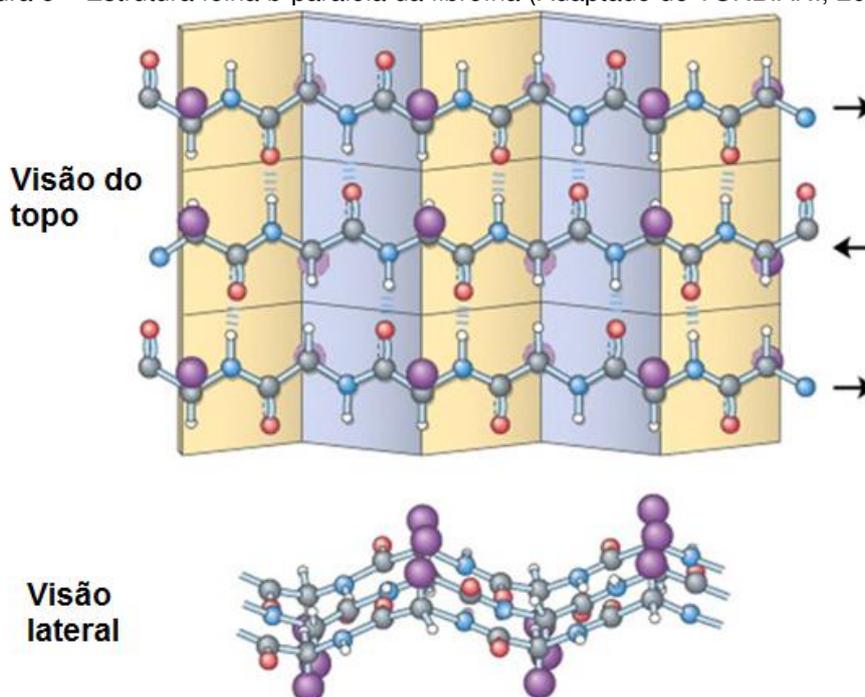
Figura 4 - Aminoácidos na ordem [Gly–Ala–Gly–Ala–Gly–Ser] (Site chemicamo, 2017).



A fibroína apresenta grande caráter hidrofóbico, ou seja, altamente insolúvel em água. Possui uma estrutura semicristalina, tendo duas regiões características: região cristalina, características de folha-b antiparalela, formada pelas ligações peptídicas de [Gly–Ala–Gly–Ala–Gly–Ser] e uma região amorfa com estrutura aleatória formada pela combinação dos demais aminoácidos constituintes, o que confere uma parcela polar à proteína (KUNDU et al., 2008).

A conformação em folha-b (Fig. 5) confere à fibroína as propriedades de tensão mecânica, enquanto a região amorfa é característica da resistência química, retenção de umidade e fixação de pigmentos (MORI & TSUKADA, 2000).

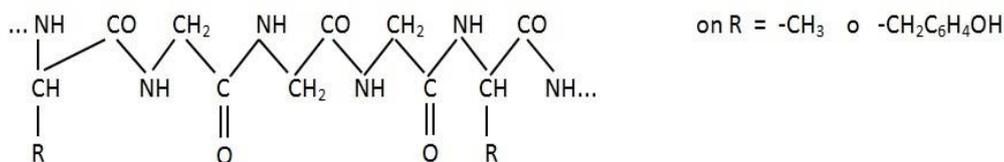
Figura 5 – Estrutura folha b-paralela da fibroína (Adaptado de TURBIANI, 2011).



2.4 SERICINA

A sericina (Fig. 6) é uma proteína globular hidrofílica que tem por função fisiológica a junção dos filamentos de fibroína, conformando a estrutura compacta do casulo (GENÇ et al., 2008).

Figura 6 - Estrutura molecular da sericina (MAYER & MARIC, 2008).



A Tab. 2 apresenta os aminoácidos constituintes da sericina (ZHANG *et al.*, 2006) e da fibroína (PARK et al., 2002) derivados da espécie *Bombyx mori*. Observa-se a presença majoritária de serina e ácido aspártico na sericina, o que atribui o caráter hidrofílico, enquanto a composição majoritária da fibroína é de glicina e alanina, de caráter hidrofóbico (KUNDU *et al.*, 2008).

Tabela 2 - Aminoácidos constituintes da sericina e da fibroína (AGUIAR NETO, 1996).

Aminoácidos	Sericina (%mol)	Fibroína (%mol)
Serina (Ser)	25,28	11,86
Ácido aspártico (Asp)	20,57	1,64
Glicina (Gly)	10,51	40,51
Treonina (Thr)	7,96	0,84
Ácido glutâmico (Glu)	7,90	2,01
Arginina (Arg)	5,26	0,88
Lisina (Lys)	4,68	0,14
Tirosina (Tyr)	4,47	1,59
Alanina (Ala)	3,97	32,28
Valina (Val)	3,79	4,20
Histidina (Hys)	1,75	-
Leucina (Leu)	1,36	0,68
Fenilalanina (Phe)	0,96	1,28
Isoleucina (Ile)	0,88	1,05
Cisteína (Cys)	0,72	0,02
Prolina (Pro)	-	0,71
Metionina (Met)	-	0,10
Triptofano (Trp)	-	0,21

A sericina corresponde a 20–30% da composição proteica do casulo da seda e por ser constituída predominantemente por aminoácidos polares apresenta solubilidade em água quente. Esta propriedade permite a remoção da sericina no processo de degomagem (ZHANG et al., 2006). A sericina proveniente do casulo da espécie *Bombyx mori* apresenta um perfil de massa molar variável de 20 a 400 kDa. Destacam-se três frações proteicas características: proteínas com fração molar maior que 250 kDa, fração molar de 180 kDa, e menores que 100 kDa (KUNDU et al., 2008).

Foram identificadas distintas frações de sericina presentes no casulo em relação à solubilidade em água: sericina A, presente na camada mais externa da fibroína; sericina B, presente na região intermediária e sericina C, grupo contendo maior percentual de estrutura folha-b e ligada internamente às cadeias cristalinas da fibroína, conferindo maior estrutura mecânica ao casulo (PADAMWAR & PAWAR, 2004).

Também é conhecido que a sericina tem papel fundamental para proteção dos casulos quanto à molhabilidade, isto é, dando um caráter hidrofóbico para a palha de seda e conseqüentemente protegendo a vida das lagartas quando em épocas de chuva ou situações similares (ZANETTI & REIS, 2003).

2.5 PRODUÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO CASULO DE SEDA

A primeira etapa da produção de seda é a manutenção do ovo (Fig. 7) da lagarta num ambiente controlado (temperatura e umidade), para que haja abandono da casca por parte da crisálida e o cuidado para estar livre de doenças. A fêmea deposita de 300 a 400 ovos de cada vez, com a dimensão de uma cabeça de alfinete.

Figura 7 - Ovos de lagarta do bicho-da-seda (Site dreamstime, 2017).



Após a deposição dos ovos, a fêmea morre, com o macho sobrevivendo durante um curto período após esse momento. Após atingir seu crescimento máximo, a lagarta pára de comer, altera sua cor e liga-se à uma estrutura compartimentada, chamada de bosques (Fig. 8), onde se renova e encolhe para desenvolver seu casulo. Inicia-se a fase do encasulamento ou produção do casulo. Vários tipos de bosques podem ser utilizados para o encasulamento do bicho-da-seda, processo importante na qualidade e na classificação dos casulos. (PESCIO et al, 2008; CUNHA, 2007).

Figura 8 - Bosques do bicho-da-seda (Blog luharada, 2017).

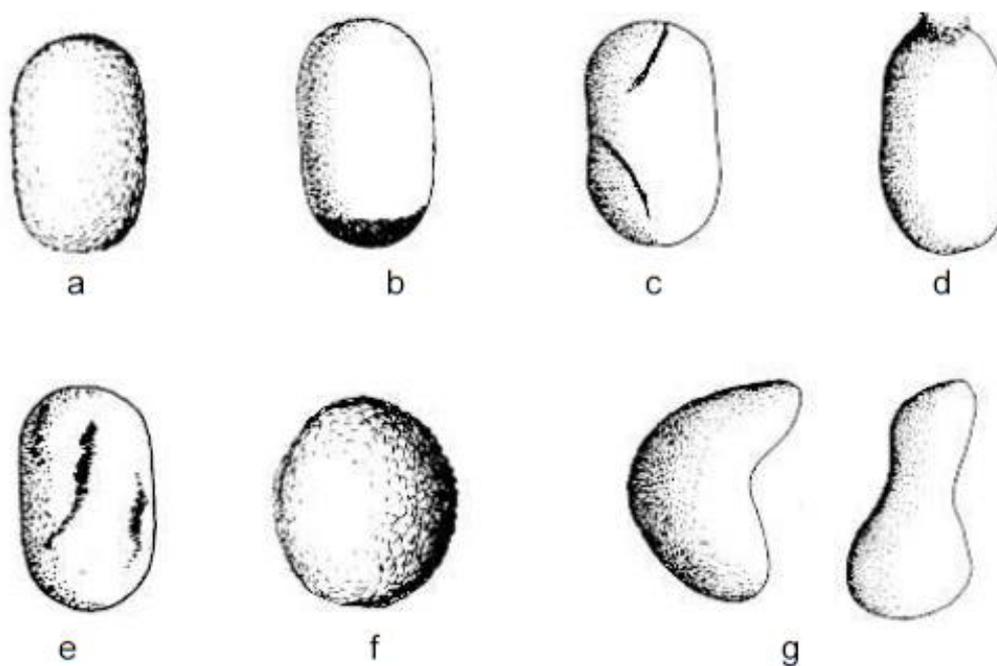


Após a colheita dos casulos na fase de pupa (antes de se transformarem em borboleta), os casulos passam por um processo de limpeza e seleção primária dos casulos. A limpeza dos casulos é feita com uma máquina manual ou motorizada chamada de peladeira ou limpadora de casulos, que retira a “anafia”, ou seja, a seda de má qualidade e malformada que envolve o casulo.

A classificação dos casulos é feita de duas maneiras:

- Casulos de primeira qualidade: são sadios, limpos, uniformes na cor e tamanho, sem manchas e com crisálidas vivas;
- Casulos de segunda qualidade (Fig. 9): são aqueles que possuem pequenas manchas ou defeitos, destacando-se:
 - Manchas internas: causadas por lagartas ou crisálidas mortas ou feridas, devido a colheita efetuada antes do tempo;
 - Manchas externas: causadas por lagartas mortas ou por suas fezes, principalmente quando o encasulamento é desigual;
 - Casca fina: causadas por criações fracas;
 - Casulos furados: causados por parasitas ou predadores das crisálidas ou pela emergência do adulto;
 - Casulos duplos: geralmente formados por duas lagartas e é de difícil fiação.

Figura 9 - Classificação dos casulos de bicho-da-seda: (a) casulo de primeira; (b) manchado; (c) riscado; (d) furado; (e) sujo; (f) duplo e (g) irregular (Site Fao, 2016).



2.6 PALHA DE SEDA

Em média, cerca de 35% do peso da seda crua produzida são resíduos, que são obtidos nos processos de classificação primário (no produtor) e secundário (indústria de fiação de seda). Os casulos defeituosos (Fig. 10) são processados e produzem um fio chamado de palha de seda.

Figura 10 - Casulos defeituosos (Autor).



O processo de produção dos fios e tecidos da palha de seda são artesanais devido a quantidade de material disponível para processamento. A empresa O Casulo Feliz é um empreendimento inovador do Vale da Seda e nasceu de uma escolha inusitada. Em uma região que produz fios reconhecidos pela qualidade, a fiação artesanal O Casulo Feliz optou por usar como matéria-prima justamente os casulos defeituosos, rejeitados pela indústria. E o que era rejeito se transformou em objeto de desejo. Criada em 1988 pelo zootecnista Gustavo Augusto Serpa Rocha, a empresa tem 30 funcionários e fatura cerca de R\$ 3 milhões por ano. Fornece tecido para grifes como Osklen, Animale e Cantão, e peças de decoração e figurino para novelas e minisséries das emissoras Globo e Record. No início, a produção era voltada à área de decoração, com produtos como tapetes e cortinas. Mas se desenvolveu há uma década, quando entrou para o mundo da alta moda. A venda de tecidos para grifes renomadas representa 60% das receitas. A área de decoração tem 20% e as vendas para as emissoras de TV já correspondem a 20%. “As pequenas imperfeições fazem com que cada peça seja uma peça única, inimitável. O que era defeito vira efeito”, conta Rocha. “Enquanto a seda chinesa sai por R\$ 30 ou R\$ 40 o metro, a nossa custa mais de R\$ 100.” (JASPER, 2013).

2.6.1 PROCESSAMENTO DA PALHA DE SEDA

2.6.1.1 SECAGEM DOS CASULOS

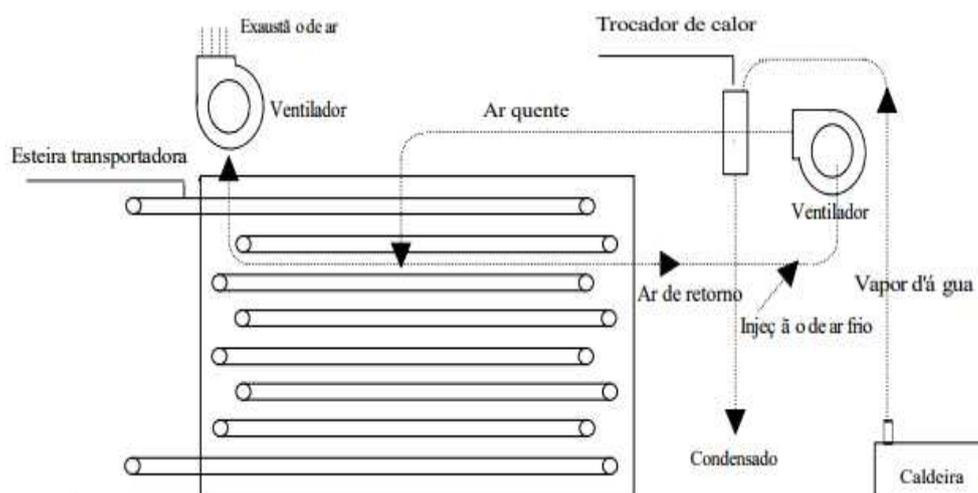
Os casulos são entregues pelos criadores na fiação, após o bicho-da-seda ter completado a sua perfeita transformação em crisálida. Na recepção passam por uma seleção, quando são separados os normais e retirados os duplos e defeituosos, e, em seguida, são encaminhados para secagem (CUNHA, 2007).

Segundo Lima (1995), os três principais objetivos da secagem de casulos são: sacrifício da crisálida, desnaturação sericínica e o armazenamento. O sacrifício da crisálida consiste em matar a crisálida (ou pupa) do interior do casulo antes que ela se torne mariposa, para evitar que o casulo se danifique. Quando não sacrificada, fura o casulo ou ainda provoca mancha com sua forte

secreção, inutilizando-o para a industrialização da seda (FONSECA & FONSECA, 1988).

A secagem do casulo, segundo Fonseca & Fonseca (1988), consiste em fazer uma corrente de ar quente atravessar uma massa de casulos, com temperatura entre 110°C a 120°C, terminando entre 40°C a 50°C. A queda progressiva da temperatura acontece à medida que se vai completando a secagem, ou seja, as seções de secagem variam em escalas de temperaturas e diminuem gradativamente à medida que se atravessam as seções. O processo de secagem é feito em secadores do tipo fluxo cruzado de ar (Fig. 11).

Figura 11 - Esquema de secador de fluxo cruzado (LIMA, HOLANDA & MATA, 2006).



2.6.1.2 COZIMENTO DOS CASULOS

Após a secagem, cozinha-se o casulo para facilitar o aproveitamento do fio de seda no desenrolamento (Fig. 12), pois o objetivo desta etapa é a retirada da sericina, responsável pela rigidez do casulo. Esta etapa facilita o trabalho de encontrar a ponta do fio de seda, permitindo que o filamento seja facilmente desenrolado, evitando rupturas e embaraçamento dos fios durante a bobinagem. Utilizando-se água com pH relativamente baixo, ou seja, em torno de 5,5 a 6,4, o cozimento dura menos tempo, com melhora da qualidade do fio. Por outro lado, enquanto o pH for elevado, deve-se cozinhar o fio por mais tempo, o que pode

prejudicar o desenrolamento, com maior número de embaraçamento e arrebatamento (CUNHA, 2007).

Figura 12 - Cozimento dos casulos defeituosos (Autor).



Em média este processo de cozimento dura 20 minutos. Após este processo se faz a última seleção dos casulos separando-os em manchados, os de casca fina, os deformados e os sujos para a fiação de fio tipo 2 e o restante vai para a fiação tipo 1 (fiação de primeira qualidade).

2.6.1.3 FIAÇÃO MANUAL

Depois do processo de cozimento, os casulos defeituosos passam por um processo manual de fiação (Fig. 13), onde o desenrolamento e o desembaraçamento geram características diferentes para cada fio.

Figura 13 - Desenrolamento e fição manual (Autor).



Após a formação da bobina nas máquinas de fição manual, os fios de seda devem ser repassados para outras bobinas para formar meadas ou mesmo bobinas para o processo de torção (Fig. 14).

Figura 14 - Máquina de torção da década de 50 (AVEIRO, 2011).

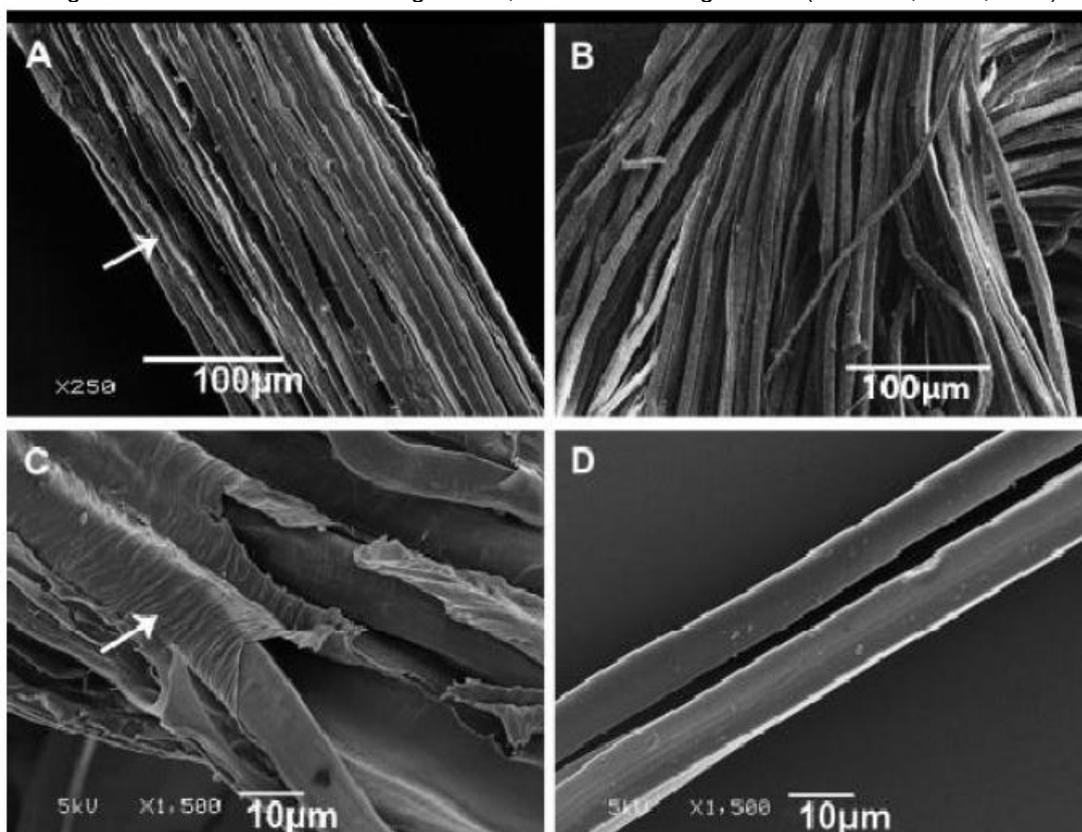


2.6.1.4 BENEFICIAMENTO PRIMÁRIO – DEGOMAGEM

Após serem fiados e torcidos, os fios estão prontos para serem beneficiados ou até mesmo serem tecidos. Os fios apresentam uma alta quantidade de sericina, o que dificulta o seu beneficiamento secundário (tingimento), fazendo-se necessária a retirada da sericina por processos de degomagem.

A degomagem é um processo muito utilizado na indústria têxtil e tem como objetivo remover a sericina dos tecidos de palha de seda no estado denominado cru, tornando-os macios, brancos e brilhantes. Além destas propriedades, a degomagem melhora a hidrofiliabilidade (capacidade de absorver água), a qual é um fator de extrema importância para as etapas de beneficiamento secundário, principalmente o tingimento. A Fig. 15, a seguir, ilustra a seda não degomada (A e C) e a degomada (B e D).

Figura 15 - A e C: seda não degomada, B e D: seda degomada (SAHOO, et al.,2010).



O processo de eliminação da sericina da seda crua (fio ou tecido) é conhecido como degomagem ou decruagem, onde a longa molécula da proteína sericina é dividida em frações menores através da clivagem de suas ligações peptídicas, tornando-a facilmente dispersa ou solubilizada em água quente. A hidrólise da sericina pode ser realizada por tratamento com sabões, ácidos, álcalis e enzimas, sendo que todos promovem perda de massa entre 20% e 30% (GIACOMINI, 2013).

O produto mais usado na degomagem da seda é o sabão de Marselha (SM), que é oriundo da saponificação do óleo de oliva. A vantagem de degomagem com SM é que um toque especialmente suave é produzido no fio. No entanto, o tempo de tratamento é longo (em média 1 hora), utilizando-se água quente (Fig. 16). Observa-se, ainda, que para se obter bons resultados com uso de SM há a necessidade de água com baixo teor de íons de cálcio e magnésio (água mole) (GIACOMINI, 2013).

Figura 16 - Degomagem da seda pelo processo tradicional com sabão de Marselha (Autor).



Existem outros sabões, como exemplo o de sebo, porém, são difíceis de remover após a degomagem. Sabão de óleo de semente de algodão ou de coco tem sido sugerido, mas deixam um odor desagradável no material. Observa-se

também que a adição de álcali para uma solução de sabão aumenta a taxa de degomagem (GIACOMINI, 2013).

Dentre os problemas que podem ocorrer com a degomagem podemos destacar o enfraquecimento dos filamentos. Os reagentes não só removem a sericina e separam os filamentos de fibroína como, ao penetrarem no volume dos filamentos, podem enfraquecê-los e até rompê-los quando submetidos a processamentos posteriores. Os filamentos quebrados tendem a ter uma cor muito mais clara após o tingimento e este fato é mais destacado quanto mais escura for a cor escolhida para o produto final (GIACOMINI, 2013).

Outro problema a ser destacado é a geração de efluentes. Devido à especificidade do processo de degomagem adotado, a carga efluente pode variar muito. VAITHANOMSAT & KITPREECHAVANICH (2008) identificaram valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) da ordem de 4840 mg/L em efluentes de uma indústria de seda da Tailândia, enquanto que CAPAR et al., (2009) avaliaram efluentes com Carbono Orgânico Total (TOC) de até 52.000 mg/L e concentração de sericina da ordem de 2,5%, proveniente de uma indústria de seda da Turquia.

Como parâmetros de comparação, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), apresenta como limites para lançamento de efluentes da indústria têxtil valores de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) de 50 mg/L e de Demanda Química de Oxigênio (DQO) de 200 mg/L. Desta forma, a remoção da sericina do efluente industrial é fundamental para atendimento aos padrões de qualidade ambiental. Independente do processo, a sericina é usualmente tratada como efluente industrial, acarretando altos custos para o processo (FREDDI et al., 2003).

2.6.1.5 TECELAGEM

Após o término do processo de fiação, o fio está pronto para ser encaminhado ao processo de tecelagem. Este processo é responsável pela fabricação de tecidos planos, que são produzidos pelo entrelaçamento em 90°

dos fios de urdume (fios no sentido do comprimento) e fios de trama (fios no sentido da largura).

Para a formação dos tecidos de seda os fios passam para a máquina urdideira (Fig. 17), a qual realiza o urdimento dos fios, ou seja, reúne um determinado número de fios paralelos (formação do urdume) entre si para serem colocados nos teares.

Figura 17 - Máquina urdideira de seda da década de 60 (SCARAMUCCI, 2009).

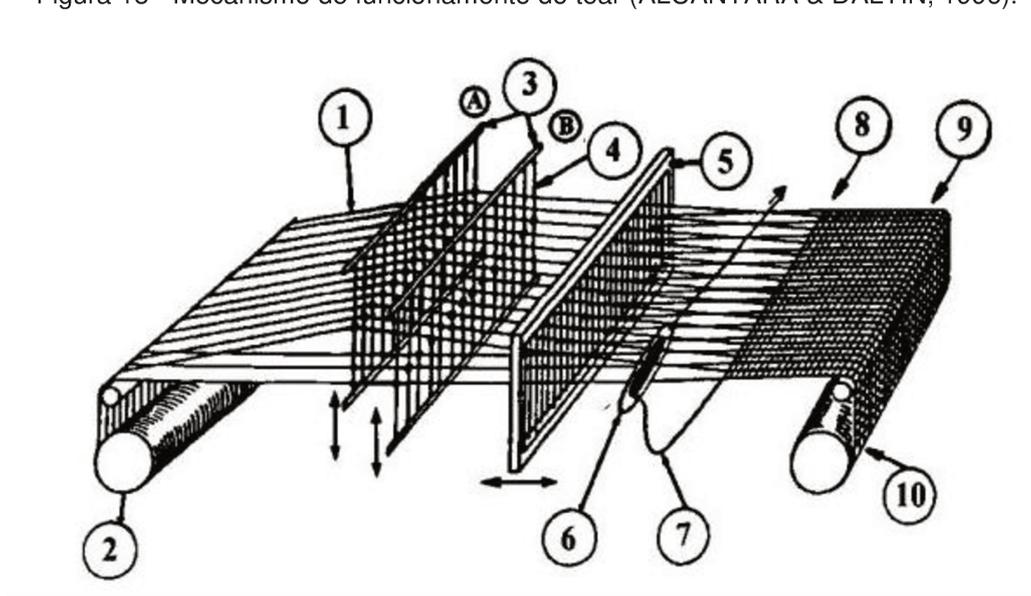


Após o ordenamento dos fios de seda na máquina urdideira, entram em ação os teares, os quais entrelaçam os fios de urdume (comprimento) com os fios de trama (largura) transformando-os em tecidos.

O mecanismo de funcionamento dos teares (Fig. 18) segue o seguinte procedimento: os fios de urdume (1) saem do rolo de urdume (2) e passam pelas agulhas (4) dos quadros de liços (3). No caso de tecidos simples, os fios são intercalados nos quadros de liços (A) e (B). O abaixar e levantar alternado destes quadros de liços faz com que se abra, entre as duas camadas de fios, um espaço

chamado de cala, por onde é inserido o fio de trama (7) através de uma lançadeira (6) ou outro sistema. Logo após a passagem do fio de trama, o pente (5) se desloca fortemente para a direita, batendo os fios de trama de forma a aproximar este último fio dos anteriores (8). Este processo se repete a velocidades que podem chegar a 100 batidas por minuto, produzindo o tecido (9) que é enrolado no rolo de tecido (10) (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).

Figura 18 - Mecanismo de funcionamento do tear (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996).



Os teares podem se diferenciar de acordo com o mecanismo de inserção de trama e pelo sistema de abertura de cala. Dentre os principais tipos de teares temos:

- Lançadeira;
- Lançadeira de pinça;
- Projétil;
- Jato de ar;
- Jato de água.

A maneira que se dá o entrelaçamento dos fios de urdume com os fios de trama é o que determina a estrutura do tecido (também chamado de ligamento). Entre as diversas formas podemos destacar dois tipos de entrelaçamentos mais

comuns: tela ou tafetá (Fig. 19) e sarja (Fig. 20). Estas duas estruturas são distinguidas pela frequência de entrelaçamento e pelo grau de endireitamento dos fios.

Figura 19 - Ligamento tela (PEZZOLO, 2007).

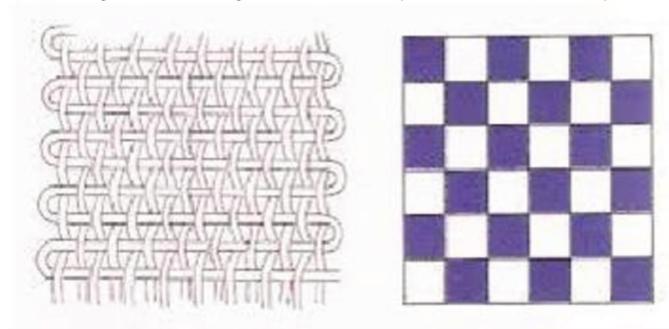
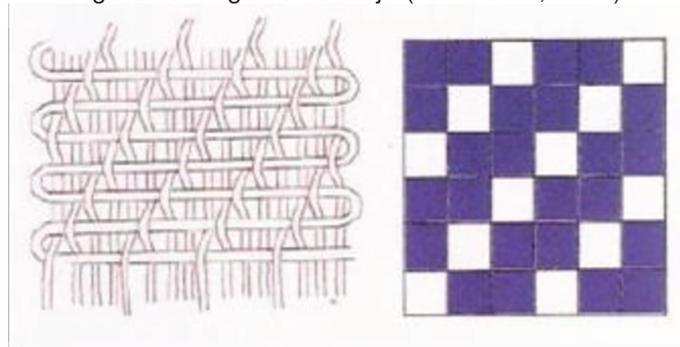


Figura 20 - Ligamento sarja (PEZZOLO, 2007).



Os principais produtos produzidos com a palha de seda são tecidos e tapetes, todos produzidos em teares manuais (Fig. 21) e teares da década de 50.

Figura 21 - Tear manual produzindo tecido de palha de seda (Autor).

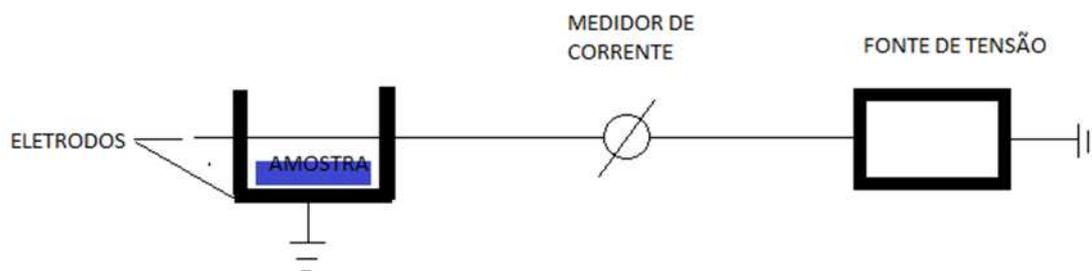


2.7 DESCARGA CORONA

A descarga corona ocorre quando alta tensão elétrica é aplicada entre dois eletrodos metálicos imersos em uma região gasosa (ar, O₂, N₂) (ANTAO et. al., 2009). Tais eletrodos podem ter diversas geometrias, por exemplo, um dos eletrodos pode ser uma haste em forma de agulha ou um fio cilíndrico e o outro eletrodo uma placa plana (Fig. 22). Ao ocorrer a descarga geram-se espécies reativas, como íons e moléculas excitadas. Estes elementos reativos, se entregues à superfície de um material, poderão causar modificações de suas propriedades físico-químicas, dentre elas o aumento da energia superficial, a qual promove melhorias de adesão e molhabilidade à líquidos.

A Fig. 22 ilustra o denominado sistema corona fio-placa, onde se observam a disposição da fonte de alta tensão elétrica (35 kV), o medidor de corrente, o suporte de amostras (placa) e o fio corona, sendo que os dois ultimos são denominados eletrodos.

Figura 22 - Sistema corona fio-placa, composto por fonte de alta tensão, medidor de corrente, eletrodos metálicos ((fio) e placa (suporte de amostras)) (Autor).



A descarga corona em ar atmosférico gera elementos ativos, como exemplo, íons carregados, elétrons, espécies excitadas ou metaestáveis de oxigênio e nitrogênio. As espécies metaestáveis de oxigênio reagem com moléculas na atmosfera gerando ozônio, um poderoso agente oxidante. Os elementos ativos possuem energias entre 1 e 20 eV, que são suficientes para quebrar ligações C-C (2,54 eV) e C-H (3,79 eV) e gerar radicais livres na

superfície de polímeros, os quais podem reagir com átomos de oxigênio e formar grupos polares, principalmente COH, C = O, C – O (OWENS, 1975; BRIGGS et al., 1980; FARLEY & MEKA, 1994; SELLIN et al., 2002; PASCUAL et al., 2008).

O mecanismo de geração de grupos polares envolve tipicamente oxigênio como espécies reativas, porém outras possibilidades podem existir para introdução de grupos contendo oxigênio na superfície através de reações com água, ozônio, óxidos de nitrogênio e derivados (BRIGGS et al., 1983).

Diante de tais características, a descarga corona apresenta importância técnica considerável, tanto na área industrial (aplicações) como acadêmica, e suas principais aplicações são:

- Modificações de superfície de materiais para alcançar propriedades adesivas (FARLEY & MEKA, 1994);
- Neutralização de cargas estáticas em carpetes (KESSLER & FISHER, 1997);
- Precipitadores eletrostáticos (CHAN & BAI, 1999);
- Crescimento microbial em filmes poliméricos para acelerar a biodegradação (MATSUNAGA & WHITENEY, 2000);
- Remoção de gases poluentes (KOGOMA et al., 2001);
- Tratamento de água e de efluentes líquidos (YAN, 2001);
- Estudos nas áreas de polímeros (SINÉZIO, 1990).

Os primeiros estudos referentes ao uso de tratamento corona aplicados em materiais têxteis ocorreram em 1956, quando Paul Kassenbeck (Instituto Têxtil da França) aplicou a descarga corona sobre lã Mohair, com o objetivo de se obter uma lã que não encolhesse, similar a obtida por tratamentos ácidos.

Cabe ressaltar que a descarga corona em meio atmosférico é de fácil operação, baixo custo, baixa geração de resíduos e devido a estes fatores vem sendo muito utilizada para modificar a superfície de polímeros, melhorando propriedades de adesão e molhabilidade (SELLIN, 2002, SELLIN ET AL., 2003; GIORDANO, 2007; LOUZI, 2015).

2.8 CORANTES

Consideram-se corantes as substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes capazes de dar cor por absorção seletiva da luz, de forma permanente, a uma infinita variedade de materiais descritos tecnicamente como substratos. Atualmente cerca de 10.000 compostos químicos coloridos são produzidos em escala industrial, dos quais 2.000 tipos são destinados à indústria têxtil (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

Os corantes têxteis são classificados pelo modo que se fixam às fibras, dividindo-se em nove classes:

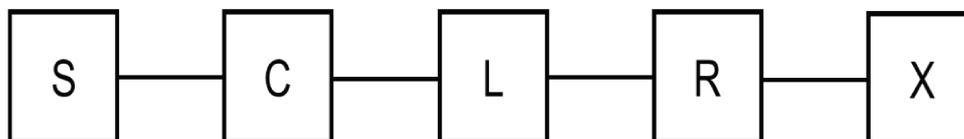
- Corantes ácidos – Nylon, lã e seda;
- Corantes azóicos ou naftóis – algodão, Rayon, acetato e poliéster;
- Corantes básicos – Nylon e poliéster;
- Corantes diretos ou substantivos – algodão, Rayon e Nylon;
- Corantes dispersos – poliéster, poliamida, acetato e acrílico;
- Corantes mordentes – lã;
- Corantes reativos – algodão, lã, seda e Nylon;
- Corantes sulfurosos – algodão e Rayon;
- Corantes à tina ou à cuba – algodão, Rayon e lã.

No Brasil, a produção de corantes possui uma média anual de 20.000 toneladas por ano. A maior demanda é por corantes reativos, devido as suas características reativas e pela grande produção interna de algodão (GUARANTINI & ZANONI, 2000).

2.8.1 CORANTES REATIVOS

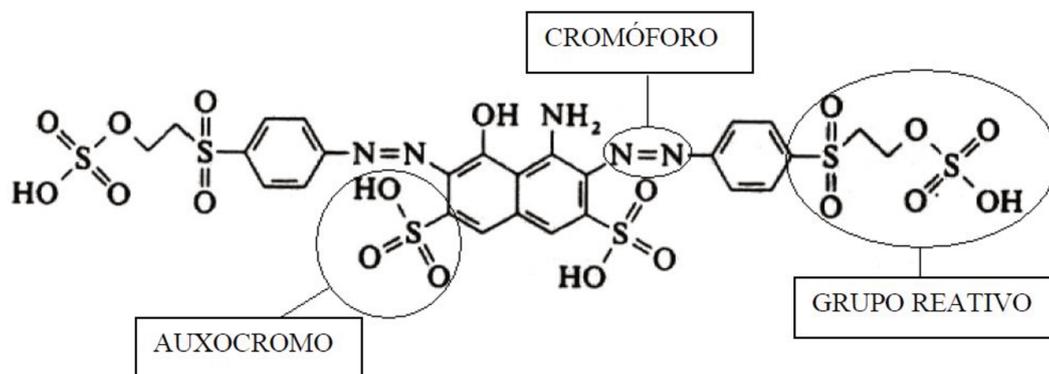
São compostos coloridos que contêm um ou mais grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre das fibras celulósicas (grupo hidroxil) ou fibras proteicas (grupos amino, hidroxil e mercaptano) (ZOLLINGER, 1991; TROTMAN, 1975).

A característica estrutural de uma molécula de corante reativo pode ser apresentada esquematicamente por uma combinação das seguintes unidades:



Onde (C) é a parte básica da molécula colorida “cromóforo”; (S) é o grupo solubilizante; (L) é o grupo de ligação que une a parte reativa da molécula à porção solúvel colorida; (R) é o grupo reativo e (X) é o grupo de saída (ZOLLINGER, 1991; ASPLAND, 1992). A Fig. 23 apresenta a estrutura química de um corante reativo (preto reativo 5), destacando seus grupos constituintes.

Figura 23 - Exemplo da estrutura do corante reativo preto 5 (FRANÇA, 2006).

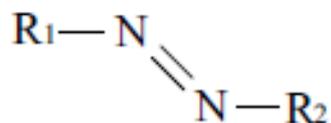


O rompimento das ligações entre as entidades (L, R, X) responsáveis pela reação com a fibra pode afetar a reatividade da molécula corante. Cada grupo incluindo (L), (R) e (X) tem um efeito nas propriedades físicas na molécula como um todo, tais como cor, tamanho molecular, solubilidade, capacidade para difusão dentro da fibra, substantividade, sensibilidade ao sal, solidez à luz, e outros (ASPLAND, 1992).

2.8.1.1 GRUPOS CROMÓFOROS

O grupo cromóforo é aquele que promove a cor no corante. Entre todas as estruturas de cromóforos, o grupo **AZO** (Fig. 24) é o mais importante, pertencente a mais de 60% de todos os corantes usados comercialmente. Esta classe consegue atender uma grande variedade de tonalidades, indo do amarelo ao marinho e tendo alta força tintorial, permitindo usar menores quantidades de corantes para se obter cores intensas em comparação com corantes de médio e baixo poder tintorial (KUNZ et al., 2002; GREGORY, 1992).

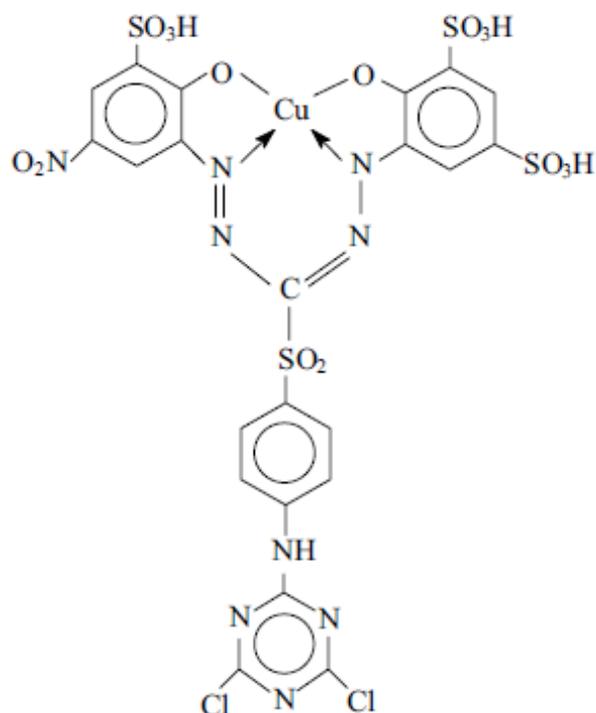
Figura 24 - Cromóforo do grupo AZO (BELTRAME, 2006).



Em relação aos cromóforos dos corantes reativos, o grupo AZO é seguido em importância pela antraquinona, ftolacianina, azo metálico, formazan e trifendioxazina (GUARANTINI & ZANONI, 2000; SMITH, 1992; ASPLAND, 1992).

Os corantes Formazan (Fig. 25) tem estruturas AZO na sua composição, mas apresentam diferenças estruturais suficientes para serem considerados outra classe. Os corantes formazan mais importantes são os metais complexos, especialmente os de cobre. São usados preferencialmente em tingimentos de algodão.

Figura 25 - Cromóforo do grupo formazan (BELTRAME, 2006).



O grupo ftocianina (Fig. 26) é uma das classes mais estáveis, assumindo tonalidades verdes ou azuis, dependendo dos seus substituintes. Em sua maioria são complexos metálicos de cobre.

Figura 26 - Cromóforo do grupo ftocianina (BELTRAME, 2006).



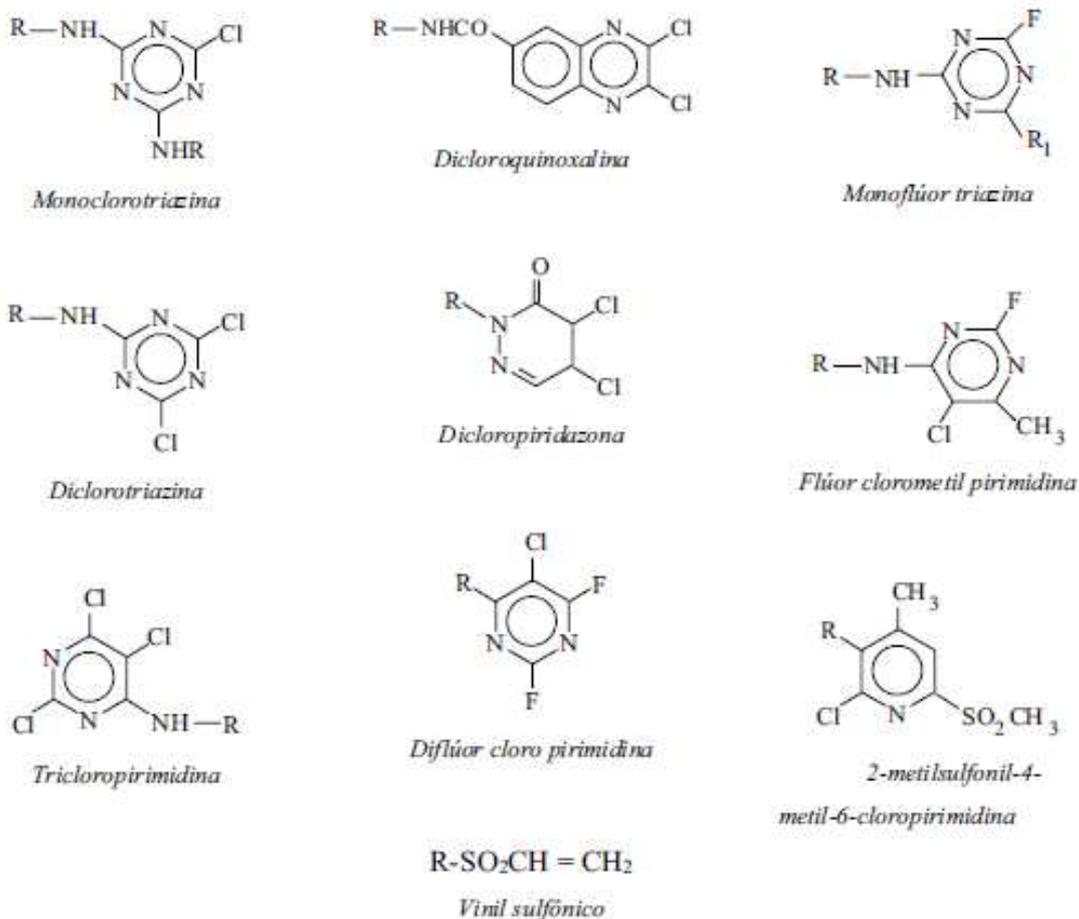
2.8.1.2 GRUPOS SOLUBILIZANTES

O alto grau de solubilidade é uma das características fundamentais dos corantes reativos (GIBSON, 1986). É por isso que são utilizados sulfonatos de sódio, que acabam por se dissociar em solução aquosa em ânions corante-sulfonato, coloridos e negativamente carregados, e íons de sódio incolores (ASPLAND, 1980). A maior parte dos corantes reativos apresenta de um a quatro grupos sulfonatos em suas moléculas (ASPLAND, 1992).

2.8.1.3 GRUPOS REATIVOS

Os grupos reativos são responsáveis diretamente pela ligação entre o corante e a fibra têxtil. Esta ligação química é responsável pela alta solidez dos corantes reativos. Por terem características eletrofílicas, estes grupos reativos são capazes de formar ligações covalentes com as hidroxilas das fibras celulósicas ou proteicas. A Fig. 27 apresenta os principais grupos reativos dos corantes reativos:

Figura 27 - Principais grupos reativos dos corantes reativos (BELTRAME, 2006).



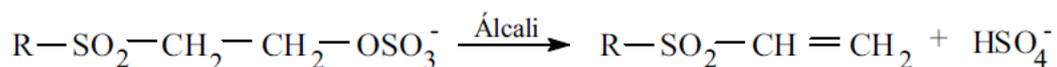
Existem dois tipos principais de estruturas nos grupos reativos: estruturas anelares heterocíclicas carbono-nitrogênio e vinil sulfônicos (ASPLAND, 1992). Nos grupos reativos com anéis heterocíclicos C-N a ligação com a outra parte da molécula do corante é feita por grupos de ligação como imino (-NH-), imino substituindo amidas (-NHCO-).

O anel heterocíclico apresenta grupos de saída como cloro, flúor e metil sulfonil, também chamados nucleofúgicos pela tendência de se afastarem de nucleófilos. Estes átomos estão ligados à átomos de carbono adjacentes ao nitrogênio, que são eletronicamente deficientes devido ao efeito indutivo negativo dos átomos de nitrogênio. As reações de substituição nucleofílica nos átomos de carbono ficam facilitadas, permitindo a reação com os ânions hidroxila da celulose, que substituem os grupos de saída, sendo expelidos carregando

elétrons com eles, normalmente como um íon inerte (ASPLAND, 1992; MARTINELLI & BREHMER, 1994).

Os grupos reativos vinil sulfônicos são em sua maioria transientes, sendo mascarados por outros grupos de saída que possuem solubilidade em água. Embora estes grupos sejam $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, não são, em geral, encontrados em corantes e podem ser descritos como $-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3^-$ (H^+ ou Na^+). Do pH da solução dependerá a presença de íons H^+ ou Na^+ .

O grupo de ligação do grupo reativo vinil sulfônico é a sulfona ($-\text{SO}_2$), que retira elétrons do grupo reativo. Em presença de álcali, o grupo de saída $-\text{OSO}_3^-$ sai levando hidrogênio próximo do grupo sulfona, desmascarando o grupo vinil (equação 1).



Equação 1

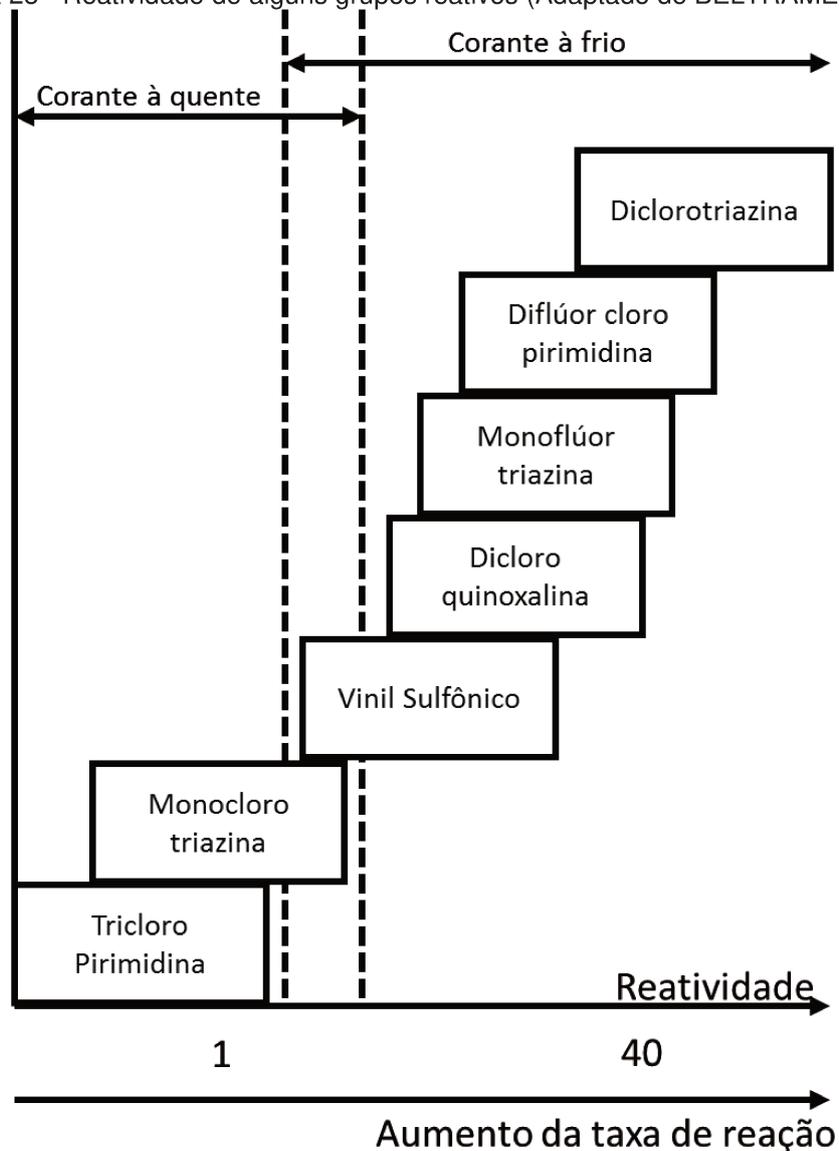
Nesta reação, o íon bissulfito é mais ou menos neutralizado pelo sulfato, dependendo do pH do banho. O grupo vinil adiciona novamente o outro íon hidrogênio a partir de nucleófilos que se encontram ao redor das hidroxilas da celulose, ocorrendo a reação com a fibra.

Durante o processo de tingimento, uma reação secundária acontece, ela se chama hidrólise do corante. Esta reação faz com que uma parte do corante utilizado não reaja com a fibra, com índices de até 50% sendo despejados no efluente (LEWIS, 2000). Assim, nos últimos anos, o desenvolvimento de corantes reativos tem sido feito no intuito de aumentar a fixação do corante à fibra e diminuir a quantidade de corante hidrolisado.

A reatividade de um corante reativo é medida pela velocidade da reação em função da concentração de álcali e da temperatura. Quanto maior a concentração alcalina ou a temperatura, menor a sua reatividade. Corantes à frio são os que possuem maior reatividade, trabalhando em processo de esgotamento com temperaturas entre 30°C e 80°C . Corantes à quente são os de menor reatividade, que são aplicados em temperaturas de banho superiores a

80°C. A Fig. 28 apresenta uma escala de reatividade dos corantes reativos com os seus principais grupos reativos.

Figura 28 - Reatividade de alguns grupos reativos (Adaptado de BELTRAME, 2006).



Um avanço na produção de corantes reativos foi a introdução de um ou mais grupos reativos na mesma molécula, aumentando significativamente a fixação do corante ao substrato, pois mesmo que um grupo sofra hidrólise, outro ainda tem a possibilidade de reagir com a fibra, podendo, em certos casos, atingir até 95% de fixação (SMITH, 1992; LUTTRINGER, 1993). A Tab. 3 apresenta uma série de propriedades (como porcentagem de fixação do corante) de um grupo reativo monofuncional reagindo com celulose sob certas condições

de uso e a otimização na fixação, que pode ocorrer mediante a adição de grupos reativos adicionais com a mesma reatividade.

Tabela 3 – Eficiência hipotética de fixação do corante em relação ao número adicional de grupos reativos (ASPLAND, 1992).

Nº de grupos reativos	Eficiência da fixação de corante em função da estrutura molecular (%)				
	1	50	55	60	65
2	75	80	84	88	91
3	88	91	94	96	97
4	94	96	97	98	98

A introdução de grupos reativos de diferentes reatividades também ocorre e pode compensar as propriedades de tingimento e desempenho individual, aumentando a fixação, reprodutibilidade, igualização e solidez.

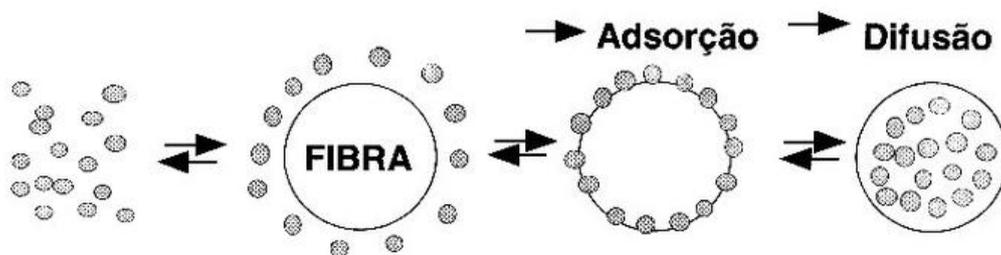
Atualmente, os corantes mais usados no mercado têxtil são corantes reativos Bi-funcionais (BF), que são usados visando um aumento da reação com as fibras e que, conseqüentemente, sofram menos hidrólise. Mesmo nos corantes reativos BF, uma pequena parte ainda sofre hidrólise, sendo necessário um ensaboamento do substrato no final do processo. Este processo elimina o corante hidrolisado e aumenta os índices de solidez dos corantes reativos.

2.8.1.4 MECANISMO DE TINGIMENTO DOS CORANTES REATIVOS

A parte principal de um processo de tingimento é a transferência de cor para o substrato têxtil. Para que isso ocorra é necessário que inicialmente haja adsorção das moléculas solubilizadas do corante na superfície da fibra; em seguida, a difusão das moléculas para o interior da fibra (região amorfa) e finalmente a reação do corante com as fibras proteicas. A Fig. 29 apresenta, de

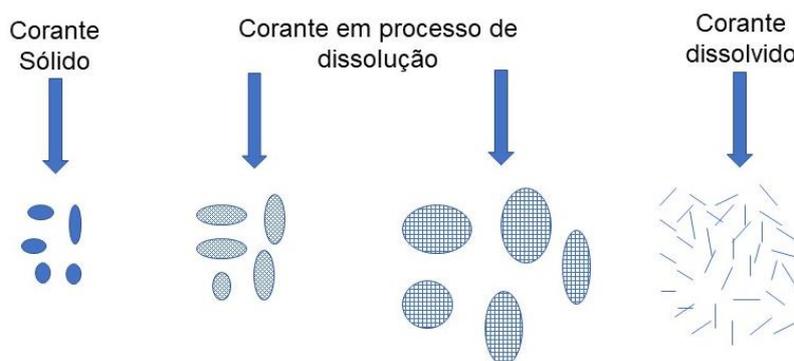
forma simplificada, o mecanismo de adsorção e difusão de um corante reativo para com a fibra.

Figura 29 – Mecanismo simplificado de adsorção e difusão do corante reativo na fibra (Autor).



Para que haja adsorção do corante na superfície da fibra e conseqüentemente a difusão para o interior da fibra, é necessário que os corantes estejam no seu menor estado de divisão, pois moléculas muito grandes não são difundidas pela água até o interior da fibra – a Fig. 30 apresenta o esquema da dissolução do corante reativo em água.

Figura 30 - Processo de dissolução do corante reativo (Adaptado de HOSSAIN, 2017).



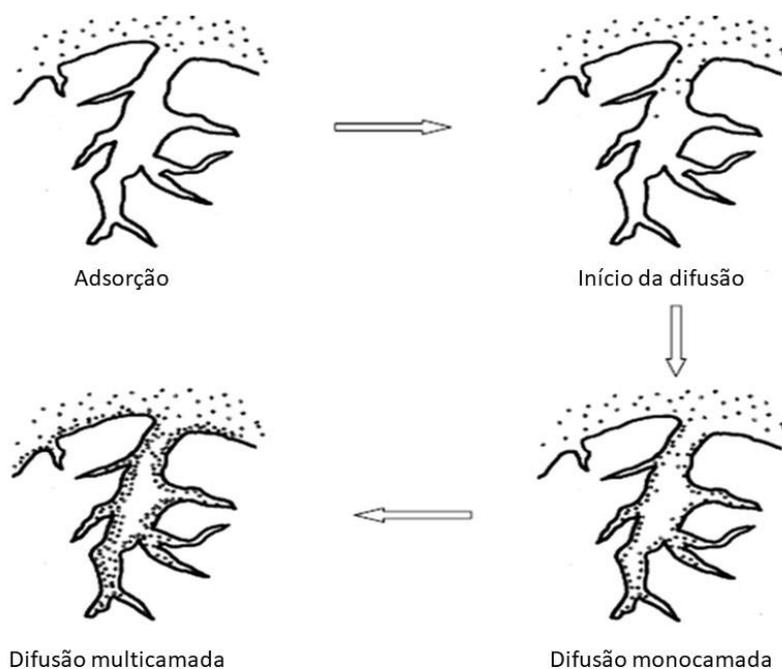
Após a dissolução dos corantes em meio aquoso, suas moléculas adquirem carga, formando íons positivos (cátions) e negativos (ânions). São as cargas negativas as responsáveis pelos tingimentos (BELTRAME, 2006).

Todas as fibras quando imersas em água adquirem um potencial elétrico negativo na superfície (ASPLAND, 1991). Este potencial oferece resistência à aproximação de íons de carga similar, como os ânions dos corantes. A presença

de altas concentrações de eletrólitos no banho (NaCl ou Na₂SO₄) mascaram o potencial negativo das fibras, permitindo os processos de adsorção e difusão.

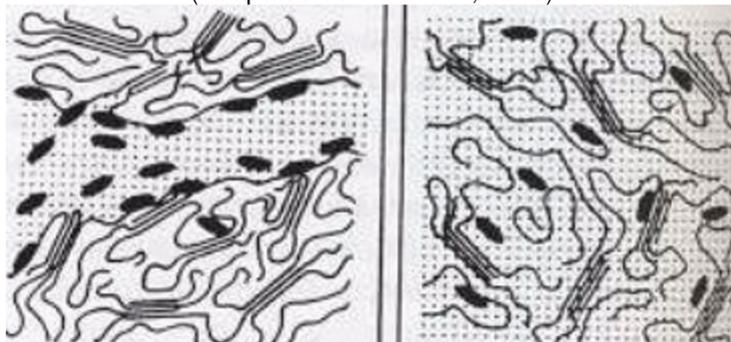
Quando o corante entra em contato com a superfície da fibra dá-se início ao mecanismo de adsorção. Na sequência, ocorre a difusão do corante, onde as moléculas do corante vão se difundir por capilaridade da superfície até o centro da fibra (regiões amorfas) a fim de se obter uma distribuição mais uniforme. A Fig. 31 apresenta os processos de adsorção e difusão das moléculas do corante reativo nas fibras. A taxa do processo de difusão pode ser longa e varia de corante para corante (ASPLAND, 1991).

Figura 31 - Esquema de adsorção e difusão do corante na fibra (Adaptado de SIVAKUMAR & PALANISAMY, 2010).



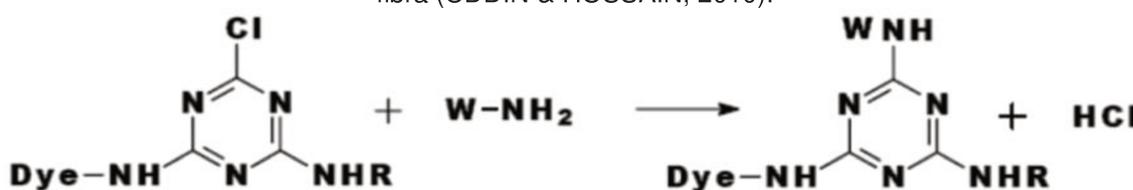
A agregação das moléculas das fibras diminui à medida que a temperatura do banho aumenta, favorecendo a difusão das moléculas dos corantes nas regiões amorfas da fibra (Fig. 32) (PERKINS, 1995).

Figura 32 - Ilustração do processo de difusão do corante nas regiões amorfas da fibra
(Adaptado de HANNAN, 2015).



Quando as moléculas dos corantes reativos já estão no interior das fibras, dá-se início ao processo de reação do corante reativo com as fibras (fixação). Para que isso ocorra é adicionado álcali aos banhos de tingimento (normalmente Na_2CO_3 - barrilha). A Fig. 33 mostra a reação entre o grupo reativo monoclorotriazina do corante e o grupo amino da proteína da fibra da palha de seda. Esta reação produz uma ligação covalente entre os dois grupos e ácido clorídrico (HCl) como subproduto. A adição de um álcali ao banho promove o consumo do ácido, deslocando a reação no sentido da reação corante-fibra. Além disso, os álcalis funcionam como eletrólitos, ajudando na adsorção e difusão dos corantes (ASPLAND, 1991).

Figura 33 - Reação entre o grupo monoclorotriazina do corante e o grupo amino da proteína da fibra (UDDIN & HOSSAIN, 2010).



A fase de fixação não deve ser mais rápida do que a fase de difusão do corante na fibra porque, enquanto a molécula do corante não se encontra próxima dos grupos amino da fibra proteica, com os quais deve reagir, existe o risco de as moléculas reagirem com os grupos hidroxílicos da água, formando corantes hidrolisados, que não podem mais reagir com a fibras (GIBSON, 1986).

De acordo com Lippert, Mrotzeck e Queck (1996), mais de 60% dos tingimentos com corantes reativos utilizam o método descontínuo (por esgotamento). Neste tipo de processo os corantes devem apresentar alta substantividade (afinidade), pois devem deslocar-se do banho para a fibra, sendo essencial que haja agitação mecânica do banho e/ou da fibra (TWARDOKUS, 2004; ARAUJO & CASTRO, 1987).

Em processos contínuos ou semi-contínuos, o fenômeno da substantividade é indesejável, pois não se pretende que haja esgotamento do banho de foulardagem (ou de impregnação) mas, sim, uma repetição o mais uniforme possível do corante no tecido (ARAUJO & CASTRO, 1987). Nestes casos, são utilizados corantes de média e baixa substantividade.

O processo de tingimento é essencialmente um processo de transferência de massa. Para se obter intensidades adequadas de cor é necessário que se utilizem quantidades em excesso de corante e, além disso, o tempo necessário para a exaustão (equilíbrio) dificilmente é atingido comercialmente (PERKINS, 1995). Assim, corantes em seu estado original e, principalmente corantes hidrolisados, permanecem no banho de tingimento ou parcialmente adsorvidos nas fibras (SALEM, 1989). O tingimento é finalizado com as etapas de lavagem (ensaboamento) para a retirada dos corantes hidrolisados.

As ligações covalentes produzidas entre as moléculas dos corantes e a fibra proteica produzem um elevado grau de solidez à lavagem, pois a energia necessária para quebrar as ligações dos corantes com a fibra é da mesma ordem de quebra das ligações covalentes da própria fibra (UDDIN & HOSSAIN, 2010).

2.9 COR

A definição de cor comumente encontrada na literatura é: “aparência dos corpos segundo o modo pelo qual refletem ou absorvem a luz”. Ou ainda: “impressão particular que causam no sentido da vista os diferentes raios luminosos, simples ou combinados, quando refletidos pelo corpo” (ZOLLINGER, 1996).

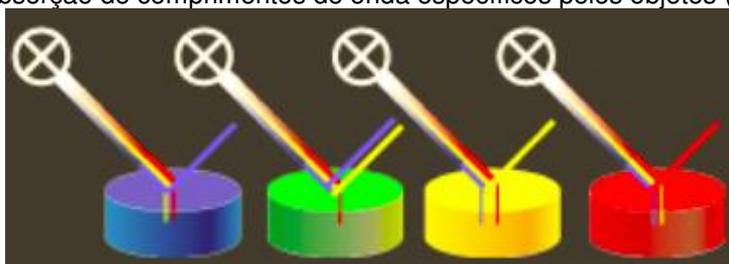
Todo o processo de percepção da cor se resume em alguns passos básicos. Numa visão mais simplista, quando um feixe de luz incide sobre um corpo, este pode absorver ou refletir tal luz, de uma forma total ou parcial, resultando em uma sensação de cor em nosso órgão visual (BILLMEYER & SALTZMAN, 1981).

2.9.1 COLORIMETRIA

Colorimetria é definida como a ciência da medição e da avaliação das cores (ZWINKELS, 1998).

Um parâmetro frequentemente utilizado em colorimetria é a refletância ($R\lambda$), que representa a relação entre os raios de luz refletidos pelo objeto e os raios de luz refletidos por uma amostra padrão, identicamente iluminados, para os diversos comprimentos de onda do espectro (MCDONALD, 1997). Assim, a cor de um objeto é determinada pelo comprimento de onda que ele reflete, ou seja, se um objeto é iluminado por luz branca (composição de todas as cores) a que ele refletir será sua cor. Por exemplo, objeto identificado como azul, é aquele que absorve todas as demais cores e reflete azul (Fig. 34) (VIANA, 2012).

Figura 34 - Absorção de comprimentos de onda específicos pelos objetos (VIANA, 2012).



2.9.1.1 FONTES DE LUZ

Objetos só podem ser vistos quando são luminosos (emitem luz) ou quando iluminados (refletem total ou parcialmente a luz que incide sobre eles). Artigos tintos se enquadram nesse segundo caso (SALEM, 2010). A percepção sensorial

da cor é causada pela luz. Por essa razão, a cor é sempre relacionada a uma fonte de luz, denominada iluminante, desde que o objeto não emita luz própria. Assim, um objeto só manifesta sua cor quando é iluminado.

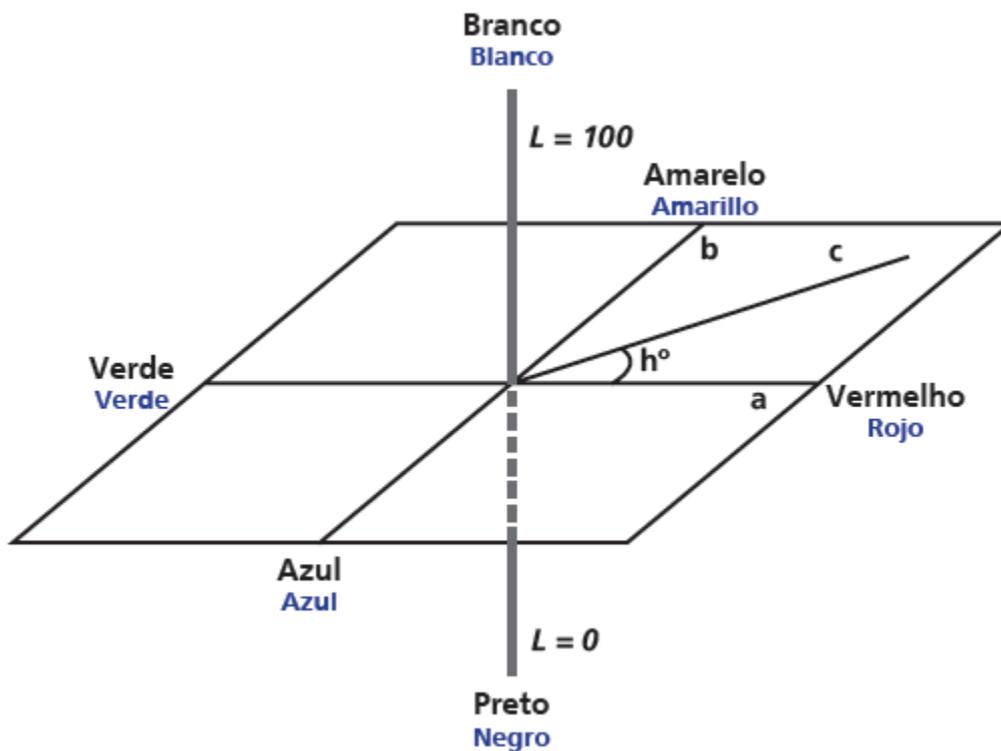
Quando o sistema internacional de medição e especificação de cor foi fundado pela “*Commission Internationale de l'Eclairage*” (CIE), em 1931, percebeu-se que era fundamental a definição de fontes de iluminação padronizadas. Três fontes foram adotadas como iluminantes padrões (SILVA, 2004):

- **Iluminante padrão D65:** luz do dia média (incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta) com uma temperatura de cor correlacionada de 6504 K;
- **Iluminante padrão C:** luz do dia média (não incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta) com uma temperatura de cor correlacionada de 6774 K;
- **Iluminante padrão A:** luz incandescente com uma temperatura de cor correlacionada de 2856 K.

2.9.1.1.1 CORES EM NÚMEROS – ESPAÇO CIELAB

Um espaço de cor pode ser descrito como um método para se expressar a cor de um objeto usando algum tipo de notação, como os números por exemplo. O espaço de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como espaço de cor CIELAB, é atualmente o mais popular dos espaços de cores usados para avaliar as cores (SILVA, 2004). Esse espaço de cor é amplamente utilizado pois correlaciona consistentemente os valores de cor com a percepção visual. A Fig. 35 apresenta a disposição dos eixos do espaço CIELAB.

Figura 35 – Espaço CIELAB (SALEM, 2010).



O espaço CIELAB utiliza três eixos:

- L*: luminosidade: 0 indica preto perfeito, 100 indica branco perfeito. Seguindo-se o eixo L*, podem ser vistos todos os tons de cinza;
- a*: eixos vermelho-verde: valores de a* positivos caracterizam cores vermelhas e valores negativos de a* designam cores verdes;
- b*: eixos amarelo-azul: valores positivos de b* são para cores amarelas e valores negativos de b* assinalam cores azuis.

Com estas três coordenadas, pode-se localizar qualquer cor no espaço L*a*b*. Ao serem realizadas as medições da(s) amostra(s) contra o padrão desejado, o espectrofotômetro retorna os valores das coordenadas que podem ser positivas ou negativas (VIANA, 2012).

Desta maneira é feito o cálculo das diferenças entre os dois valores:

- $L^* \text{ amostra} - L^* \text{ padrão} = \text{Delta } L^* (\text{DL}^*);$
- $a^* \text{ amostra} - a^* \text{ padrão} = \text{Delta } a^* (\text{Da}^*);$

- b^* amostra – b^* padrão = **Delta b^* (Δb^*)**.

Estes valores podem ser interpretados de acordo com a Tab. 4.

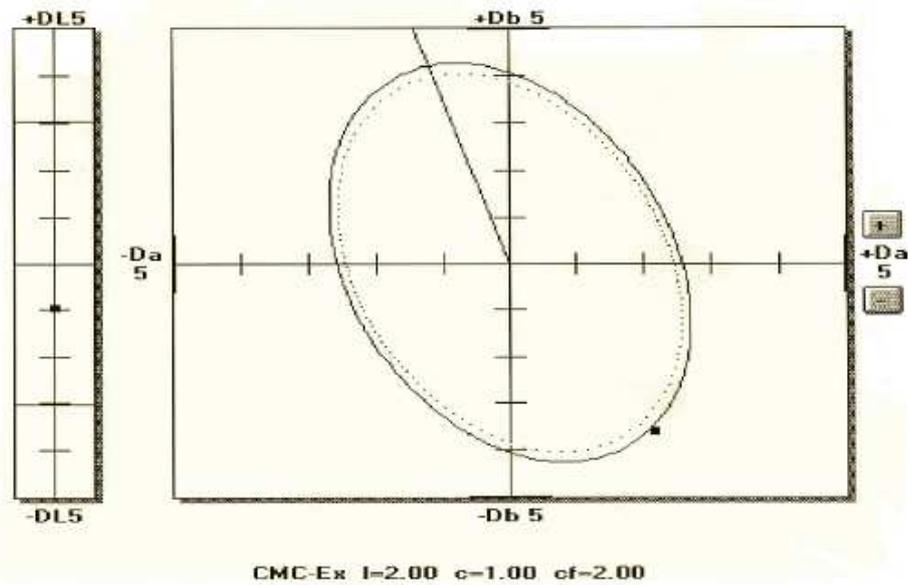
Tabela 4 - Interpretação dos resultados no sistema CIELAB (VIANA, 2012).

Resultados	> 0	< 0
DL^*	Amostra é mais clara que o padrão.	Amostra é mais escura que o padrão.
Da^*	Amostra é mais avermelhada que o padrão.	Amostra é mais esverdeada que o padrão.
Δb^*	Amostra é mais avermelhada que o padrão.	Amostra é mais azulada que o padrão.

2.9.1.2 TOLERÂNCIA DAS CORES

A tolerância de cores surge da comparação entre a cor padrão, ou seja, aquela que se deseja reproduzir, e a cor obtida pela tentativa de reprodução (SILVA, 2004). A tolerância de cor pode ser definida por meio de um elipsoide, cujos eixos são os valores de Δa^* e Δb^* . Como a representação é feita no plano, o eixo da luminosidade é apresentado em separado, aparecendo como uma barra vertical, ao lado da elipse. A Fig. 36 mostra um exemplo de elipse de tolerância.

Figura 36 - - Elipse de tolerância (SILVA, 2004).



No espaço CIELAB pode-se quantificar as diferenças em termos psicométricos de ΔL^* , Δa^* , Δb^* entre um padrão e uma amostra. A diferença de cor ΔE^* é determinada pela seguinte expressão:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Onde:

- $\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padr\tilde{a}o}$;
- $\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padr\tilde{a}o}$;
- $\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padr\tilde{a}o}$.

A tolerância de cor é o limite de aceitação de o quão grande pode ser a diferença de cor entre a amostra e o padrão. Usando $L^*a^*b^*$, pode-se correlacionar as diferenças numéricas com sua percepção visual. Na indústria têxtil, valores de ΔE^* entre 0,0 e 0,5 significam que a amostra é visualmente igual ao padrão. Já valores de ΔE^* entre 0,5 e 1,0 representam que a amostra é visualmente compatível com o padrão enquanto valores de ΔE^* acima de 1,0 demonstram que a amostra é diferente do padrão.

Outra medida para avaliação de cor é a curva de reflexão, que indica a porcentagem de luz refletida em cada faixa da luz visível (SILVA, 2004). Quanto maior for a % de reflexão, maior é a intensidade da cor. Estes valores são tratados estatisticamente pelo software e o valor de % aparente (Str) de cor é apresentado. Segundo padrões utilizados na indústria têxtil, a % aparente pode ser avaliada pelo seguinte critério:

- % Str = 100 → a cor da amostra apresenta uma curva de reflexão igual ao padrão;
- % Str < 100 → a cor da amostra apresenta uma curva de reflexão menor que a do padrão, dessa forma a cor está mais clara;
- % Str > 100 → a cor da amostra apresenta uma curva de reflexão maior que a do padrão, dessa forma a cor está mais intensa.

2.10 ÂNGULO DE CONTATO

Uma das maneiras de analisar o fenômeno de molhabilidade de um sólido por um líquido é através da medida do ângulo de contato (COMYN, 1997; FOWKES, 1964; HAZLETT, 1990; MEAKIN, 1988). Segundo Aurenty et al (1997), o ângulo de contato é um parâmetro importante para avaliar a qualidade do umedecimento de um sólido por um líquido. Há dois métodos utilizados para a medida do ângulo de contato, conhecidos por método da gota séssil e da bolha captiva. No método da gota séssil, uma gota de líquido é depositada sobre a superfície sólida através de uma microseringa dosadora. No caso da bolha captiva, a amostra é mergulhada totalmente no líquido e através de uma seringa cria-se uma bolha na superfície inferior do material. Em ambos os casos, o sistema ótico para medida do ângulo de contato é o mesmo (CHAN, 1999; SCHULTZ, 1994)

No presente trabalho utilizou-se do método da gota séssil, o qual é ilustrado na Fig. 37. Este método consiste em depositar uma gota de líquido sobre a superfície de interesse (sólido) e, após aguardar o equilíbrio, mede-se o ângulo de contato (ϕ) como ilustra a Fig. 38. Nesta figura observa-se uma fonte de luz,

a qual é feita incidir na gota e por meio de dispositivos óticos (lentes, focalizador) a imagem da gota é projetada em um anteparo que contém um transferidor para medida do ângulo (ϕ).

Figura 37 - Técnica de medida do ângulo de contato (ϕ) entre sólido (superfície da amostra) e líquido (gota) (Adaptado ZIZMAN, 1964).

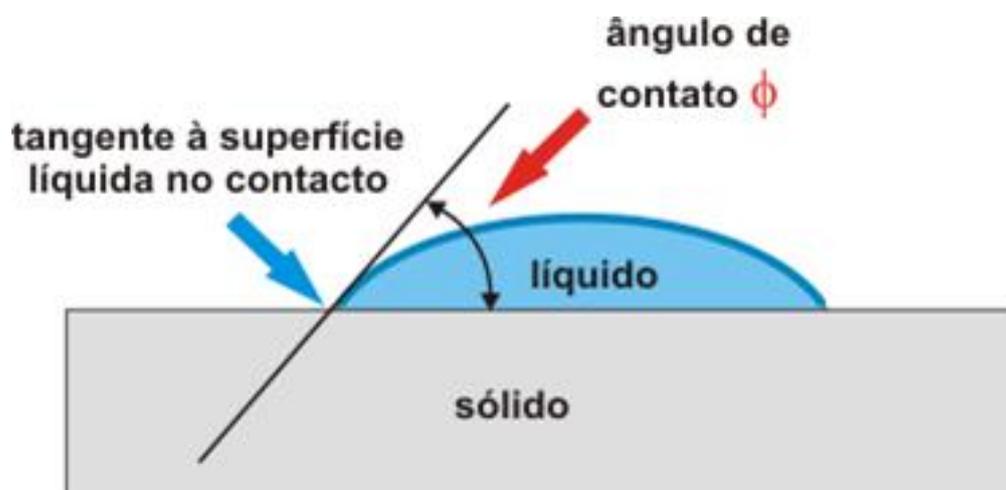
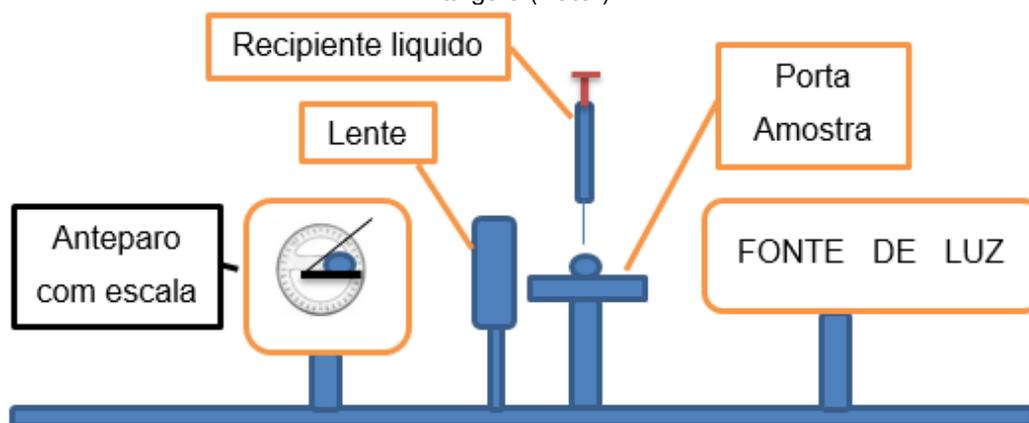


Figura 38 - Esquema ilustrativo do goniômetro composto por fonte de luz, porta amostra, recipiente líquido (seringa dosadora), lente focalizadora e anteparo graduado para medida de ângulo (Autor).



O valor do ângulo de contato (ϕ) pode variar entre 0° e 180° . Quando $\phi = 0^\circ$ o líquido molha a superfície do sólido completamente; para o caso em que $0^\circ < \phi < 180^\circ$ o líquido não espalha completamente e $\phi = 180^\circ$ o líquido não molha

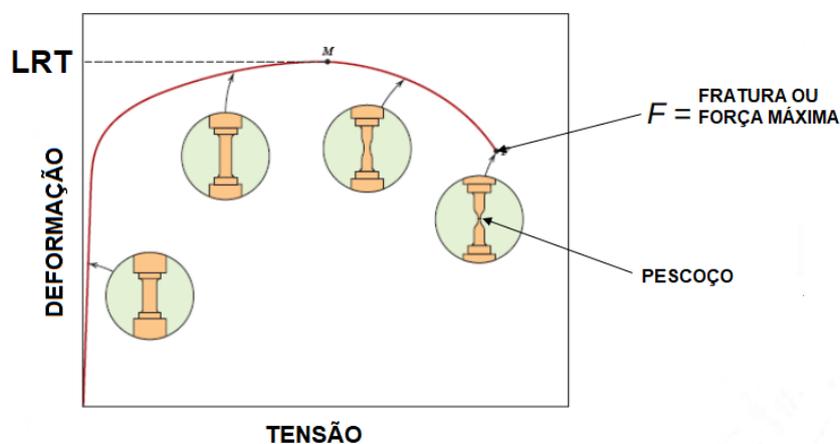
a superfície. Assim, o valor do ângulo de contato é uma medida inversa do espalhamento ou molhabilidade. (CHAN, 1994).

2.11 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E PORCENTAGEM DE ALONGAMENTO

Resistência à tração, tratada também pelo conceito de limite de resistência à tração (LRT), é a máxima tensão que um material pode suportar ao ser esticado ou puxado antes de falhar ou quebrar (DEGARMO et al, 2003 & SMITH, 2006).

O limite de resistência à tração é usualmente encontrado pela realização de um ensaio de tração e registrando-se a tensão aplicada versus a deformação. O máximo ponto da curva de tensão-deformação é o LRT – Limite de resistência à tração (Fig. 39) (GARCIA et all, 2000 & SOUZA, 1982).

Figura 39 - Gráfico exemplificando o limite de resistência à tração (Autor).



A resistência à tração é definida como uma tensão que é medida como força por unidade de área. No Sistema Internacional de Unidades (SI), a unidade é o Pascal (Pa) ou a medida equivalente, que é Newton por metro quadrado (N/m²). A porcentagem de alongamento é a deformação de ruptura do corpo de prova expressa como porcentagem.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Na parte experimental do trabalho foram utilizadas amostras de tecido de palha de seda 100% crua, ligamento tela, gramatura 112g/m², fornecidos pelas empresas O Casulo Feliz, localizada na cidade de Maringá/PR. Foram realizados ensaios para o tecido de palha de seda em três formas diferentes de amostras:

- Crua;
- Degomados com sabão de Marselha;
- Tratados com descarga corona.

3.2 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Para a realização dos ensaios experimentais foram usados os seguintes equipamentos e acessórios:

- Sistemas de Descarga Corona (fio-plano): desenvolvido pelo Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos, coordenador do Grupo de Física de Polímeros (FisPol) do Departamento de Engenharia de Materiais e de Bioprocessos (DEMBio) da Faculdade Engenharia Química (FEQ)/UNICAMP;
- Balança Hidrostática - desenvolvida pelo Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos, FisPol/DEMBio/FEQ/UNICAMP.
- Medidor de Ângulo de Contato: Goniômetro Tantey - mod. CAM-MICRO, pertencente ao laboratório FisPol/DEMBio/FEQ;
- Dinamômetro Texcontrol TC 10 pertencente à Faculdade de Tecnologia de Americana – FATEC;
- Foulard de laboratório, pertencente à Faculdade de Tecnologia de Americana - FATEC;
- Banho-Maria pertencente à Faculdade de Tecnologia de Americana - FATEC;
- Espectrofotômetro Minolta CM 3600d pertencente a Tinturaria e Estamparia Primor;

- Equipamento de tingimento por esgotamento via infravermelho Alt-Master da Mathis, pertencente a Tinturaria e estamparia Primor;
- Microscópio Eletrônico de Varredura (Modelo Leo 440i) com Detector de Energia Dispersiva de raios-X (Modelo EDS: 6070), Electron Microscopy/Oxford(Cambridge, Inglaterra). Pertencente ao laboratório LRAC/FEQ/ Unicamp.
- Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier. Marca: Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700, Madison/USA - Pertencente ao laboratório LRAC da Faculdade de Engenharia Química / Unicamp.
- Balança analítica de precisão pertencente à Faculdade de Tecnologia de Americana - FATEC;
- Estufa, pinça de metal, placas de Petri, régua e tesoura.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 DEGOMAGEM COM SABÃO DE MARSELHA

As amostras de tecidos de palha de seda foram degomadas em equipamentos do tipo banho-maria. O processo de degomagem consiste em tratar as amostras durante 1 hora a 90-95°C em um pH de 9,3-10 no seguinte banho:

- 10 g/L de sabão de Marselha → agente degomante;
- 1 g/L de carbonato de sódio → agente alcalinizante;
- 1 g/L de tripolifosfato de sódio → sequestrante de íons cálcio e magnésio.

Após a degomagem, as amostras foram lavadas em água corrente e posteriormente, foram secas em estufas com temperatura de 60°C (com variação de +/- 5°C).

3.3.2 TRATAMENTO CORONA

As amostras foram submetidas ao tratamento corona em função dos seguintes parâmetros:

- De tempo (0s a 180s);
- Distância entre fio corona/amostra de 5, 10 e 15 mm;
- Corrente corona em 130 μA (+/- 10 μA), para condições ambientes de temperatura de 27°C (+/- 3°) e umidade relativa de 45% (+/- 3%).

Em seguida, foram realizados os ensaios de caracterização, utilizando-se, para tanto, dois sistemas de descarga corona, sendo um deles (Fig. 40) para tratar amostras mais estreitas (1 cm) e o outro (Fig. 41) para amostras mais largas (2 a 10 cm). A diferença básica entre estes dois sistemas é que o da Fig. 42 possui 3 fios corona (paralelos e distantes um do outro cerca de 3 cm) e o outro, apenas um fio corona.

Figura 40 - Sistema 1 de descarga corona composto pela fonte de alta tensão, medidor de corrente corona, suporte de amostra e fio corona, confeccionado pelo Prof. Sinézio (DEMBio/FEQ/UNICAMP) (Autor).



Figura 41 - Sistema 2 de descarga corona composto pela fonte de alta tensão, suporte de amostra e 3 fios corona, confeccionado pelo Prof. Sinézio (DEMBio/FEQ/UNICAMP) (Autor).



Figura 42 - Detalhe dos três fios corona do sistema 2 de descarga corona (Autor).



A Tab. 5 apresenta as dimensões (largura e comprimento) das amostras submetidas ao tratamento corona e seus respectivos ensaios de caracterização.

Tabela 5 – Tamanho das amostras (largura x comprimento) submetidas à descarga corona.

TESTE	TAMANHO DA AMOSTRA
ÂNGULO DE CONTATO	1x3cm
HIDROFILIDADE	1x10cm
ABSORÇÃO DE ÁGUA	1x10cm
TESTE DE PERDA DE MASSA	2 x 10cm
RESISTENCIA À TRAÇÃO E ALONGAMENTO – GRAB TEST	5x25cm
TINGIMENTO	10x25cm

3.4 ENSAIOS E MEDIDAS

3.4.1 ÂNGULO DE CONTATO

As amostras de tecido de palha de seda crua, palha de seda degomada com sabão de Marselha e palha de seda tratada por descarga corona foram submetidas ao ensaio de medição de ângulo de contato. O ensaio foi realizado no equipamento Goniômetro Tantey - mod. CAM-MICRO (Fig. 43) e consiste em colocar a amostra a ser analisada sobre o suporte e sobre ela deposita-se uma gota de líquido (água destilada) através de um dosador.

Um feixe de luz branca produz uma imagem do formato gota num anteparo e por meio de uma escala graduada mede-se o ângulo entre a gota e a superfície da amostra. Foram realizadas medições em cinco amostras (quintuplicatas) para cada situação de amostra (palha de seda crua, degomada e tratada com descarga corona). Os testes foram realizados nas seguintes condições ambientes:

- Temperatura de 27°C (+/- 3°);
- Umidade relativa de 45% (+/- 3%).

Figura 43 - Medidor de ângulo de contato: Goniômetro Tantey - mod. CAM-MICRO, pertencente ao FisPol/DEMBio/FEQ/UNICAMP (Autor).



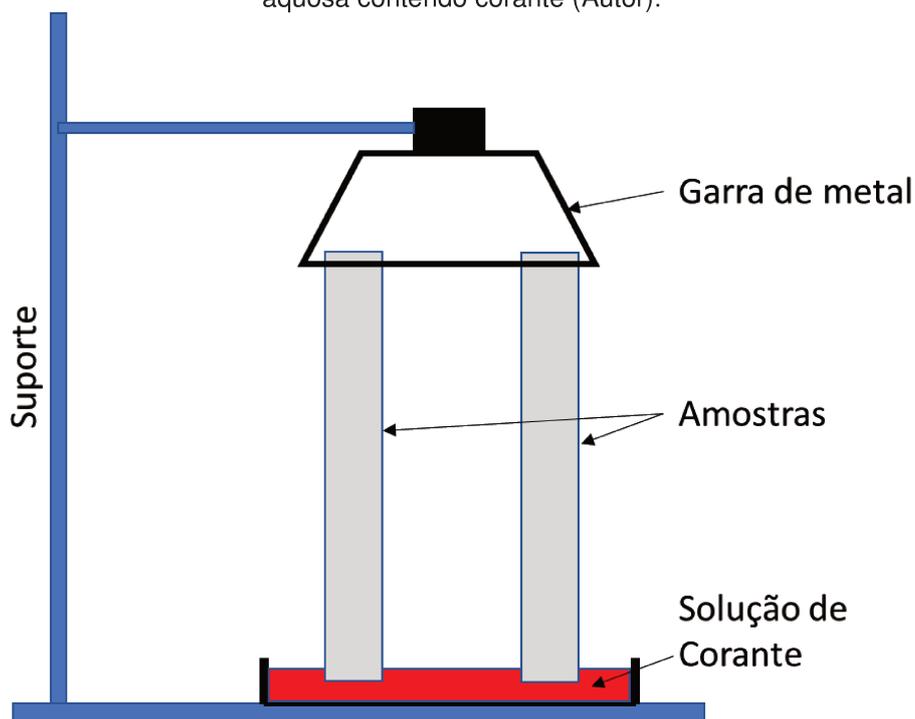
3.4.2 CAPILARIDADE

O ensaio é baseado na norma JIS L 1004, e consiste em colocar a amostra presa em uma extremidade por um suporte de metal (garra) no sentido vertical (direção da força gravitacional) e a outra extremidade da amostra é mergulhada em solução aquosa contendo corante (Fig. 44) e após 10 minutos, tempo estipulado pela norma, observa-se a altura que a água atinge na amostra. Este ensaio permite comparar a absorção por capilaridade de amostras cruas, degomadas por sabão de Marselha e pelo tratamento por descarga corona. Cabe ressaltar que o papel do corante é simplesmente dar condições de visualização e permitir medir a altura da coluna alcançada pela água.

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições ambientes:

- Temperatura de 25°C (+/- 3°);
- Umidade relativa de 50% (+/- 3%).

Figura 44 - Diagrama para medição de hidrofiliidade por capilaridade, onde se tem uma das extremidades da amostra presa a uma garra e a outra extremidade mergulhada numa solução aquosa contendo corante (Autor).



3.4.3 BALANÇA HIDROSTÁTICA:

Foram utilizadas neste ensaio amostras em quintuplicatas (todas com mesmo tamanho e peso) para o tecido de palha de seda crua, para o tecido degomado com SM e para o tecido de palha de seda tratado com descarga corona.

O primeiro ensaio foi feito com as amostras de tecido de seda crua, as quais foram presas, em suas extremidades, ao suporte do sistema balança hidrostática (Fig. 45), e, em seguida, foram mergulhadas em água por 60 minutos. Os valores de massa aparente foram anotados em intervalos de 5 minutos.

Figura 45 - Balança hidrostática - desenvolvida pelo Prof. Dr. João Sinézio (Autor).



No segundo ensaio foram utilizadas as amostras de tecido de palha de seda tratados por descarga corona, as quais também tiveram suas extremidades presas no suporte da balança hidrostática e, em seguida, foram mergulhadas por 60 minutos, anotando o valor da massa aparente de 5 em 5 minutos.

Por fim, o mesmo processo foi repetido para as amostras de tecido de palha de seda degomadas com sabão de Marselha.

Os testes foram realizados nas seguintes condições ambientes:

- Temperatura de 26°C (+/- 3º);
- Umidade relativa de 55% (+/- 3%).

3.4.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E % ALONGAMENTO – MÉTODO GRAB

Para avaliação das propriedades físicas de resistência à tração e alongamento, as seguintes amostras foram preparadas:

- Amostras de tecido de palha de seda crua;
- Amostras de tecido de palha de seda degomadas com sabão de Marselha;
- Amostras de tecido de palha de seda tratadas com descarga corona.

Cada ensaio foi repetido cinco vezes (quintuplicatas) para os sentidos de trama e urdume e de acordo com a norma ASTM D 5034 – GRAB TEST. Os ensaios foram realizados no Dinamômetro Texcontrol TC 10 pertencente à Faculdade de Tecnologia de Americana.

As amostras foram cortadas, acondicionadas e ensaiadas nas seguintes condições ambientais:

- Temperatura de 23°C (+/- 3°);
- Umidade relativa de 55% (+/- 3%).

3.4.5 PERDA DE MASSA

Realizaram-se ensaios de perdas de massa com três grupos de amostras e em quintuplicatas, tendo todas as amostras a mesma massa:

- Amostras de tecido de palha de seda crua;
- Amostras de tecido de palha de seda degomadas com sabão de Marselha;
- Amostras de tecido de palha de seda tratadas com corona.

Ao final do ensaio, as amostras foram novamente pesadas e a diferença entre a massa inicial e final foi calculada. Os ensaios foram feitos nas seguintes condições ambientais:

- Temperatura de 27°C (+/- 3°);

- Umidade relativa de 45% (+/- 3%).

3.4.6 TINGIMENTO COM CORANTE REATIVO

Novamente em quintuplicatas, os três tipos de amostras utilizados neste trabalho (tecidos de palha de seda crua, tecidos de palha de seda degomados com SM e tecidos de palha de seda tratados com descarga corona) foram tingidos com corante Azul Novacron C-R (corante reativo nomofuncional – monoclorotriazina). O processo de tingimento foi por “*pad dry termofix*” (foulardagem-secagem-termofixação) 5 minutos a 150°C. Após o tingimento os tecidos foram submetidos a um ensaboamento com água contendo 1g/L de detergente ácido a uma temperatura de 70°C para eliminação do corante hidrolisado. Utilizou-se o corante reativo Azul Novacron C-R pelo fato deste ter ótima resistência à lavagem doméstica (solidez à lavagem). As concentrações e demais condições aqui utilizadas basearam-se na experiência e sugestões de profissionais da área têxtil.

Formulação do tingimento:

Banho de foulardagem:

- 10g/L de Azul Novacron C-R → corante reativo;
- 10g/L de carbonato de sódio → agente alcalino;
- 150g/L de ureia → agente solubilizante.

Tingimento Foulard (Fig. 46):

Velocidade: 5 m/min;

Pressão entre os cilindros: 2 Bar;

Temperatura de banho: 28 °C;

Tempo de impregnação: 3 segundos;

Pick up = 70%.

Figura 46 - Foulard de laboratório pertencente à Faculdade de Tecnologia de Americana – FATEC (Autor).



3.4.7 COLORIMETRIA

Realizaram-se os ensaios por meio de um espectrofotômetro Minolta modelo CM-3600d, equipado com software para análises.

As medidas são comparativas e para tal adotou-se como padrão amostras de tecido de palha de seda cruas e que foram tingidas.

O equipamento faz então as medidas e gera um relatório apresentando o valor de ΔE^* , o qual é analisado do seguinte modo:

- Se os valores de ΔE^* estiverem entre 0,0 e 0,5: amostra é visualmente igual ao padrão;
- Se os valores de ΔE^* estiverem entre 0,5 e 1,0: amostra é visualmente compatível com o padrão;
- Se os valores de ΔE^* estiverem acima de 1,0: amostra é diferente do padrão.

Os resultados são apresentados segundo o iluminante D 65 - luz do dia.

Também se estudou a curva de reflexão que indica a porcentagem de luz refletida em cada faixa da luz visível. Quanto maior for a % de reflexão, maior é a intensidade da cor. Estes valores são tratados estatisticamente pelo software e o valor de % aparente (Str) de cor é apresentado. A % aparente pode ser avaliada pelo seguinte critério:

- % Str = 100 → a cor da amostra apresenta uma curva de reflexão igual ao padrão;
- % Str < 100 → a cor da amostra apresenta uma curva de reflexão menor que a do padrão, dessa forma a cor está mais clara;
- % Str > 100 → a cor da amostra apresenta uma curva de reflexão maior que a do padrão, dessa forma a cor está mais intensa.

Por outro lado, os valores de ΔL devem ser interpretados da seguinte forma:

- Para $\Delta L > 0$ demonstram que a amostra está mais clara que o padrão;
- Valores de $\Delta L < 0$ indicam que a amostra está mais escura que o padrão.

3.4.8 SOLIDEZ À LAVAGEM

Os ensaios de solidez à lavagem foram realizados do seguinte modo: cortou-se um pedaço do tecido tingido de cada tipo das duas amostras em estudo neste trabalho (tecido de palha de seda degomado com SM e tecido de palha tratado por descarga corona). Cada amostra foi costurada em um tecido corpo de prova branco (tecido testemunho). Em seguida, estas amostras foram colocadas dentro de um recipiente (caneca de alumínio) contendo uma solução de 4 g/L de sabão neutro, submetidas a uma temperatura de 40°C por 40 minutos no interior de uma máquina para lavagem. Após esta etapa, as amostras são lavadas em água corrente e postas a secar ao ar em condições ambientes, sendo as análises de solidez à lavagem feitas de acordo com a norma ISO 105-A03:1993.

Seus resultados avaliam dois aspectos dos tingimentos:

- Alteração de cor da amostra tingida → representa o quanto a cor daquela amostra mudou depois de lavada;
- Grau de transferência → representa a quantidade de corante que saiu da amostra e foi transferida para um corpo de prova (tecido testemunho).

O grau de alteração e de transferência de cor é medido visualmente com o auxílio da escala cinza (Fig. 47), sendo os resultados interpretados de acordo com a Tab. 6.

Figura 47 - Escala de cinza é expressa em valores de 1 a 5 e com suas sub-divisões (SANTOS, 2017).

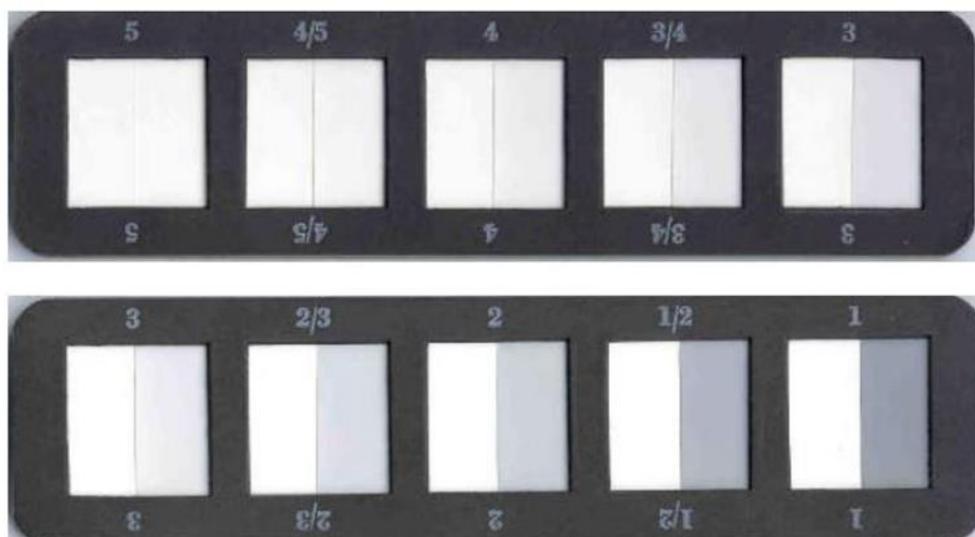


Tabela 6 – Classificação da escala de cinza (SANTOS, 2017).

ALTERAÇÃO		TRANSFERÊNCIA	
GRAU	SIGNIFICADO	GRAU	SIGNIFICADO
5	Cor inalterada	5	Não houve transferência
4	Pequena alteração	4	Pequena transferência
3	Apreciável alteração	3	Apreciável transferência
2	Distinta alteração	2	Distinta transferência
1	Grande alteração	1	Grande transferência

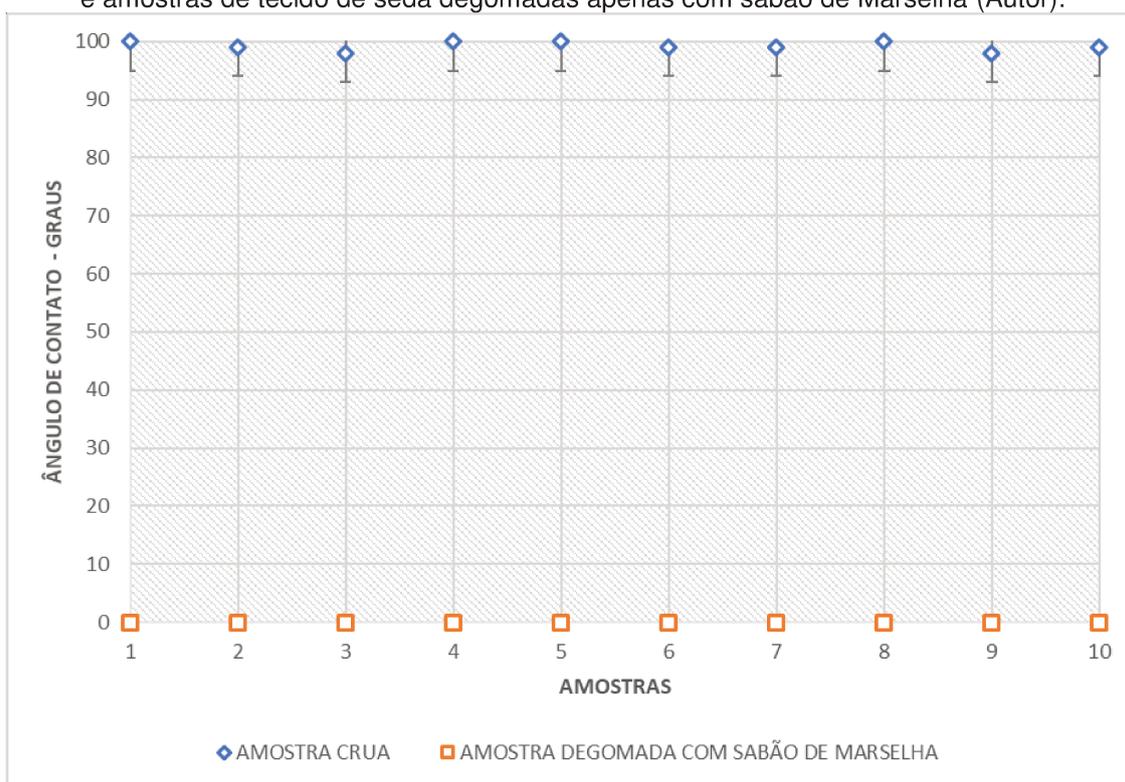
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais obtidos, no sentido de avaliar importantes propriedades físico-químicas do tecido da palha de seda, são de vital importância no beneficiamento deste material para a indústria têxtil. Os resultados e respectivas discussões a seguir referem-se aos ensaios de ângulo de contato, hidrofiliidade, resistência à tração, % de alongamento, absorção de água, perda de massa, colorimetria, solidez à lavagem, microscopia eletrônica de varredura e análises de infravermelho.

4.1 ENSAIOS DE ÂNGULO DE CONTATO DEGOMAGEM COM SABÃO DE MARSELHA

A Fig. 48 apresenta os resultados da medida de ângulo de contato entre gota d'água e superfície de amostras do tecido de palha de seda crua e amostras degomadas apenas com sabão de Marselha. Ressalta-se que no eixo x temos o número de amostras.

Figura 48 - Ângulo de contato para várias amostras de tecido de seda crua (sem degomagem) e amostras de tecido de seda degomadas apenas com sabão de Marselha (Autor).



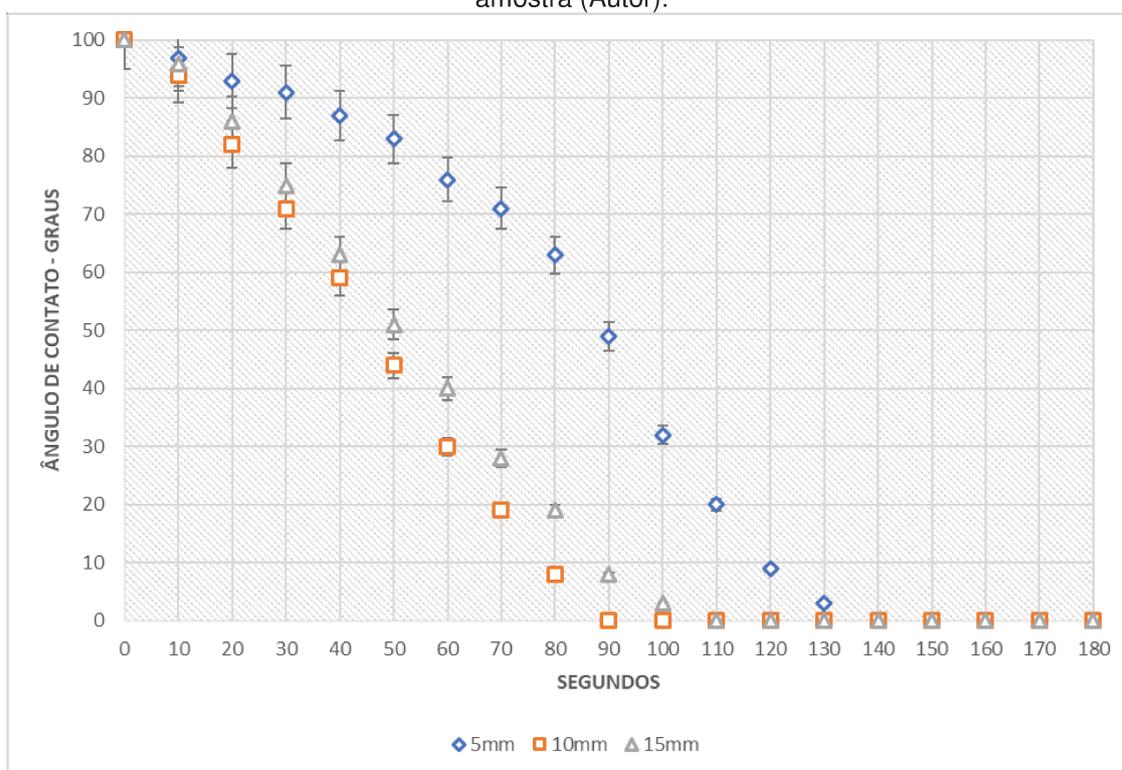
De acordo com os resultados da Fig. 48 observa-se que, as amostras de palha de seda sem tratamento (crua) apresentam ângulo de contato médio de $99,2^\circ$ e, de acordo com este valor, o material é classificado como hidrófobo, ou seja, não é bom absorvedor de água. Já as amostras tratadas por degomagem com sabão de Marselha apresentam ângulo de contato médio de 0° , isto é, ocorre total absorção da água, indicando, assim, excelente molhabilidade. Percebe-se, então, que a degomagem modifica o material de caráter hidrófobo para hidrofílico.

É bem conhecido (GIACOMINI, 2013) que o processo de degomagem remove, total ou parcialmente, a sericina que recobre a superfície das fibras de seda. Isto sugere que a sericina pode ter caráter hidrófobo ou, então, que ao remover a sericina ocorre o ataque do SM, e conseqüentemente, modificações na superfície da fibroína, tornando o material hidrofílico.

TRATAMENTO CORONA

A Fig. 49 apresenta os valores do ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona para amostras de tecido de palha de seda crua, com distâncias de 5mm, 10mm e 15mm entre o fio corona e a superfície das amostras, mantendo-se a corrente corona em 130 microampères.

Figura 49 - Ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona para amostras de tecido de palha de seda crua, para distâncias de 5, 10 e 15 mm entre fio corona e superfície da amostra (Autor).



Analisando-se a Fig. 49, em relação aos valores do ângulo de contato em função do tempo de tratamento corona em amostras de tecido de palha de seda crua, observa-se que o ângulo de contato diminui à medida que o tempo de tratamento corona aumenta, atingindo completa molhabilidade (ângulo zero) para tempo de 100 s para as distâncias de 10 e 15 mm e cerca de 140 s para distância de 5 mm. De acordo com tais resultados observa-se que o tratamento corona é muito eficiente em promover hidrofiliabilidade no tecido de seda em um

tempo de tratamento muito inferior ao daquele utilizado pela degomagem com sabão de Marselha, o qual é de 1h.

Em analogia ao tratamento com sabão de Marselha, acredita-se que o tratamento corona, para promover hidrofiliidade, esteja modificando o tecido, promovendo ataques a sericina e fibroína.

Cabe aqui destacar que o tratamento corona em amostras de seda crua foi investigado para distâncias abaixo de 5 mm e também acima de 15 mm, no entanto, observou-se que para distâncias abaixo de 5mm ocorrem descargas intensas (faiscamento) com muita facilidade, as quais danificam o tecido e para distâncias acima de 15 mm o tratamento não é estável e é pouco uniforme. Com base nesses resultados, adotou-se os seguintes parâmetros para o tratamento corona usado nos ensaios realizados neste trabalho: 2 minutos de descarga com distância de 10 mm entre fio e amostra e tensão de 130 μ A.

Também é importante salientar que as amostras de tecido de seda tratadas com descarga corona apresentam toque mais áspero que o obtido pelo tratamento com sabão de Marselha. No entanto, este toque áspero pode ser melhorado com a aplicação de amaciantes ao final do beneficiamento do tecido, processo este muito utilizado no acabamento final de produtos na indústria têxtil.

4.2 CAPILARIDADE

Os ensaios de hidrofiliidade por capilaridade em amostras de tecido de palha de seda crua e tratadas, quer por sabão de Marselha ou por descarga corona, estão apresentados nas Fig.s 50 e 51. O tempo total de 10 minutos para tais ensaios são baseados na norma JIS L 1004 e utilizou-se solução aquosa 0,5 g/L contendo corante Azul Reativo Novacron C-R. As amostras são adequadamente penduradas em uma de suas extremidades em um suporte de metal (garras) e a outra extremidade é mergulhada em solução aquosa contendo corante, sendo que a função deste é dar condições para visualizar a absorção de água e permitir a medição da altura da coluna de absorção alcançada.

Figura 50 - Tecido de seda crua (amostra à direita) e tecido degomado com SM (amostra à esquerda) (Autor).



Figura 51 - Amostras de tecido de seda sem tratamento (à direita) e de tecido tratado com descarga corona (à esquerda) (Autor).



Na Fig. 50 observam-se os resultados dos ensaios para amostras cruas (à direita) e tratadas com sabão de Marselha (à esquerda), sendo visível que as amostras cruas não absorvem água e as tratadas por sabão de Marselha

absorvem. Na Fig. 51 estão os resultados para o caso das amostras de seda crua (à direita) e tratadas com corona (à esquerda). Similarmente, observa-se que somente ocorre absorção de água para a amostra tratada.

Comparando-se os valores da altura da coluna de absorção entre as amostras degomadas com sabão de Marselha e tratadas com corona, nota-se claramente que o valor é maior para o caso das amostras tratadas por corona e no sentido de melhor visualizar tais resultados, apresentam-se na Tab. 7 os valores medidos em milímetros, sendo de 13 mm quando degomadas com sabão de Marselha e de 32 mm quando tratadas com corona. Tais resultados estão em acordo com os anteriores, ou seja, o tratamento corona promove um maior aumento da absorção de água em tecido de palha de seda.

Tabela 7 - Altura da coluna de absorção da solução contendo corante para amostras de tecido de seda sem tratamento, com tratamento com sabão de Marselha e com tratamento de descarga corona.

Amostra	Altura da coluna (mm)
Sem tratamento	0
Tratamento por degomagem (Sabão de Marselha)	13
Tratamento corona	32

Analisando estes resultados percebeu-se que estão de acordo com os resultados encontrados nas medidas de ângulo de contato, ou seja, ambos os tratamentos (sabão de Marselha e tratamento corona) promovem a hidrofiliabilidade do tecido de seda, sendo que a capilaridade para o caso do tratamento corona é mais intensificada. Isto indica que a modificação por corona promove um valor de tensão superficial maior do que pela degomagem. Tal efeito promove aumento da tensão superficial em amostras de polímeros tratadas por descarga corona, este efeito também foi observado por outros pesquisadores (SELLIN, 2002; LOUZI, 2015), os quais provaram que ocorre aumento da tensão superficial em polímeros tratados por descarga corona.

4.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA: BALANÇA HIDROSTÁTICA

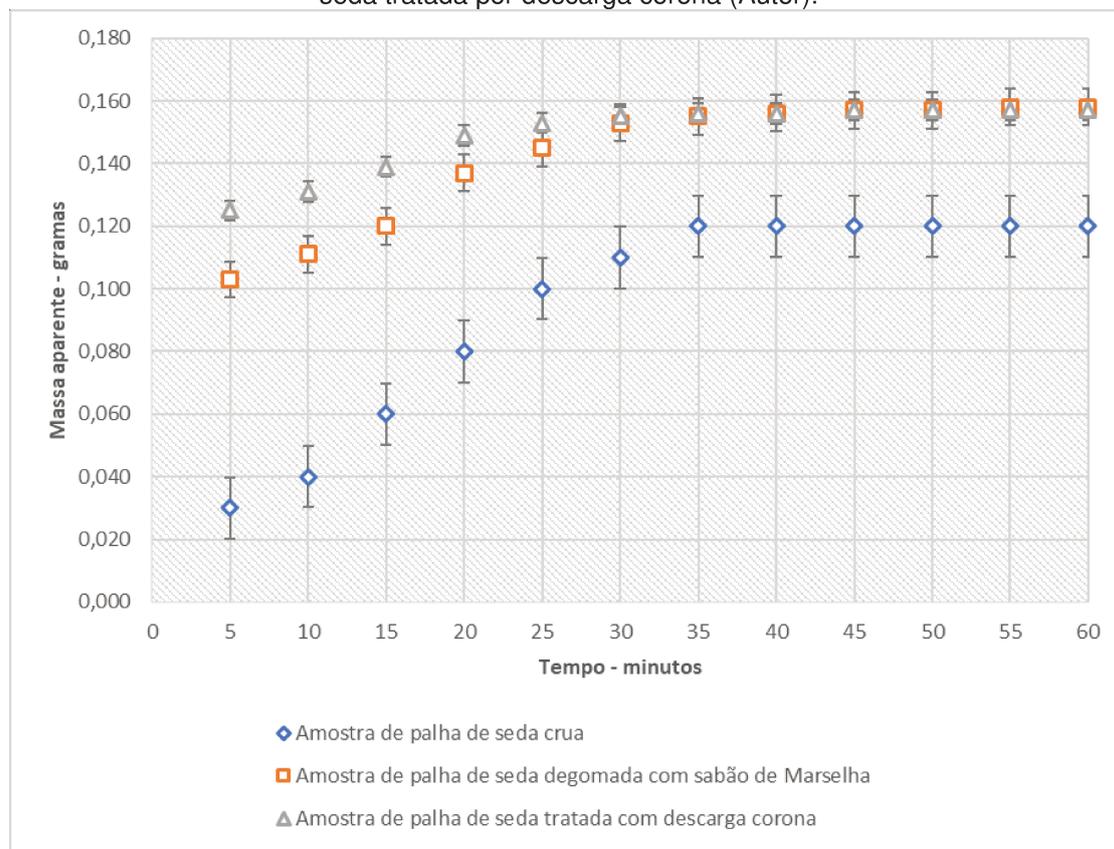
A Tab. 8 e a Fig. 52 exibem os resultados dos ensaios de absorção de água realizados na balança hidrostática. Os resultados referem-se à massa aparente (g), correspondente a massa de tecido mais água absorvida, para amostras de tecido de palha de seda sem tratamento, palha de seda degomadas com sabão de Marselha e palha de seda tratadas com descarga corona (2 min., 10 mm e corrente corona de 130 microampères) em função do tempo de imersão em água. Cabe ressaltar que, para efeito de comparação dos resultados, as amostras foram cuidadosamente preparadas em termos de terem a mesma massa inicial.

Tabela 8 – Resultados de massa aparente das amostras obtidos no teste de absorção de água.

Tempo (min)	Massa aparente das amostras (gramas)		
	Sem tratamento	Degomadas com sabão de Marselha	tratadas com descarga corona
5	0,030	0,103	0,125
10	0,040	0,111	0,131
15	0,060	0,120	0,139
20	0,080	0,137	0,149
25	0,100	0,145	0,153
30	0,110	0,153	0,155
35	0,120	0,155	0,156
40	0,120	0,156	0,156
45	0,120	0,157	0,157
50	0,120	0,157	0,157
55	0,120	0,158	0,157
60	0,120	0,158	0,157

Os dados da Tab. 8 são apresentados em forma de gráfico na Fig. 52.

Figura 52 - Massa aparente (gramas) em função do tempo de imersão em água para amostras de tecido de palha de seda crua, palha de seda degomada com sabão de Marselha e palha de seda tratada por descarga corona (Autor).



Analisando-se estes resultados (Fig. 52 ou Tab. 8) pode-se observar que, quer as amostras sejam tratadas ou não, elas absorvem água. No entanto, é evidente que as amostras tratadas têm uma taxa de absorção mais elevada do que as amostras sem tratamento, ou seja, observou-se que o valor da quantidade de água absorvida foi maior para as amostras tratadas.

Comparando-se os valores de absorção de água para as amostras tratadas (degomagem e corona) observou-se que, em função do tempo, as amostras tratadas com corona absorvem maior quantidade de água até o tempo de 30 min., sendo que após este tempo os valores são praticamente iguais, tanto para amostras degomadas quando para amostras tratadas por corona; e, para tempo superior a 30 minutos, tendem assintoticamente à saturação.

Estes resultados também mostraram que tanto o tratamento corona quanto a degomagem com sabão de Marselha são eficientes na promoção da absorção de água em tecidos de palha de seda.

Importante também salientar que os ensaios de absorção de água são de fundamental importância para identificar a capacidade de tingimento e determinar condições fundamentais no beneficiamento secundário de tecidos na indústria têxtil.

4.4 PERDA DE MASSA

Determinou-se a perda de massa em tecido de palha de seda provocada pela degomagem e pelo tratamento corona, medindo-se a massa da amostra antes e após tratamento e se expressou a perda de massa em porcentagem, tomando como base de cálculo o valor da massa sem tratamento. Na Tab. 9 encontram-se os resultados obtidos. Para o tratamento corona utilizou-se a distância entre eletrodos de 10 mm, corrente de 130 μ A e tempo de tratamento de 2 minutos.

Diante dos resultados apresentados na Tab. 9 observou-se que a degomagem da palha de seda com sabão de Marselha provoca uma perda de massa entre 25 e 29%, sendo o valor médio de 26,90% e, para o tratamento corona, o valor máximo é de 0,45% e valor médio de 0,11%. Este resultado sobre perda de massa é interessante, pois, como discutido anteriormente no item 4.1, a degomagem com sabão de Marselha remove a sericina e deve atacar a fibroína para promover a hidrofiliabilidade (absorção de água). Por outro lado, com o tratamento corona, apesar da perda de massa ser comparativamente insignificante, o aumento das propriedades de absorção de água é superior aos encontrados com a degomagem por sabão de Marselha. Isto leva a pensar que o tratamento corona modifica tanto a sericina quanto a fibroína, promovendo propriedades hidrofílicas ou, então, que ocorre o tratamento intenso da fibroína e, simultaneamente, promove cavidades na sericina, permitindo, assim, a passagem e absorção da água tanto na sericina quanto na fibroína.

Tabela 9 - Massa das amostras de tecido de palha de seda crua, palha de seda degomada com sabão de Marselha e palha de seda tratadas com descarga corona e respectivas perdas de massa em % em relação ao tecido de palha de seda crua.

Massa das amostras (g)				
Tecido sem tratamento	Degomado		Tratamento Corona	
	Sabão de Marselha			
0,225	0,165	26,5%	0,225	0,00%
0,224	0,163	27,1%	0,224	0,00%
0,227	0,170	25,2%	0,226	0,28%
0,223	0,160	28,1%	0,222	0,45%
0,225	0,164	26,9%	0,224	0,31%
0,222	0,162	27,1%	0,222	0,00%
0,226	0,170	24,9%	0,226	0,00%
0,225	0,166	26,2%	0,225	0,00%
0,224	0,163	27,1%	0,223	0,29%
0,222	0,159	28,2%	0,221	0,39%
0,227	0,168	25,9%	0,227	0,00%
0,225	0,163	27,4%	0,225	0,00%
0,224	0,164	26,6%	0,224	0,00%
0,227	0,162	28,5%	0,227	0,00%
0,226	0,165	27,1%	0,226	0,00%

Outros fatos interessantes associados à baixa perda de massa da palha de seda com tratamento corona está na preservação do material relacionado aos

processos do beneficiamento industrial e no aspecto econômico, pois não existe diminuição da quantidade de material.

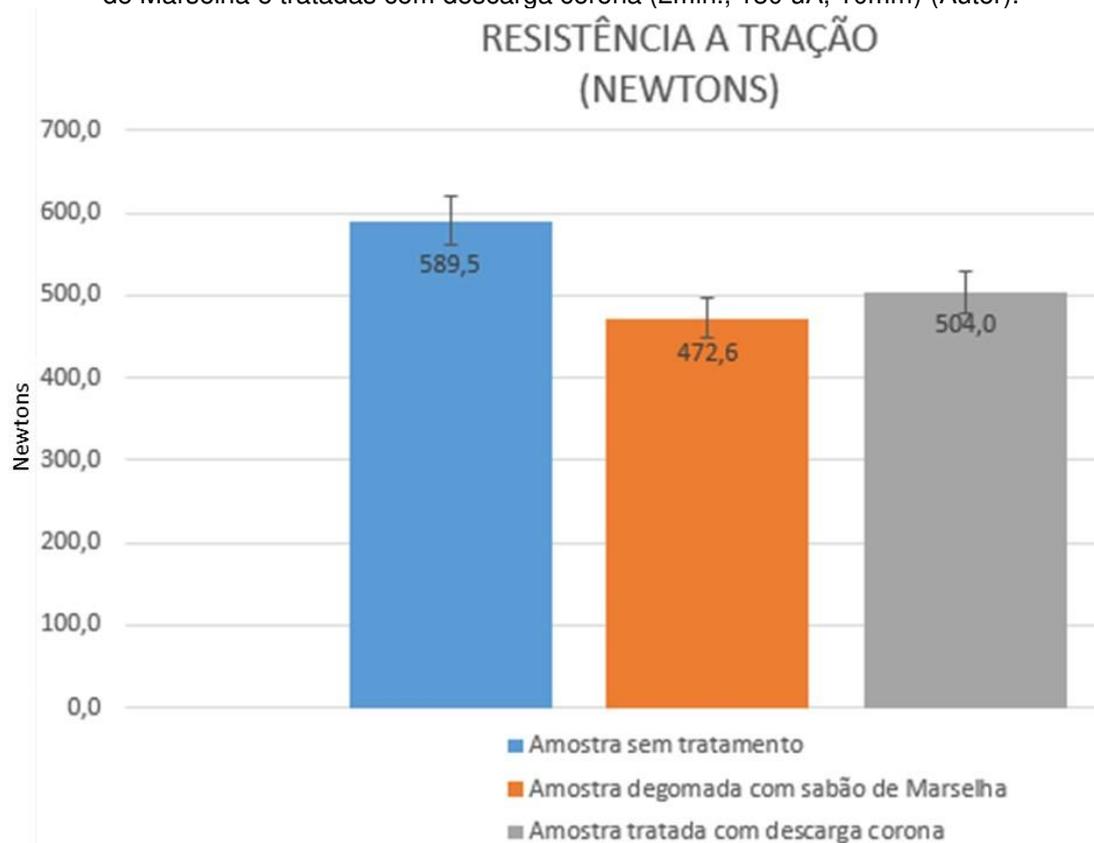
4.5 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E % DE ALONGAMENTO

RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Na Fig. 53 apresentam-se os resultados de resistência à tração para amostras de tecido de palha de seda sem tratamento, degomadas com sabão de Marselha e tratadas com corona (2 min., 10 mm e 130 μ A).

Comparando-se os valores de resistência à tração, Fig. 53, observa-se que as amostras sem tratamento são mais resistentes que as amostras tratadas. Os resultados mostram valores médios de 589,5 N para amostras sem tratamento, 472,6 N para amostras degomadas e 504 N para amostras tratadas com corona, ou seja, as amostras tratadas pela degomagem com sabão de Marselha e tratadas por corona sofreram uma perda de resistência de 25% e 17%, respectivamente, em relação às amostras sem tratamento. Apesar de pequena diferença, as amostras tratadas por corona são levemente mais resistentes que as degomadas. Este fato pode ser explicado pela perda de massa do material observado nos resultados apresentados no item anterior (item 4.4), ou seja, foi verificada uma baixa perda de massa (abaixo de 0,4 %) quando tratada por corona em comparação com a perda de massa (entre 25 e 29%) para as amostras degomadas, conseqüentemente, há a relação de que quanto menor perda de massa, maior resistência à tração.

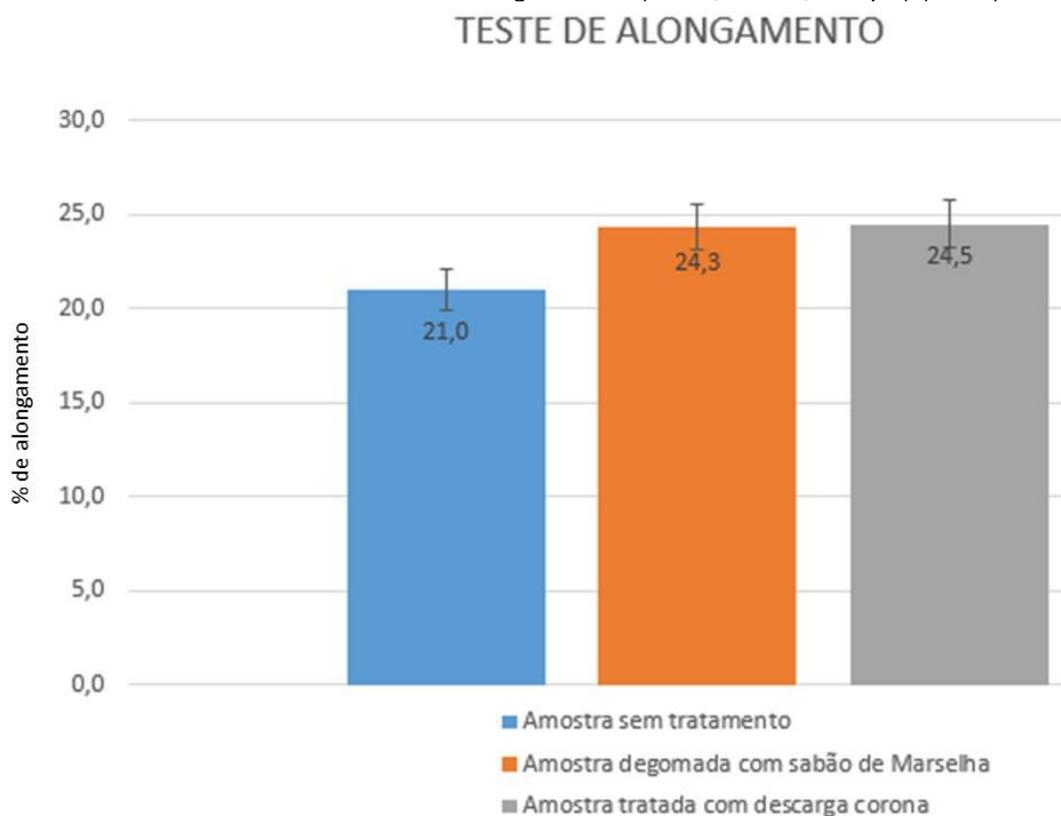
Figura 53 - Resistência à tração para amostras de tecido de seda crua, degomadas com sabão de Marselha e tratadas com descarga corona (2min., 130 uA, 10mm) (Autor).



% DE ALONGAMENTO

Apresentam-se na Fig. 54 os resultados da % de alongamento máxima (antes da ruptura) para amostras de tecido de palha de seda sem tratamento, degomadas com sabão de Marselha e tratadas com corona (2 min., 10 mm e 130 μ A).

Figura 54 - % de alongamento para amostras de tecido de seda crua, degomadas com sabão de Marselha e tratadas com descarga corona (2min., 10mm, 130 μ A) (Autor).



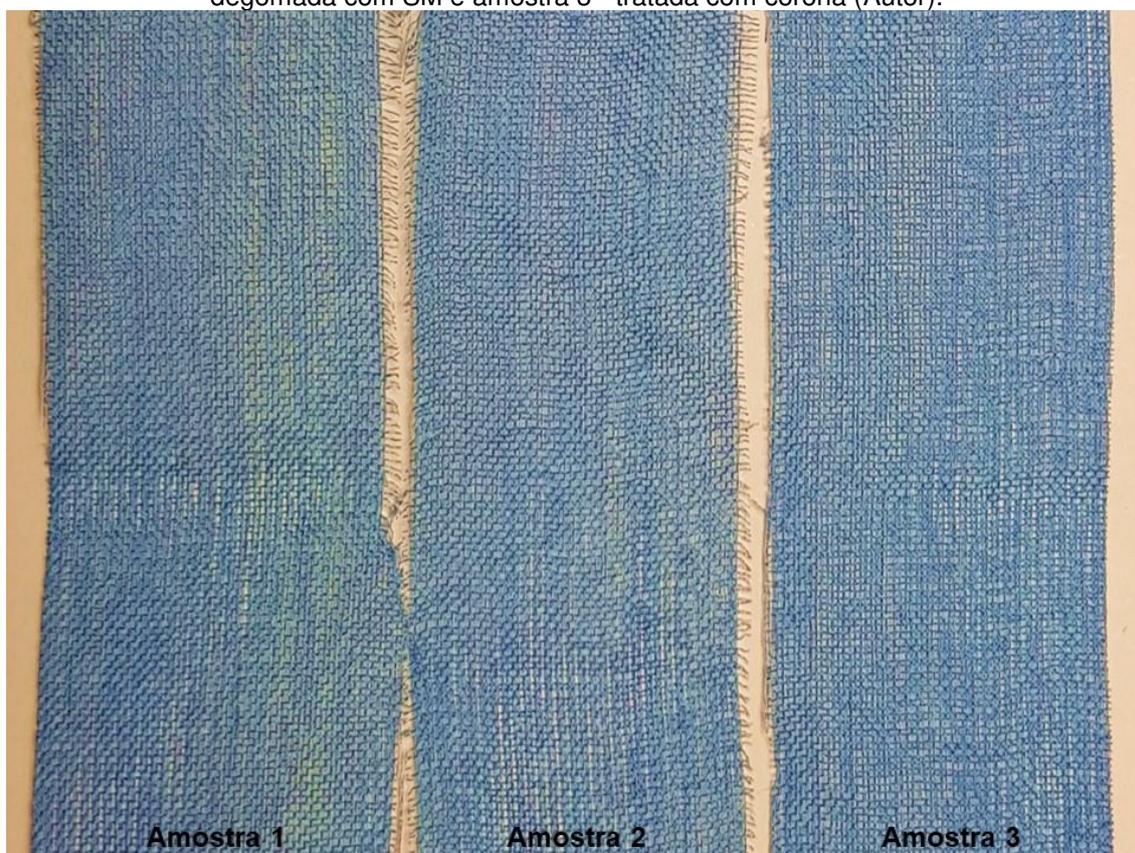
Os resultados mostram que as amostras sem tratamento alongam menos que as amostras tratadas. Em termos de valores são, respectivamente, 21%, 24,3 % e 24,5%, para amostra sem tratamento, degomadas e tratadas com corona, e nota-se que praticamente não há diferença de valores entre as amostras tratadas. Apesar da pequena diferença nos valores encontrados para as amostras com e sem tratamento, a amostra sem tratamento alonga menos em virtude de ela ser mais resistente, concordando com os resultados encontrados para resistência à tração.

Estes ensaios de resistência à tração e % de alongamento são também de extrema importância para os tecidos utilizados pela indústria têxtil, pois através deles obtém-se o comportamento do material em relação às forças a que será submetido, quer durante os processos de beneficiamento, quer do uso pelo público em geral.

4.6 ANÁLISE DE COR

A Fig. 55 apresenta os resultados das amostras de tecido de palha de seda tingidos com corante Azul Reativo Novacron C-R pelo processo de “*pad dry termofix*”, sendo que a amostra 1 é para palha de seda tingida mas sem tratamento, amostra 2 tingida após degomagem com sabão de Marselha e amostra 3 tingida após tratamento corona.

Figura 55: Amostras de palha de seda tingida: amostra 1- sem tratamento, amostra 2- degomada com SM e amostra 3 - tratada com corona (Autor).

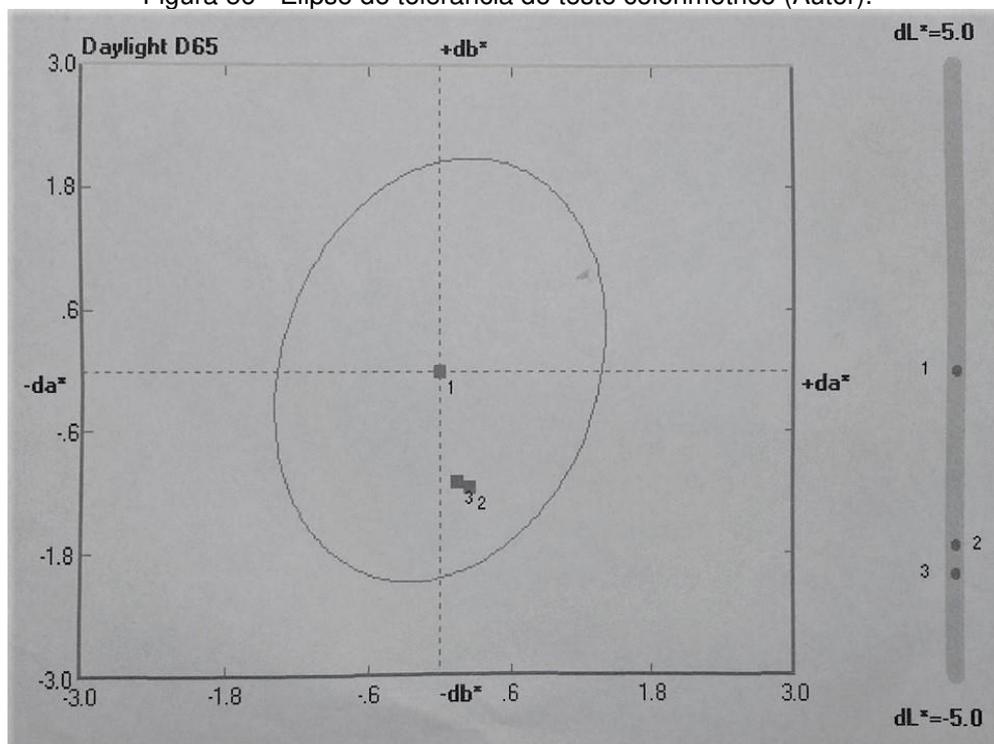


Analisando-se a “olho nu” a Fig. 55 não se percebe grandes diferenças de cor e uniformidade para as três amostras, a não ser a amostra 3 que parece ser um pouco mais forte o tom de azul e com melhor uniformidade. Porém, para melhor análise, é apresentado na Fig. 56 a elipse de tolerância do teste colorimétrico das três amostras, identificando-se o teste pelo seguinte critério:

- 1 → Padrão – amostra de palha de seda sem tratamento (crua);

- 2 → Amostra de palha de seda degomada com sabão de Marselha;
- 3 → Amostra de palha de seda tratada com corona (2 min., 10 mm, 130 μ A).

Figura 56 - Elipse de tolerância do teste colorimétrico (Autor).



Na Fig. 56, o ponto 1 indica a amostra padrão (tecido de palha de seda crua tingida), que se encontra no centro da elipse de tolerância de cor. Em relação ao eixo a^* , as amostras em estudo estão levemente deslocadas no sentido positivo, indicando que estão levemente mais avermelhadas que o padrão. Quando o eixo b^* é analisado, verifica-se que as amostras 2 e 3 estão deslocadas de uma forma mais acentuada no sentido de valores negativos, indicando que as amostras estão mais azuis que o padrão. Já quando o eixo L^* é analisado, verifica-se que a amostra 2 (palha de seda degomada com SM) e amostra 3 (tratada com descarga corona) possuem valores negativos, que indicam que as amostras em estudo são mais escuras que a amostra padrão. Estes resultados determinam que o tingimento feito nas amostras tratadas é mais intenso e mais azulado que o padrão, porém, as duas amostras tratadas estão muito próximas uma da outra na elipse, indicando que a cor das duas é próxima. Destaca-se que

as duas amostras estão dentro do contorno da elipse, indicando que as cores estão dentro do limite de tolerância usado na indústria têxtil.

No sentido de melhor visualizar os resultados do tingimento das amostras de palha de seda degomadas com sabão de Marselha e tratadas por corona (2 min., 10 mm e corrente 130 μ A), utilizando corante Azul Reativo Novacron C-R, são apresentados na Tab. 10 os valores numéricos de ΔE^* , % Str e ΔL do teste colorimétrico, onde ΔE^* representa a tolerância a cor, %Str é a % aparente e ΔL a diferença de luminosidade em comparação com o padrão.

Tabela 10 – Valores numéricos de ΔE^* , % Str e ΔL do teste colorimétrico.

ILUMINANTE D65 - 10°		
	Amostra degomada com sabão de Marselha	Amostra tratada com descarga corona
ΔE^*	1,53	1,70
% Str	122,5	126,8
ΔL	-2,86	-3,33

Analisando-se de acordo com os critérios CIELAB os valores de tolerância ΔE^* na cor para as amostras degomadas com SM e tratadas com corona, verifica-se que os valores encontrados são superiores a 1, indicando que as amostras são visualmente diferentes do padrão. Tal fato é verificado pelos valores de % Str, ou seja, para amostra degomada o valor de % Str é de 122,5 e indica que a amostra está 22,5% mais intensa que o padrão. Para a amostra tratada com descarga corona o valor de % Str é 126,8, indicando que é 26,8% mais intensa que o padrão. Analogamente a estes resultados de ΔE^* e % Str, os valores da diferença de luminosidade (ΔL) resultaram em valores negativos, os quais são respectivamente de -2,86 e -3,33 para amostras degomadas com SM e tratadas por corona, o que implica que estas são de cor mais escura do que o padrão.

Isto é explicado com base nos resultados anteriores, ou seja, as amostras tratadas (SM e corona) promovem excelente hidrofiliabilidade na palha de seda, possibilitando a fixação do corante reativo. Estas modificações na palha de seda melhoram a difusão dos corantes para o interior das fibras, fazendo com que a

quantidade de corante nas regiões amorfas seja maior, e por consequência, a cor após tingimento seja mais intensa, ou seja, mais escura.

Cabe destacar que ao comparar os valores de tolerância ΔE^* entre as amostras degomadas e tratadas por corona e depois tingidas, encontrou-se uma diferença de 10%, o que para a indústria têxtil é uma diferença visual imperceptível ao olho humano (veja a Fig. 55). Confirmou-se este resultado ao comparar os valores do resultado de % Str, onde encontrou-se apenas uma diferença de 3,39%. Isto reflete que os dois processos (degomagem e corona) apresentam praticamente a mesma intensidade de cor, ou seja, são processos compatíveis quanto a resultante de cor, fator fundamental para o sucesso da aplicação do tratamento corona na indústria de beneficiamento têxtil.

4.7 ENSAIOS DE SOLIDEZ À LAVAGEM

Na Tab. 11 são listados os resultados dos ensaios de solidez à lavagem referentes à alteração de cor e transferência de cor para amostras degomadas e amostras tratadas com corona. As amostras após degomadas ou tratadas por corona são submetidas à ensaios de solidez a lavagem (ISO 105-A03:1993) e os valores são medidos visualmente ao se comparar a cor em uma escala de cinza graduada (vide Fig. 7 e Tab. 6).

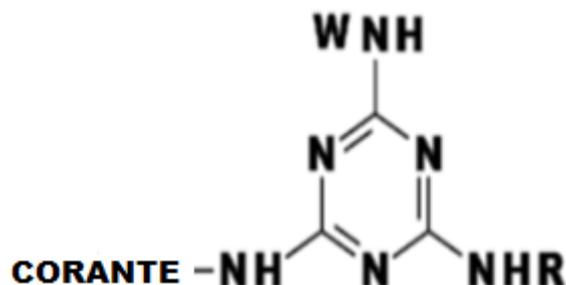
Tabela 11 – Valores resultantes do teste de lavagem para alteração e transferência de cor.

	Alteração de cor	Transferência de cor
Amostra degomada com sabão de Marselha	5	5
Amostra tratada com descarga corona	5	5

Os resultados na Tab. 11 obtidos nos ensaios de alteração de cor e transferência de cor demonstram que as amostras, tanto degomadas quanto tratadas com corona, não sofrem alteração de cor e, conseqüentemente, não ocorre transferência de cor, ou seja, obtiveram nota 5, indicando grau máximo de solidez à lavagem. Este resultado indica que o corante que foi adsorvido no

interior da fibra está quimicamente ligado a ela, isto é, ocorreu uma ligação covalente entre a fibra proteica e o corante reativo, como ilustra a Fig. 57.

Figura 57 - Corante ligado quimicamente à fibra proteica (Adaptado de UDDIN & HOSSAIN, 2010).



Já para o ensaio de transferência de cor, os resultados indicam que não há transferência de cor para o tecido testemunho, ou seja, a amostra não mancha outros tecidos. Este resultado de excelente solidez à lavagem está associado ao grau de solidez do tingimento, que são consequências das fortes ligações químicas entre o corante e a fibra proteica.

Este ensaio, solidez à lavagem, é de extrema importância para a indústria têxtil, pois avalia a durabilidade do tingimento. Ressaltando que, no caso da degomagem da palha de seda e posterior tingimento, o resultado de excelente solidez é esperado e conhecido, no entanto, é descoberto aqui neste trabalho que o tratamento corona torna-se uma alternativa em substituir o tradicional processo de degomagem da palha de seda para finalidade de tingimento.

Ainda mais comparando os resultados entre amostras degomadas e amostras tratadas com corona, obteve-se para as amostras tratadas com corona valores maiores de resistência à tração, menor tempo de tratamento, menor perda de massa, maior quantidade de corante absorvido (cor mais escura), fatores estes que são de suma importância para o beneficiamento da palha de seda na indústria têxtil.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV

As micrografias geradas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) são apresentadas em três grupos:

- Micrografias das amostras de tecido da palha de seda sem tratamento (Fig. 58 e 59);
- Micrografias das amostras do tecido da palha de seda degomadas com sabão de Marselha (Fig. 60 e 61);
- Micrografias das amostras do tecido da palha de seda tratadas por descarga corona (2 min. 10 mm, 130 μ A) (Fig. 62 e 63).

Figura 58 - Micrografia para palha de seda sem tratamento com aumento de 3000X (Autor).

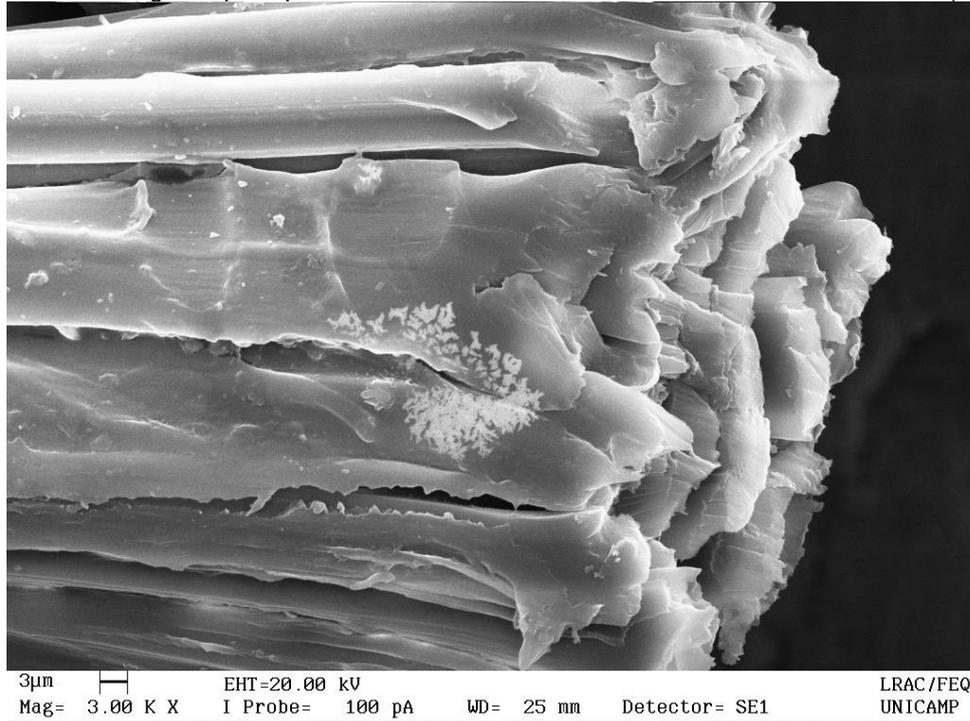


Figura 59 - Micrografia para palha de seda sem tratamento com aumento de 10000X (Autor).

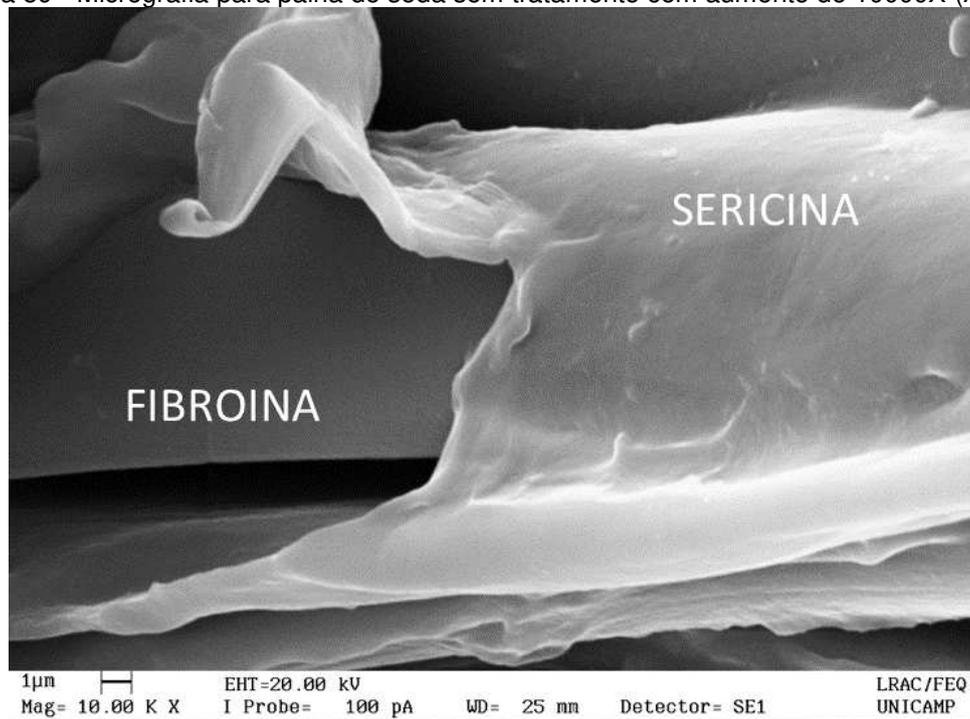


Figura 60 - Micrografia da palha de seda degomada com sabão de Marselha com aumento de 3000X (Autor).

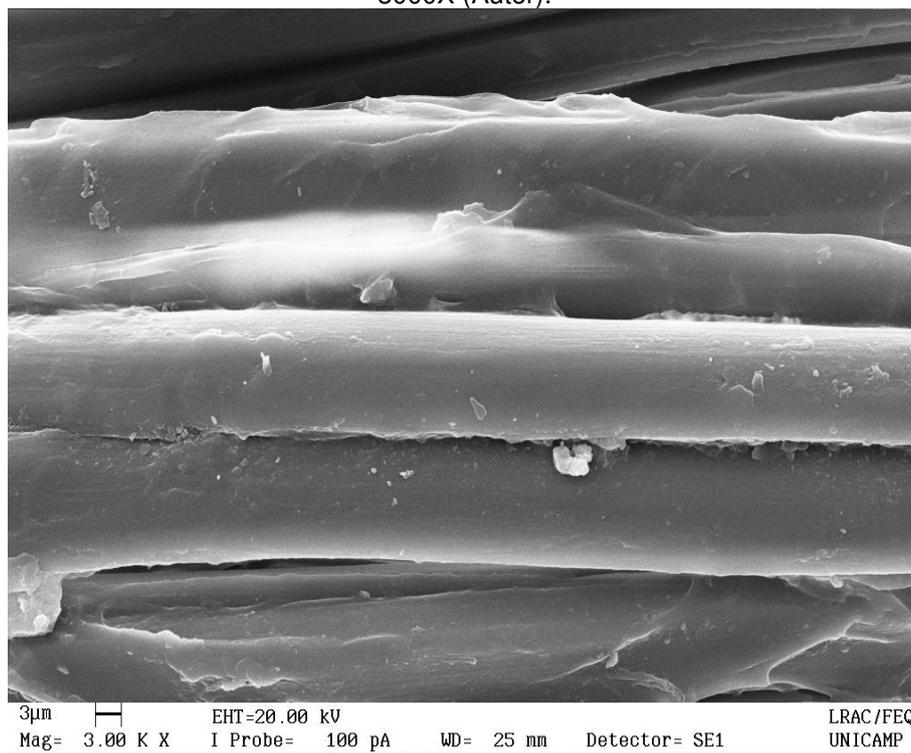


Figura 61 - Micrografia da palha de seda degomada com sabão de Marselha com aumento de 10000X (Autor).

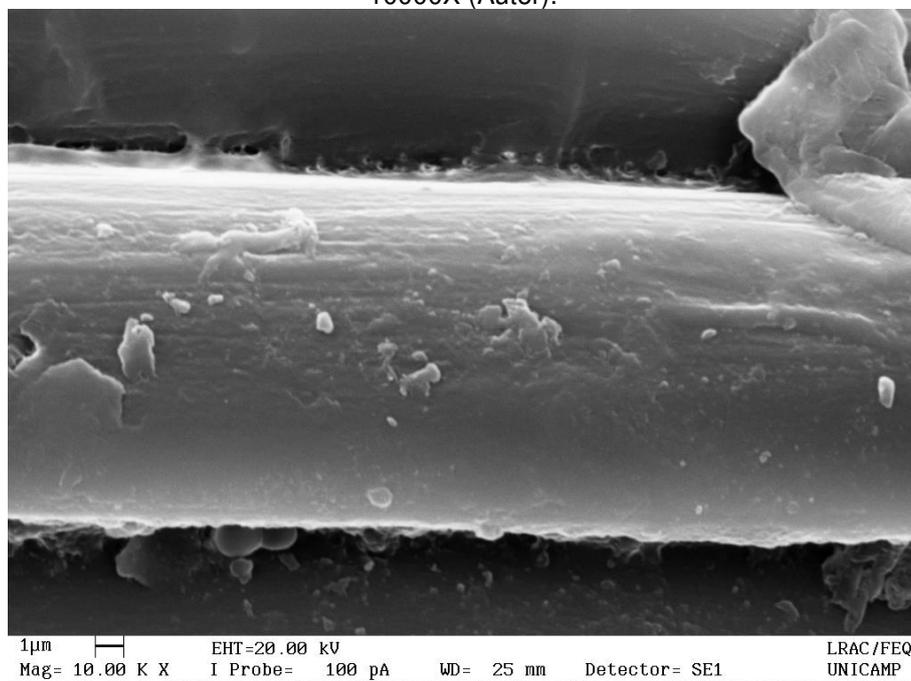


Figura 62 - Micrografia da palha de seda após tratamento corona com aumento de 3000X (Autor).

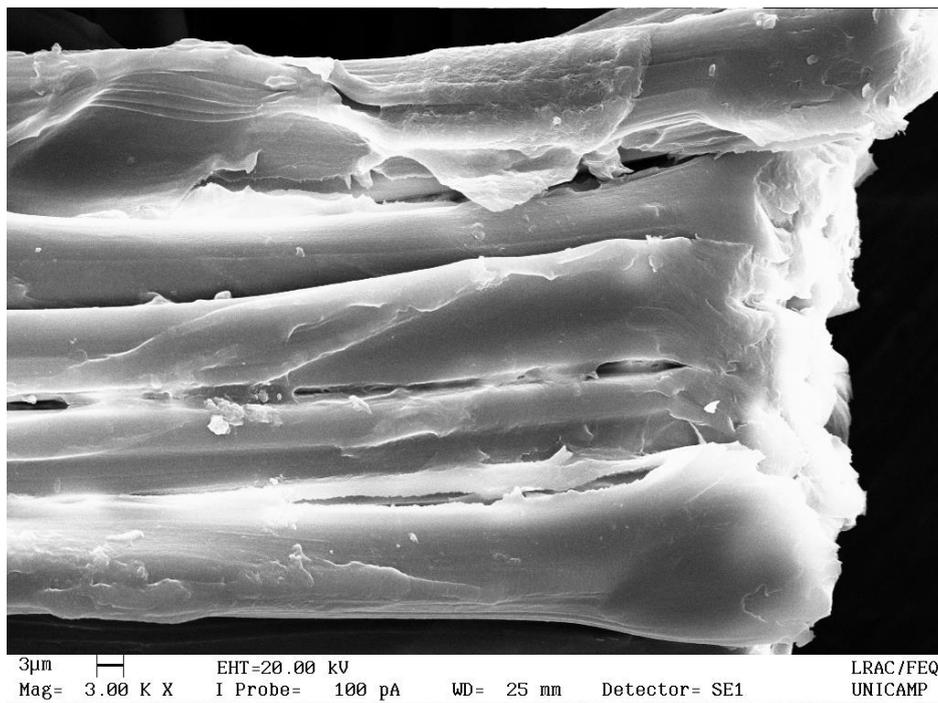
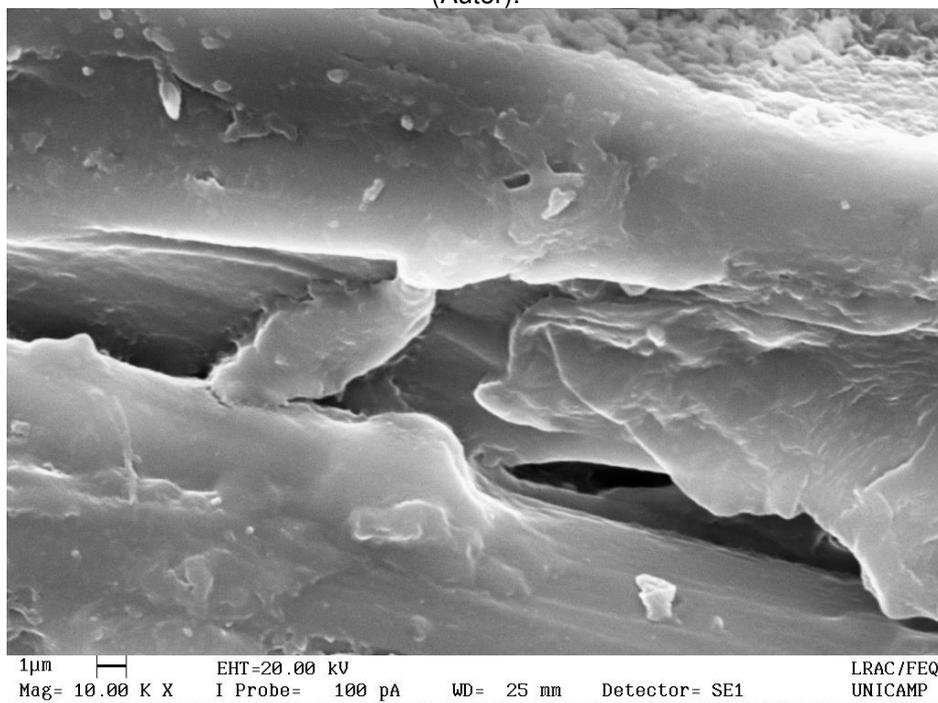


Figura 63 - Micrografia da palha de seda após tratamento corona com aumento de 10000X (Autor).



Analisando as Fig. 58 e 59 é possível ver a sericina recobrendo a fibroína, o que está em concordância com a Fig. 15 (item 2.6.1.4, página 30) apresentadas por Sahoo (SAHOO, 2010). Especialmente na Fig. 59, cuja

ampliação da imagem é de 10.000 vezes, foi possível avaliar as dimensões da sericina e da fibroína, as quais resultaram em 1 μm de espessura e 10 μm de diâmetro, respectivamente. Também pela Fig. 58 observou-se o bom recobrimento de sericina.

As Fig. 60 e 61 referem-se às micrografias da palha de seda degomadas com sabão de Marselha e as Fig. 62 e 63 para o caso do tratamento com corona. Comparando-se as Fig. 60 e 61 em relação às Fig. 62 e 63, foi observado que as superfícies estão mais rugosas, principalmente nas amostras tratadas com corona, mostrando, assim, que a sericina foi atacada e parcialmente removida. Também no caso do tratamento corona, como discutido anteriormente (item 4.1 – Tratamento corona), observou-se, “manualmente pelo toque”, maior aspereza na superfície do tecido tratado por corona do que nas amostras dos tecidos degomadas por sabão de Marselha.

Analisando-se as micrografias com os resultados de perda de massa, discutido no item 4.4, observou-se que elas são concordantes, ou seja, a degomagem por sabão de Marselha mostrou uma diminuição de 27% de massa e, para o caso do tratamento corona, a perda de massa é muito pequena. Porém, a “rugosidade” da superfície é muito maior, como observado pelo toque manual das amostras de palha de seda tratadas em comparação com as não tratadas. Ainda, com relação ao tratamento corona, o aumento da “rugosidade” deve estar relacionado com o aumento da hidrofiliidade da palha de seda quando comparado aos resultados obtidos por degomagem.

Estas micrografias, as quais indicam modificações e remoção parcial da sericina, ajudam também a entender outros resultados, sendo eles: (I) como a sericina é conhecida por não ser absorvedora de água, uma vez que é modificada e/ou removida, deixa exposta a fibroína, e esta quando quimicamente tratada pelo sabão de Marselha ou pelos elementos ativos da descarga corona adquire propriedades hidrofílicas, como comprovado nos ensaios de hidrofiliidade (por exemplo: ângulo de contato, absorção de água medida pela balança hidrostática e capilaridade) e (II) diminuição da resistência à tração com a diminuição de massa do material, com conseqüente aumento na % de alongamento (item 4.5).

4.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO – FTIR – ATR

A seguir são apresentados os resultados obtidos pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho por ATR (FTIR/ATR).

Na Fig. 64 têm-se os espectros obtidos por FTIR/ATR nas amostras de tecido de palha de seda sem tratamento, nas amostras de tecido degomadas com sabão de Marselha e nas amostras tratadas com descarga corona.

Observa-se nesta figura a presença de Amida I e II, com os picos característicos em 1626 cm^{-1} e 1519 cm^{-1} , respectivamente.

- Amostra de palha de seda crua (Fig. 64 – amostra 1):
 - Amida I → 1626 cm^{-1} ;
 - Amida II → 1518 cm^{-1} .
- Amostra de palha de seda tratada com sabão de Marselha (Fig. 64 – amostra 2):
 - Amida I → 1625 cm^{-1} ;
 - Amida II → 1519 cm^{-1} .
- Amostra de palha de seda tratada com descarga corona (Fig. 64 – amostra 3):
 - Amida I → 1626 cm^{-1} ;
 - Amida II → 1521 cm^{-1} .

A presença dessas Amidias são características da fibroína da seda na forma denominada folha-b antiparalela, que é estável e insolúvel (MOTTA et al, 2002). Isso evidencia que as amostras tratadas por descarga corona ou degomadas com sabão de Marselha não sofrem mudanças básicas do seu componente principal, que é a fibroína.

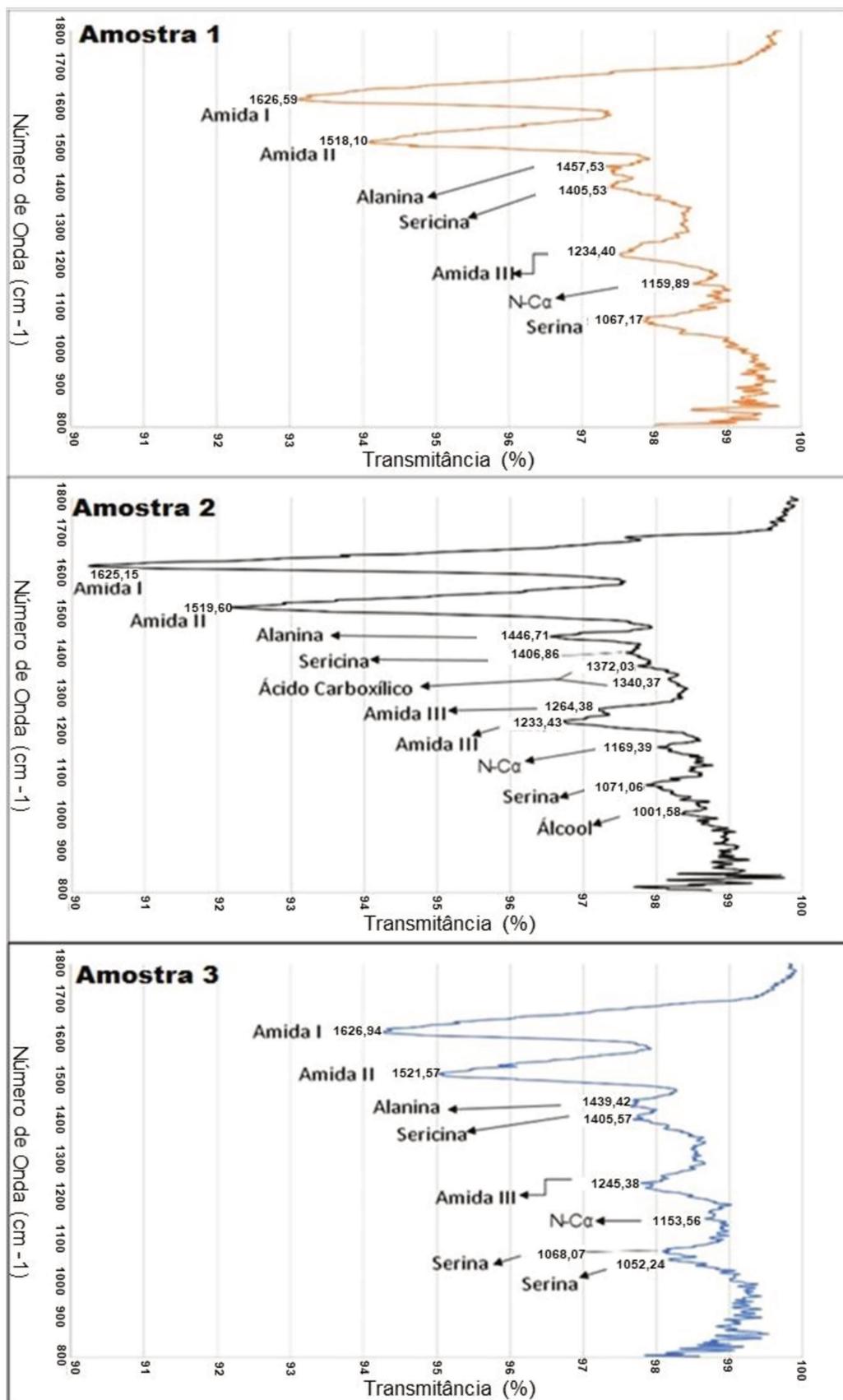
Outra conformação proteica importante é a Amida III que apresenta pico em 1234 cm^{-1} (RUSA et al, 2005). Observou-se na Fig. 64 – amostra 1, que para palha de seda sem tratamento o pico ocorre em 1234 cm^{-1} , para amostra degomada com sabão de Marselha (Fig. 64 – amostra 2) o pico está em 1233 cm^{-1} e na amostra tratada com corona (Fig. 64 – amostra 3) o pico está em 1245

cm^{-1} , ou seja, praticamente o pico ocorre na mesma posição do espectro de infravermelho. De acordo com Motta (MOTTA et al, 2002) esse pico corresponde à forma de bobina aleatória, que é uma forma solúvel da fibroína, pois apresenta domínios amorfos.

Dado interessante refere-se ao pico que aparece em 1264 cm^{-1} , o qual é identificado por Amida III na forma folha-b antiparalela (RUSA et al, 2005) e está evidente no espectro da Fig. 64 – amostra 2 só para amostras degomadas com sabão de Marselha.

Também é observado na Fig. 64 – amostra 2, referente à amostra degomada com sabão de Marselha, dois discretos picos de ácidos carboxílicos em 1372 e 1340 cm^{-1} , os quais são grupos polares e que colaboram com a hidrofiliidade. A presença do grupo-OH também foi identificado por FTIR/ATR no trabalho de Carneiro (CARNEIRO, 2010) que, após tratar com descarga corona amostras do polímero PP, este se tornou hidrofílico.

Fig. 64 – Espectros obtidos por FTIR – ATR. Amostra 1: Palha de seda crua. Amostra 2: Palha de seda degomada com Sabão de Marselha. Amostra 3: Palha de seda tratada com descarga corona (Autor).



Outro pico importante (PAVIA ET AL, 1987) encontrado nos espectros analisados são dos alcoóis, os quais são evidentes em 1000 cm^{-1} na Fig. 64 – amostra 2, referente às amostras degomadas com sabão de Marselha. Tais grupos possuem características polares e conseqüentemente colaboram para hidrofiliidade da palha de seda degomada.

Nas amostras degomadas e nas tratadas com corona observam-se nos espectros a formação de Serina – picos em 1068 e 1052 cm^{-1} . A Serina é um α -aminoácido usado na biossíntese de proteínas. Como todo aminoácido é composto por um grupo amino ($-\text{NH}_3^+$), um grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) e uma cadeia lateral, que na Serina é um grupamento metil hidroxilado (CH_2OH). Assim, a presença da Serina, por ser polar, propicia o caráter hidrofílico da palha de seda (VERLAG, 2009).

Para amostra tratada com sabão de Marselha notou-se na Fig. 64 – amostra 2, o aumento da quantidade de Alanina (1447 cm^{-1}), que é um aminoácido hidrofóbico, no entanto, devido à presença de ácidos carboxílicos e alcoóis, resulta o caráter hidrofílico da palha de seda, pois os resultados anteriores (ângulo de contato, hidrofiliidade, etc.) mostram claramente que a palha de seda após degomada tem melhor hidrofiliidade em comparação com as amostras não tratadas. Observa-se, também, que na amostra tratada com descarga corona o pico da Alanina sofre diminuição e paralelamente observa-se a formação de Serina (polar) (Fig. 64 – amostra 3), ocorrendo, conseqüentemente, o aumento do caráter hidrofílico da palha de seda, como mostrado pelos resultados de ângulo de contato e outros.

Aparentemente na Fig. 64 – amostra 2 observa-se uma diminuição na intensidade do pico de Sericina (1407 cm^{-1}) para a amostra de palha de seda degomada com sabão de Marselha em relação à amostra sem tratamento. Isto é verificado no teste de perda de massa, no qual mediu-se uma perda de massa média de 27% após degomagem. Por outro lado, no caso do tratamento corona, observa-se na Fig. 64 – amostra 3 que a intensidade do pico para sericina (1405 cm^{-1}) é compatível com a amostra sem tratamento (1405 cm^{-1}), indicando que o tratamento corona não remove sericina. Este resultado é corroborado com os encontrados para perda de massa, ou seja, após tratamento corona observou-se uma pequena perda de massa, inferior a 0,4%.

De acordo com os resultados de FTIR/ATR apresentados pode-se concluir que: (I) tanto a degomagem por sabão de Marselha quanto o tratamento corona não alteram as características do material, ou seja, continua sendo palha de seda, pois apresentam os picos característicos da fibroína e sericina; (II) a presença discreta de grupos-OH, especialmente para as amostras degomadas, indicam o aumento do caráter hidrofílico da palha de seda; e (III) o tratamento corona diminui a quantidade de Alanina (hidrofóbico) e praticamente não remove sericina.

Levando-se em consideração os resultados anteriores (hidrofilidade, MEV, perda de massa, solidez à lavagem) conclui-se que tanto a degomagem com sabão de Marselha quanto o tratamento corona provocam alterações físico-químicas fazendo com que o material se torne hidrofílico e adequado para os processos têxteis industriais e, de acordo com os resultados, observa-se vantagem no tratamento com descarga corona. O sabão de Marselha, devido as suas características, reage com a palha de seda e tende a remover a sericina da superfície da fibroína e, por atacar a fibroína, promove a hidrofilidade. Já a descarga corona, de acordo com os resultados, não remove a sericina, mas os íons, moléculas e outros elementos que são produzidos na descarga, interagem com a sericina e fibroína e promovem a hidrofilidade da palha de seda.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, em relação às propriedades físico-químicas (hidrofilidade, perda de massa, resistência à tração, % de alongamento, análise de cor, solidez à lavagem, MEV e FTIR/ATR) de amostras de tecido de palha de seda submetidas à degomagem com sabão de Marselha e amostras tratadas com corona, quando em comparação à amostras de tecido não tratadas, pode-se concluir que:

- Ambos os tratamentos (degomagem e tratamento corona) promoveram excelente absorção de água no tecido;
- O tratamento corona resulta em baixa perda de massa quando comparado à degomagem, ou seja, a perda de massa é em média 0,11% para tratamento corona e de 26,9% para degomagem;
- O valor de resistência à tração diminuiu, em média, cerca de 25% para amostras degomadas e 17% para amostras tratadas com corona;
- Os valores para % de alongamento tendem a aumentar cerca de 14% tanto para degomagem quanto para tratamento por corona;
- As amostras tingidas após degomagem ou tratamento corona apresentam cores mais escuras que as amostras não tratadas;
- Em relação à solidez à lavagem, as amostras tingidas após degomagem ou tratamento com corona não sofrem alteração de cor;
- As micrografias (MEV) das amostras degomadas ou tratadas com descarga corona mostram a integridade das fibras, ou seja, a presença de sericina e fibroína;
- Os espectros (FTIR/ATR) indicam que as amostras não sofrem mudanças na sua composição principal, sendo a fibroína e a sericina. Também se observa o aparecimento de grupos polares (ácidos carboxílicos, alcoóis e amidas na forma de bobina aleatória) que promovem hidrofilidade.

Como conclusão final dos resultados obtidos pode-se afirmar que o tratamento corona tem compatibilidade com o de degomagem, no que se refere à preparação e tingimento de tecido de palha de seda. Porém, comparando-se o tempo de tratamento corona ao de degomagem, observa-se que o tratamento corona é de cerca de 120 s, tempo este muito pequeno em relação ao tempo de 1 hora necessário à degomagem. Ainda, levando-se em conta o tratamento por degomagem com sabão de Marselha, o qual é largamente utilizado pela indústria têxtil, pode-se dizer que o tratamento corona é muito eficiente e pode ser uma alternativa em substituir a degomagem com sabão de Marselha, pois se mostrou, através dos resultados, que valores da intensidade de cor, perda de massa, solidez à lavagem, resistência à tração e % alongamento, são iguais ou melhores do que aqueles obtidos com degomagem. Cabe ressaltar que, além das propriedades, anteriormente citadas, que são de fundamental importância para a indústria têxtil, vale destacar que o tratamento corona gera desprezível quantidade de efluente em comparação com o tratamento por degomagem.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Piloto para aplicação de tratamento corona em tecido de palha de seda;
- Estudo da viabilidade técnico-econômica do processo de tratamento corona;
- Estudo da profundidade dos tingimentos feitos em amostras de tecido de palha de seda degomados com SM e tratados com corona;
- Estudo da rugosidade da superfície da palha de seda tratada com descarga corona.

6 BIBLIOGRAFIA

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D.; **A Química do Processo Têxtil**. Revista Química Nova. V.19 – n.3 – p. 320 – 329, 1996.

ALVES, O.L.; **Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier: Feliz Combinação de Velhos Conhecimentos de Óptica, Matemática e Informática. Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES)**. Instituto de Química. UNICAMP. Disponível em: <<http://lqes.iqm.unicamp.br>>. Acesso em: 26 nov. 2009.

AGUIAR NETO, P. P.; **Fibras Têxteis**. v. 1 (341 p.) e v. 2 (293 p.). Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT, 1996.

ARAÚJO, M.; CASTRO, E. M. M.; **Manual de Engenharia Têxtil**. 2 ed. Coimbra: Fundação Calouste Gulbenkian, V.2, 1997.

ASPLAND, J.R.; **What Are Dyes? What Is Dyeing?** Textile Chemist and Colorist. V.12, n.1, p.40 – 42, 1980.

ASPLAND, J.R.; **The Application of Anions to Nonionic Fibers: Cellulose Fibers and Their Sorption of Anions**. Textile Chemist and Colorist, v.23, n.10, p.14 – 20, 1991.

ASPLAND, J.R.; **Practical Application of Reactive Dyes**. Textile Chemist and Colorist. V.24. n.6 p.35-40, June,1992.

ATTUX, R.; **Propriedades Mecânicas**. Universidade Estadual de Campinas – Notas de aulas, DCA/FEEC, 2017.

AURENTY, V.; Lanet, A.; Tessadro, A., **Rev.Sci.Instrum**. 68, 1997.

AVEIRO, A. V. D.; **Dossiê Técnico de Sericicultura** - Instituto de Tecnologia do Paraná, 2011.

BELTRAME, L. T. C.; **Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção da Cor de Efluentes Têxteis**. UFRGN – Departamento de Engenharia Química. Tese de Doutorado, 2006.

BENETTI, C.; **Estudo da Reparação Óssea por Espectroscopia ATR-FTIR Após Remoção de Fragmento da Região Mandibular com Laser de Er,Cr:YSGG ou Broca Multilaminada.** IPEN - INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES – Tese de Doutorado – São Paulo, 2014.

BERGAMASCO, D. A.; **Caracterização de Propriedades Físicas em Tecido de Seda após Tratamento pelos Métodos de Degomagem e por Descarga Corona.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

BILLMEYER, F. W.; SALTZMAN, M.; **Principles of Color Technology.** New York: John Wiley & Sons, 1981.

BRIGGS, D.; RANCE, D.G.; KENDAL, C. R.; BLYTHE A.R.; **Surface Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) by Electrical Discharged Treatment.** Polymer. V.21, issue 8, p. 895-900, August 1980.

CARNEIRO, M. S. S.; **Introdução à Química Orgânica.** Faculdade do Porto, 2010.

CHAN, C. M.; **Polymer Surface Modification and Characterization.** Munich:Hanser. Gardner Publications INC., p.285, 1984.

CHAN, C. L.; BAI, H. N.; **Experimental Study on the Performance of Single Discharge Wira-Plate Eletrostatic Pracipitador With Backcorona.** Journal of Aerosol Science, V.30, N.3, p. 325-340, 1999.

COMYN, J.; **Adhesion Science.** Cambridge: The Royal Society of Chemistry, p. 149, 1997.

CUNHA, R. M.; **Análises Técnica e Energética da Secagem Combinada no Processamento de Casulo do Bicho-da-seda de Bombyx mori.** Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Agronomia pela Faculdade de Ciências Agronômicas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Botucatu (SP), 2007.

DEDAVID, A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; **Microscopia Eletrônica de Varredura.** São Paulo. Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.

FARLEY, J. M., MEKA, P.; **Heat Sealing of Semicrystalline Polymer Films. 11 Effect of the Corona Discharge Treatment of LLDPE.** Journal Applied Polymer Science, V.51, p. 121-131, 1994.

FOWKES, F. W.; **Contact Angle, Wettability and Adhesion.** Washington: Ed. F. W. Fowkes, ACS Symposium Series, v. 43, p. 99, 1964.

FONSECA, A. S.; FONSECA, T. C.; **Cultura da Amoreira e Criação do Bicho-da-seda: Sericicultura.** 2.ed. São Paulo: Nobel, 1988. 246p.

FRANÇA, J.; **Corantes Industriais – Palestra Clientes.** Laboratório de P. & D. Corantes. Clariant, 2006.

FREDDI, G.; MOSSOTTI, R.; INNOCENTI, R.; **Degumming of Silk Fabric with Several Proteases.** Journal of Biotechnology, v. 106, p. 101 – 112, 2003.

GIACOMINI, F.; **Tratamentos Prévios em Artigos de Seda.** UEM – Departamento de Engenharia Têxtil, 2013.

GIBSON, P. J.; **Os Corantes Reativos: Histórico e Princípios Básicos.** Química Têxtil, n.14, p.16 – 24, Abril de 1986.

GIORDANO, J. B.; **Tratamento Corona sobre Superfícies Têxteis -** Faculdade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química – Tese de Doutorado, 2007.

GIVENS, D. I., De BOEVER, J. L., DEAVILLE, E. R.; **The Principles, Practice and Future Applications of Near Infrared Spectroscopy for Predicting the Nutritive Value of Foods for Animals and Humans.** Nutrition Research Reviews 10, 83-114. (1997).

GNERRE, M. L. A.; **Rota da Seda: Trânsitos Culturais e Sagrados nos Caminhos da China.** Religare, ISSN: 19826605, V.12, N.2, p.244-259, Dezembro de 2015.

GOLDSTEIN, D. J.; **Resolution in Light Microscopy Studied by Computer Simulation.** Journal of Microscopy, Volume 166, Issue 2, p. 185–197, May 1992.

GREGORY, P.; **Dyes and Dy Intermediates**. In: KIRK, R.E.; OTHMER, D.F. **KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology**. 4. Ed. New York: John Willey and Sons. V.8, p. 542 – 602, 1992.

GRIFFITHS, P.R.; HASETH, J.A.; **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. Chemical Analysis, V.83 - Wiley-Interscience Publication, 1986.

GRIFFITHS, P. R. & HASETH, J. A.; **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 529 Wiley-Interscience Publication, 2007.

GUARANTINI, C.I.; ZANONI, V. B.; **Corantes Têxteis**. Química Nova V.23, N.1, p.71 – 78, 2000.

HOLANDA P. R. H.; MATA S. F.; LIMA A. G. B.; **Propriedades Físicas e Secagem de Casulos do Bicho-da-seda em Leito Fixo: Uma Investigação Teórica e Experimental**. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, V. 6, p 104 – 114, 2004.

HAZLETT, R. D.; **Fractal Applications: Wettability and Contact Angle**. Journal of Colloid and Interface Science, V. 137, p.527 -533, 1990.

JASPER, F.; **O Casulo Feliz, de Maringá, usa casulos rejeitados pela indústria como matéria-prima**. Gazeta de Maringá, edição de 01 de Setembro de 2013.

KAZARIAN, S. G. & CHAN, K. L. A.; **ATR-FTIR Spectroscopic Imaging: Recent Advances and Applications to Biological Systems**. *Analyst* 138, 1940–51 - 2013.

KESSLER, L., FISHER, W.K.; **Study of Electrostatic Behavior of Carpets Containing Conductive Yarns**. Journal of Electrostatics, v. 39, n.4, p. 253-275, 1997.

KESTEMNBACH, H.; BOTA FILHO, W. J.; **Microscopia Eletrônica de Transição e Varredura**. São Paulo. Associação Brasileira de Metais. 1994.

KOGOMA, M., OKASAKI, S., TANAKA, K.; **Ozone, Ammonia and Nox Destruction in Carona Discharge Tubes Coated with Ozone Catalyst**. Thin Solid Films, V. 386, N.2, p.200-203, 2001.

KNOLL, M.; **Aufladepototientiel une Sekundaremission Elektronbestrahlter Körper.** Zeitschrift fur technische Physik 16, 467-475, 1935.

KUNDU S. C.; DASH B. C.; DASH R.; KAPLAN D. L.; **Natural Protective Glue Protein, Sericin Bioengineered by Silkworms: Potential for Biomedical and Biotechnological Applications.** Progress in Polymer Science, v. 33, p. 998 – 1012, 2008.

KUEHNI, R. G.; **Computer Colorant Formulation** – Lexington Books – D. C. Heath and Company – 1975.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S.G.; DURÁN, N.; **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis.** Química Nova, V.25, N.1, p. 78 – 82, 2002.

LEWIS, D.; **Coloração 2000.** Química Têxtil, N.58, p.59 – 61, 2000.

LI M.; LU S.; WU Z.; TAN K.; MINOURA N.; KUGA S.; **Structure and Properties of Silk Fibroin–Poly(Vinyl Alcohol) Gel.** International Journal of Biological Macromolecules, V. 30, p. 89 - 94, 2002.

LIMA, A.G.B.; HOLANDA, P.R.H.; MATA, S.F.; **Secagem de Casulos do Bicho-da-seda em Fluxos Cruzados: Modelagem, Simulação e Experimentação.** Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, V.8, n.1, p.43-52, 2006.

LIPPERT, G.; MROTZECK, U.; QUECK, B.; **New Dyestuff Concept for Trichromatic Dyeings by the Exhaust Process.** Melliand Textiberichte – International Textile Reports, V.77, N.11, p.E168 – E170, 1996.

LOUZI, V. C. A.; **Estudo do Efeito do Tratamento Corona Aplicado a Monofilamentos de Polímeros Sintéticos.** Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Dissertação de Mestrado, 2015.

LUTTRINGER, J. P.; **A New Generation of Reactive Dyes for Cotton.** Textile Chemist and Colorist, V.25, N.5, p. 25 – 29, May, 1993.

MATSUNAGA, M., WHITNEY, P. J.; **Surface Change Brought About by Corona Discharge Treatment of Polyethylene Film and Effect on**

Subsequent Microbial Colonisation, Polymer Degradation and Stability, v.70, p. 325-332, 2000.

MARTINELLI, U. A.; BREHMER, M. C.; **Corantes e Resinas em Ação Combinada**. Textila – Têxteis Internacionais, V.13, p.54 - 60, 1994.

MCDONALD, R.; **Color Physics for Industry** – Second Edition – Edited by Roderick McDonald – 1997.

MAYER, S.; MARIC, M.; **Preparation of Silk Protein Sericin as Mitogenic Factor for Better Mammalian Cell Culture**. Dept. of Applied Chemistry & Biotechnology, University of Fukui, Japan, 2008.

MAUERSBERGER H. R. M.; **TEXTILE FIBERS Their Physical, Microscopic and Chemical Properties**. 6° edição, Londres, Chapman & Hall, 1954.

MEAKIN, P.; **Fractals, Scaling and Growth Far From Equilibrium**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

MIYAGUSHI, Y.; HU J.; **Physicochemical Properties of Silk Fibroin after Solubilization using Calcium Chloride with or without Ethanol**. Food Science and Technology Research, v. 11, p. 37 - 42, 2005.

MOTTA, A; FAMBRI, L; MIGLIARESI, C.; **Macromol. Chem. Phys.** p.1658, 2002.

MORI H.; TSUKADA M.; **New Silk Protein: Modification of Silk Protein by Gene Engineering for Production of Biomaterials**. Reviews in Molecular Biotechnology, v. 74, p. 95 - 103, 2000.

NAGATANI, T.; SAITO, S.; SATO, M.; YAMADA, M.; **Development of Ultra High Resolution Scanning Electron Microscope by Means of a Field Emission Source and In-lens System**. Scanning Microscopy, 11, p. 901-909, 1987.

OWENS, D.K.; **Mechanism of Corona and Ultraviolet Light-Induced Self Adhesion of Poly (Ethylene Terephthalate) Film**. Journal of Applied Polymer Science. V 19, p. 3315 - 3326, 1975.

PADAMWAR M. N.; PAWAR A. P.; DAITHANKAR A. V.; MAHADIK K. R.; **Silk Sericin as a Moisturizer: An in Vivo Study**. Journal of Cosmetic Dermatology, v. 4, p. 250 - 257, 2005.

PARK K. J.; JIN H. H.; HYUN C. K.; **Antigenotoxicity of Peptides Produced from Silk Fibroin**. Process Biochemistry, V. 38, p. 411 - 418, 2002.

PASCUAL, M.; BALART, R.; L. SA'NCHEZ; FENOLLAR, O.; CALVO, O.; **Study of the Aging Process of Corona Discharge Plasma Effects on Low Density Polyethylene Film Surface**. J Mater Sci. V.43, p. 4901-4909, 2008.

PAVIA, D.L.; LAMPAMAM, G.M.; KRIZ, G.S.; **Introduction to Spectroscopy**. Thomson Learning. Third edition. P – 45, 1987.

PEDROSA, I.; **Da Cor a Cor Inexistente**. Brasília, D.F.: Universidade de Brasília, 1989.

PERKINS, W.; **The Principles of Textile Dyeing**. American Textile International. V.24, N.6, p. 86 – 89, June, 1995.

PESCIO, F.; ZUNINI, H.; BASSO, C. P.; DIVO DE SESAR, M.; FRANK, R. G.; PELICANO, A. E.; VIEITES, C. M.; **Sericicultura: Manual para La Producción**. Buenos Aires, Instituto Nacional de Tecnologia Industrial (INTI) e Universidad de Buenos Aires - Facultad de Agronomía (UBA). p 183, 2013.

PEZZOLO, D. B.; **Tecidos: Histórias, Tramas, Tipos e Uso**. São Paulo: Senac, 2007.

RUSA, C.C.; BRIDGES, C.; HA, S. W.; **Macromolecules 38**, p.5640, 2005

SAHOO, S.; TOH, S.L.; GOH, J.C.H.; **A bFGF-Releasing Silk/PLGA-Based Biohybrid Scaffold for Ligament/Tendon Tissue Engineering Using Mesenchymal Progenitor Cells**. Elsevier Journal, 2010.

SALEM, V.; **Técnicas Inovadoras no Tingimento por Esgotamento de Fibras Celulósicas com Corantes Reativos de FCP**. Química Têxtil, N.24, p.10 – 22, Abril, 1989.

SALEM, V.; **Tingimento Têxtil: Fibras, Conceitos e Tecnologias**. São Paulo - Golden Tecnologia, Editora Blucher, 2010.

SANTOS, M.F.P.; **Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola.** Dissertação de Mestrado. Engenharia Biológica. Universidade Técnica de Lisboa (2007).

SANTOS, B. L.; **Reuso da Água no Tingimento Reativo de Tecido Plano de Algodão.** Trabalho de Conclusão de Curso: Tecnologia em Produção Têxtil, Faculdade de Tecnologia de Americana, 2017.

SCARAMUCCI, J. E.; **Estudo de Caso do Setor de Tecelagem de uma Indústria de Fiação de Seda, Abordando Pontos da Ergonomia** – Tese de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

SCHUL TZ, J.; NARDIN, M.; **Theories and Mechanisms of Adhesion**, Mareei Dekker Inc., N.Y., Cap.2: Handbook of Adhesive Technology, p.19, 1994.

SELLIN, N., CAMPOS, J.; **Surface Composition Analysis of PP films Treated by Corona Discharge.** Material Research, v. 6, p. 163-166, 2003.

SELLIN, N.; **Análise de Superfícies de Polímeros pós Tratamento Corona** – Faculdade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química – Tese de Doutorado, 2002.

SILVA, G.B.; **Colorimetria – Propagação de Erros e Cálculo da Incerteza da Medição nos Resultados Espectrofotométricos** – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado, 2004.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. & KIEMLE, D.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds. Infrared Spectrometry.** Wiley, 2005.

SINÉZIO, J.C.C.; **Novo Triodo Corona e sua Aplicação no Estudo das Propriedades Elétricas do Polímero PVDF;** Tese de Doutorado, IFQSC/SC/USP - São Carlos; 1990.

SIVAKUMAR, P., PALANISAMY, N.; **Mechanistic Study of Dye Adsorption on to a Novel Non-Conventional Low-Cost Adsorbent.** Pelagia Research Library, Department of Chemistry, Kongu Engineering College, Erode, Tamil Nadu, India, 2010.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A.; **Principles of Instrumental Analysis.** 1– 849 - Brooks Cole, 1997.

SMITH, R.E.; **Reactive Dyes.** In: KIRK, R.E.; OTHMER, D.F. **KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Tecnology.** 4. Ed. New York: John Willey and Sons. V.8, p. 809 – 838, 1992.

STUART, B. H.; **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications.** Wiley, 2005.

SUN, D.; **Infrared Spectroscopy: For Food Quality Analysis and Control.** Academic Press, 2009.

TURBIANI, F. R. B.; **Desenvolvimento e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Sericina e PVA Reticulados com Dimetiluréia.** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, 2011.

TROTMAN, E.R.; **Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers.** 5 ed. London. Charles Griffittin&Company Ltda, 1975.

UDDIN, K., HOSSAIN, S.; **A Comparative Study on Silk Dyeing with Acid Dye and Reactive Dye.** International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS V.10 N. 6, 2010.

YAN, K., van HEESCH, E. J. EM., PEMEN, A. J. M., HUIJBRECHTS, P.A.H. U.; **Elements of Pulsed Corona Induced Non-thermal Plasmas for Pollution Control and Sustainable Developments.** Journal of Electrostatics, v. 51-55, p. 218 - 224, 1999.

VAITHANOMSAT, P.; KITPREECHAVANICH V.; **Sericin Separation from Silk Degumming Wastewater**. Separation and Purification Technology, v. 59, p. 129 - 133, 2008.

VERLAG, T.; **Thieme Chemistry**. Ed. RÖMPP Online - Version 3.5. Stuttgart. 2009.

VIANA, T.C.; **Corantes Naturais na Indústria Têxtil: Como Combinar Experiências do Passado com as Demandas do Futuro?** Escola de Design da Universidade Federal de Minas Gerais, Dissertação de Mestrado, 2012.

ZANETTI R.; REIS M. A.; **Sericicultura**, 1ª Edição, Lavras, Editora UFLA, 2003.

ZHANG Y. Q.; TAO M. L.; SHEN W. D.; MAO J. P.; CHEN Y. H.; **Synthesis of Silk Sericin Peptides–L-asparaginase Conjugates and Their Characterization**. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 81, p. 136 - 145, 2006.

ZISMAN, W. A.; **Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution**. Washington, Cap.1: Contact Angle, Wettability, and Adhesion, Advance in Chemistry Series, 1964.

ZOLLINGER, H. R.; **Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments**. 2ed. New York, Inc, 1991.

ZOLLINGER, H. R.; **Princípios Básicos da Colorimetria**. Química Têxtil, N. 12, p. 36-71, 1996.

ZWINKELS, J. C.; **Errors in Colorimetry Caused by the Measuring Instrument** – Color Measuring – February, 1988.

ZWORYKIN, V.A.; HILLIER. J.; SNYDER, R. L.; **A Scanning Electron Microscope**. ASTM Bull. 117, p. 15-23, 1942.

SITES PESQUISADOS

<http://www.sohistoria.com.br/ef2/china/p5.php> – acesso em 25/05/2017.

<http://www.valedaseda.org.br/?page=historico> – acesso em 25/05/2017.

Revista Macau - <http://www.revistamacau.com/2009/09/16/seda-e-a-historia-de-um-segredo> – acesso em 26/06/2017.

Blog Floresta Urbana: <http://aegfloresta.blogspot.com.br/2012/04/vamos-criar-bichos-da-seda.html> - acesso em 28/05/2017.

<http://www.chimicamo.org/stechiometria/bachi-da-seta-alimentati-con-grafene.html> - acesso em 28/05/2017.

<http://www.pt.dreamstime.com/foto-de-stock-ovos-do-bicho-da-seda-image52084201> - acesso em 29/05/2017.

<http://luharada.blogspot.com.br/2007/04/voc-sabia.html> - acesso em 29/05/2017.

<http://www.fao.org/docrep/x2099e/x2099e14.htm> - acesso em 01/07/2016.

<http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/fisica/luz-visao.htm> - acesso em 05/06/2017.

<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/vision/cie.html> - acesso em 07/06/2017.

www.emsdiasum.com/microscopy/technical/datasheet/sputter_coating.aspx - acesso em 07/06/2017

http://www.mathis.com.br/pt/produtos/industria_textil/4-esgotamento - acesso em 13/06/2017.

<http://www.feq.unicamp.br/index.php/administracao-principal/instr01> - acesso em 15/06/2017.

<http://www.thermonicolet.com> - THERMO NICOLET CORPORATION. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry (2001) - acesso em 20/11/2017.

Hossain, S.; An Overview of Reactive Dye. Textile Learner. 2017 – Disponível em <http://textilelearner.blogspot.com.br/2013/10/reactive-dyestuff-dyeing-method-of.html> - acesso em março de 2018.

https://pt.slideshare.net/hannan_tex62/dyeing-kinetics-diffusion-pore-model-free-volume-model Dyeing Kinetics – Md. Abdul Hannan, 2015 – acesso em março de 2018.