

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS
MATERIAIS

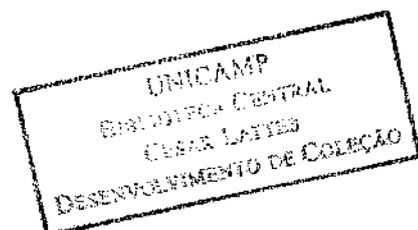
TRATAMENTO CORONA SOBRE SUPERFÍCIES TÊXTEIS

Autor: **João Batista Giordano**

Orientador: **Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos**

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título Doutor em
Engenharia Química.

Campinas, 05 de novembro de 2007



UNIDADE BC
Nº CHAMADA: T/UNICAMP G437t
V. 0 EX. 0
TOMBO BOCL 76663
PROC 16P-129-08
C. 0 X
PREÇO 11,00
DATA 13-06-08
BIB-ID 434247

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

G437t Giordano, João Batista
Tratamento corona sobre superfícies têxteis / João
Batista Giordano.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

1. Corona (Eletricidade). 2. Tingimento - Algodão.
3. Poliésteres. 4. Fibras sintéticas. 5. Tingimento -
Fibras têxteis. 6. Cor na indústria têxtil. I. Campos,
João Sinézio de Carvalho. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Treatment corona on surfaces textiles

Palavras-chave em Inglês: corona, cotton, polyester, dyeing

Área de concentração: Ciência e tecnologia dos materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Doralice de Souza Luro Balan, Silgia Aparecida da Costa, Leila
Peres, Lúcia Helena Innocentini Mei

Data da defesa: 05/11/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

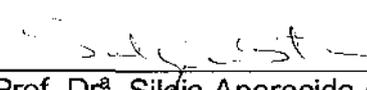
Tese de Doutorado defendida por **João Batista Giordano** e aprovada em 05 de novembro de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



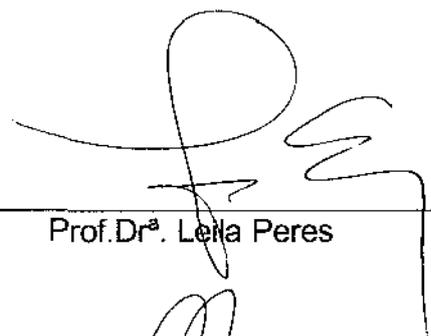
Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos - Orientador ✓



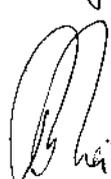
Prof. Drª. Doralice de Souza Luro Balan ✓



Prof. Drª. Sílvia Aparecida da Costa ✓

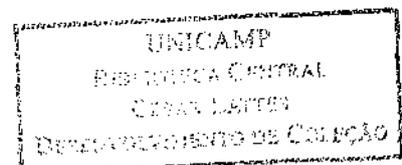


Prof. Drª. Leila Peres ✓



Prof. Drª. Lúcia Helena Innocentini Mei ✓

20080905



Este exemplar corresponde à versão final Tese de Doutorado em Engenharia
Química.



Dr. João Sineiro de Carvalho Campos

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha esposa Edina e meus filhos Gabriela e Heitor, e, em especial meus pais, que sempre me apoiaram no estudo da química.

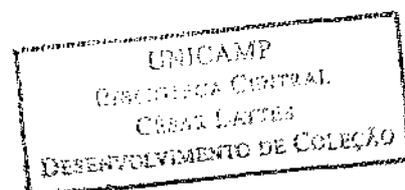
Agradecimentos

- O Departamento Têxtil da Faculdade de Tecnologia de Americana, pela utilização dos laboratórios e pela autorização para participar do programa de doutorado da UNICAMP.
- Ao Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, pela utilização dos laboratórios e equipamentos.
- Ao Dr. João Sinézio de Carvalho Campos, orientador desta tese.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para execução deste trabalho.

Epígrafe

"Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará uma máquina indestrutível, mas não uma personalidade. É necessário que se adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto".

Albert Einstein



TRABALHOS PUBLICADOS

1. 1º Workshop sobre ciência e tecnologia de materiais-UNICAMP-Agosto 1999.

Título do trabalho: **“Síntese e Caracterização de resinas poliméricas”**

2. 5º Congresso da ABPol (Associação Brasileira de Polímeros)- Águas de Lindóia . SP. Novembro 1999.

Título do trabalho: **“Caracterização e síntese de pastas utilizadas na indústria têxtil”**

3. 1º Simpósio Internacional de Engenharia Têxtil (SIENTEX 2000) – Natal RN. Abril 2000.

Título do trabalho: **“Determinação da vida útil de uma pasta de estamperia com pigmento, através de monitoramento da variação viscosidade e pH e influência das radiações de ultravioleta”.**

4. XIX Congresso Brasileiro de Técnicos Têxteis - Fortaleza. CE. Setembro 2000.

Título do trabalho: **“Estudo das propriedades físico-químicas da pasta de estamperia com pigmento”.**

5. XIX Congresso Brasileiro de Técnicos Têxteis. Fortaleza. CE. Setembro 2000.

Título do trabalho: **“Resinas Poliméricas submetidas à radiação e temperatura”.**

6. VII Simpósio Latino-americano de Polímeros. Havana - Cuba. Novembro 2000.

Título do trabalho: **“Influência de Pigmentos no pH e viscosidade de resinas poliméricas”.**

7. 14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. São Pedro. SP. Dezembro 2000.

Título do trabalho: **“Degradação em Resinas Poliméricas Aplicadas na Indústria Têxtil”.**

8. Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials. Recife. PE. Março 2001.

9. II Encontro de Pesquisa da Faculdade de Engenharia Química. UNICAMP. Campinas. SP. Outubro 2001

Título do trabalho: **“Análise dos efeitos de radiação UV e temperatura em resinas Poliméricas”**.

10. Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. Águas de Lindóia. SP. Outubro 2001.

Título do trabalho: **“Analysis of Polymeric Resins Surfaces Treated By temperature and UV Radiation”**.

11. 6^º Congresso Brasileiro de Polímeros. Gramado. RS. Novembro 2001.

Título do trabalho: **“Reologia de Resinas Poliméricas Aplicadas na Indústria Têxtil”**.

12. XX Congresso Brasileiro de Técnicos Têxteis. Blumenau. SC. Agosto de 2002.

Título do Trabalho: **“Cinética de polimerização por emulsão de resina acrílica”**

13. III CITC – 3^º Conferência Internacional Têxtil e de Confecção. Senai CETIQT. Rio de Janeiro. 22 a 24 de julho de 2003.

Título do trabalho: **“Estudo das Propriedades físico-químicas de Pigmentos Empregados na Estamparia Têxtil”**

14. Semana de Tecnologia – FATEC Americana

Data: 06 a 10 de outubro 2003

Título do trabalho: **“Caracterização Físico-Química de Resina Acrílica Aplicada na Indústria Têxtil”**

15. 7^º Congresso Brasileiro de Polímeros – Belo Horizonte – MG

Data: 9 a 13 de novembro de 2003

Título do trabalho: **“Caracterização Físico Química de Pigmentos Aplicados na Indústria Têxtil”**

16. XVII Congresso Latino Americano de Química Têxtil – São Paulo – SP

Data: 4 a 7 de agosto de 2004.

Título do Trabalho: **“Estudo dos Parâmetros Tempo/Temperatura na Termofixação em Tecidos de Poliéster”**.

23. XXII Congresso Nacional de Técnicos Têxteis – Recife – PE

Data: 25 e 29 de julho de 2006

Título do Trabalho: **“Modificação de propriedades de superfície de poliéster por Descarga corona”**.

24. XXII Congresso Nacional de Técnicos Têxteis – Recife – PE

Data: 25 e 29 de julho de 2006

Título do Trabalho: **“Reologia e Degradação de Pastas de Estampar com Corantes Reativos”**.

25. XVIII Congresso Latino-americano de Química Têxtil e VI Congresso Nacional (Argentina) de Tecnologia Têxtil – Buenos Aires – Argentina.

Data: 7 a 10 de novembro de 2006.

Título do trabalho: **“Reologia e Degradação de Pastas de Estampar com Corantes Reativos”**.

Publicações em revista

1. Revista Química Têxtil - ABQCT - Associação Brasileira de Químicos e Colorista Têxteis

nº 66. Março 2002. ISSN - 01028235. P. 55 - 64

Título do artigo: **“Resinas poliméricas submetidas a radiação UV e temperatura”**

2. Revista Química Têxtil - ABQCT - Associação Brasileira de Químicos e Coloristas Têxteis

Nº. 81 - Dezembro 2005 – ISSN: 0102-8235 - Pág.: 64 a 77

Título do trabalho: **“Tratamento de superfície em materiais têxteis: efeitos da descarga corona em tecidos compostos de poliéster”**

3. Revista Química Têxtil - ABQCT - Associação Brasileira de Químicos e Coloristas Têxteis

Nº 84 – Setembro 2006 – ISSN: 0102-8235 - Pag.10 a 32

Título do trabalho: **"Reologia e Degradação de Pastas de Estampar com Corantes Reativos"**.

4. Revista Química Têxtil - ABQCT - Associação Brasileira de Químicos e Coloristas Têxteis

Nº 85 – Dezembro 2006 – ISSN: 0102-8235 - Pag: 44 a 54

Título do Trabalho: **"Estudo dos Parâmetros Tempo e Temperatura na Termofixação em Tecidos de Poliéster"**.

TRATAMENTO CORONA SOBRE SUPERFÍCIES TÊXTEIS

RESUMO:

Dentre as técnicas de modificação de superfícies aplicadas na indústria para melhorar adesão, o tratamento por descarga corona é amplamente utilizado. Durante o tratamento por descarga corona, espécies ativas são geradas, as quais podem reagir com a superfície do polímero ocasionando quebra de cadeias e formação de radicais, criando assim grupos polares na superfície e conseqüentemente, aumentando a sua energia superficial e propriedade de adesão. Neste trabalho utilizaram-se tecidos de poliéster e de algodão. Nos processos convencionais de preparação de tecidos são usados agentes químicos que agredem os efluentes têxteis, assim a descarga corona propõe-se como tratamento prévio do material sem ação de tais agentes, sendo tratamento único e apenas físico. Os objetivos deste trabalho são: 1. Tratar com descarga corona tecidos de poliéster e tecidos de algodão (engomado, lavado e desengomado); 2. Verificar hidrofiliidade e absorção de corantes em tecidos de algodão tratados com descarga corona; 3. Verificar propriedades mecânicas em tecidos tratados com descarga corona. 4. Verificar a adesão de pigmentos em tecidos de poliéster tratados com corona. Tecidos foram submetidos à descarga: corona variando-se o tempo exposição e altura entre os eletrodos, em seguida foi realizada testes de hidrofiliidade, absorção de corante tipo reativo, adesão de pigmentos, solidez a lavagem e ensaios de resistência à tração e alongamento. Foi utilizada a técnica de microscopia óptica, ensaio de hidrofiliidade para caracterizar os efeitos causados. Os resultados mostram que: houve aumento da hidrofiliidade do tecido de algodão que de 50% em amostra sem tratamento passou até a 280% com o tratamento, observou-se também que com tempos de 1min. já ocorrem modificações nos tecidos quanto a hidrofiliidade e absorção de corantes; houve aumento da absorção de corante nas regiões tratadas principalmente em processos contínuos de tingimento; ocorreu boa aderência de pigmentos em tecidos de poliéster tratados; não ocorrem alteração das propriedades mecânicas (resistência a tração e alongamento) nas amostras tratadas.

Palavras chave: corona; algodão; poliéster; hidrofiliidade; tingimento.

TREATMENT CORONA ON SURFACES TEXTILES

ABSTRACT

Amongst the techniques of modification of surfaces applied in the industry to improve adhesion, the treatment for discharge corona widely is used. During the treatment for discharge corona, active species are generated, which can consequently react with the surface of polymer causing chain in addition and formation of radicals, thus creating polar groups in the surface and, increasing its superficial energy and property of adhesion. In this work they had been used weaved of polyester and cotton. In the conventional processes of fabric preparation they are used chemical agents whom the effluent textile attack, thus the discharge corona is considered as previous treatment of the material without action of such agents, being treatment only e only physicist. The objectives of this work are: 1. To deal with with discharge corona weaved to polyester and fabrics cotton (starchy, washed and dissolved the gum); 2. To verify water absorption and absorption of corantes in fabrics of cotton treated with discharge corona; to 3. Verificar mechanical properties in fabrics dealt with discharge corona. 4. To verify the pigment adhesion in of treated polyester fabrics with corona. Fabrics had been submitted to the discharge corona varying the time exposition and height between the electrodes and, after that water absorption tests had been carried through, absorption of corante reactive type, pigment adhesion, solidity the laudering and assays of tensile strenght and allonge. The technique of optic microscopy was used, assay of water absorption to characterize the caused effect. The results show that: it had increase of the hidrofiliidade of the cotton fabric that of 50% in sample without treatment passed until 280% with the treatment, was also observed that with times of 1min. already the water absorption and absorption of corantes occur modifications in fabrics how much; it had increase of the absorption of corante in the regions treated mainly in continuous processes of dyeing good pigment tack occurred in treat polyester fabrics; they do not occur alteration of the mechanical properties (resistance the traction and allonge) in the treated samples.

Key words: corona, cotton, polyester, dyeing.

SUMÁRIO

Dedicatória.....	i
Agradecimentos	ii
Epigrafe.....	iii
Trabalhos publicados.....	iv
Resumo	ix
Abstract	x
Sumário	xi
Lista de figuras e tabelas	xvi
Nomenclatura	xx
Capítulo I – Introdução.....	1
Capítulo II – Objetivos.....	6
Capítulo III – Revisão Bibliográfica	7
III. 1. Indústria Têxtil	7
III. 2. Processos Convencionais de preparação de materiais têxteis para o tingimento.....	10
III. 2.1. Desengomagem	10
III. 2.1.1. Amido.....	12
III. 2.1.2. Desengomagem enzimática	14
III. 2.1.3. Desengomagem por auto fermentação	17
III. 2.1.4. Desengomagem por dissolução alcalina	17
III. 2.1.5. Desengomagem por hidrólise ácida	17
III. 2.1.6. Desengomagem por oxidação	18
III. 2.2. Limpeza a úmido	20

III. 2.2.1. Lavagem prévia	20
III. 2.2.2. Purga	20
III. 2.2.3. Cozimento.....	20
III. 2.2.4. Efeitos gerais da limpeza a úmido	22
III. 2.2.5. Condições ideais para uma perfeita limpeza a úmido	22
III. 3. Fibras.....	23
III. 3.1. Fibra de algodão.....	25
III. 3.1.1. Descrição.....	26
III. 3.1.2. Composição química	28
III. 3.1.3. Propriedades químicas	28
III. 3.1.4. Propriedades físicas	31
III. 3.1.5. Classificação do algodão.....	32
III. 3.1.6. Reações da celulose	34
III. 3.1.6.1. Estrutura da celulose	36
III. 3.1.6.2. Reações de hidrólise e condensação da D-Glucose e celulose	41
III. 3.1.6.3. Histerese.....	42
III. 3.1.6.4. Reatividade da celulose.....	43
III. 3.1.6.5. Reações das ligações glucosídicas	44
III. 3.1.6.5.1. Degradação hidrolítica	44
III. 3.1.6.5.2. Degradação por compostos oxidantes.....	45
III. 3.1.6.5.3. Degradação por microorganismos.....	47
III. 3.1.6.6. Reações por adição.....	48
III. 3.1.6.6.1. Reação de adição da celulose com bases para obtenção de celulose alcalina	49

III. 3.1.6.7. Reação de substituição da celulose	51
III. 3.1.6.7.1. Esterificação da celulose	51
III. 3.1.7. Tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos... ..	52
III. 3.1.7.1. Processos de tingimentos com corantes reativos.....	55
III. 3.2. Fibra de poliéster	56
III. 3.2.1. Propriedades	58
III. 3.2.1.1. Propriedades físicas	59
III. 3.2.1.2. Propriedades químicas	59
III. 3.2.2. Tingimento de poliéster.....	60
III. 3.2.2.1. Tingimento a ebulição.....	61
III. 3.2.2.2. Tingimento sobre pressão e alta temperatura	62
III. 3.2.3. Lavagem redutiva	62
III. 3.2.4. Equipamentos para tingimento	62
III. 3.2.5. Comportamento tintorial.....	63
III. 3.2.6. Técnicas de preparação do poliéster	64
III. 3.2.7. Termofixação de poliéster.....	66
III. 3.2.8. Oligômeros	67
III. 4. Tratamento de superfície de polímeros	68
III. 4.1. Tratamento mecânico	70
III. 4.2. Tratamento com reagentes químicos	70
III. 4.3. Tratamento térmico ou chama.....	71
III. 4.4. Tratamento por radiação de fóton ou ultravioleta	72
III. 4.5. Tratamento por feixe de íons	74
III. 4.6. Tratamento por plasma.....	74
III. 4.7. Tratamento por descarga corona.....	77

III. 4.7.1. Efeitos da descarga corona em superfícies de polímeros	80
III. 5. Adesão em polímeros	84
III. 5.1. Mecanismos de adesão	85
III. 5.1.1. Adsorção física	85
III. 5.1.2. Ligações químicas	85
III. 5.1.3. Interdifusão	86
III. 5.1.4. Atração eletrostática	86
III. 5.1.5. Ligação mecânica	87
III. 5.1.6. Camada limite fraca	87
III. 6. Técnicas de Caracterização	87
III. 6.1. Ângulo de contato	87
III. 6.2. Microscopia	90
III. 6.2.1. Definições utilizadas na microscopia	91
III. 6.2.3. Microscopia óptica	92
Capítulo IV – materiais e métodos	94
IV. 1. Materiais	94
IV. 2. Equipamentos e Acessórios	94
IV. 3. Metodologia	95
IV. 3.1. Filmes de poliéster	95
IV. 3.2. Preparação da pasta	95
IV. 3.3. Tratamento com descarga corona em tecido de poliéster	95
IV. 3.4. Metodologia para tecidos de algodão 100%	96
IV. 3.4.1. Preparação das amostras	96
IV. 3.4.2. Medidas	97
IV. 3.4.3. Formulação do tingimento	98

IV. 4. Descrição dos equipamentos utilizados neste trabalho.....	100
IV.4.1. Foulard	100
IV.4.2. Rama.....	101
IV.4.3. Sistema de descarga corona fio-plano	101
IV. 4.4. Balança hidrostática	102
IV. 4.5. Dinamômetro.....	102
Capitulo V – Resultados e discussões.....	103
V.1. Filmes de poliéster tratados com corona.....	103
V.2. Tecidos de poliéster	105
V.3. Tecidos de algodão	108
V.3.1. Características dos tecidos	108
V.3.2. Absorção de água em função do tempo de tratamento corona.....	109
V.3.3. Estabilidade do efeito corona	112
V.3.4. Absorção de água – Balança hidrostática	113
V.3.5. Resistência à tração e alongamento	120
V.3.6. Ensaio de hidrofiliidade	121
V.3.7. Tingimento com corona em tecidos tratados com corona ...	123
V.3.8. Propostas de possíveis reações da descarga corona nas fibras.....	127
V.3.8.1. Mecanismos para fibra de algodão	127
V.3.8.2. Mecanismos para fibra de poliéster.....	129
Capitulo VI– Conclusões	130
Trabalhos futuros.....	132
Capitulo VII – Referências Bibliografias.....	133

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figuras:

Figura 1: Fluxograma da cadeia têxtil;

Figura 2. Formas moleculares da glicose – cadeia aberta e fechada;

Figura 3: Estrutura molecular do amido (mistura de amilose e amilopectina);

Figura 4: Mecanismo de desengomagem enzimática;

Figura 5: Mecanismo de oxidação dos carboidratos com peróxido de hidrogênio

Figura 6: Plantação de algodão;

Figura 7: Estrutura da celulose;

Figura 8: Morfologia do algodão;

Figura 9: Maturidade do algodão;

Figura 10: Formas de representação gráfica da molécula β -d-glucose;

Figura 11: Fórmula estereo química da celulose;

Figura 12: Fórmula da celulose;

Figura 13: Exemplos de grau de polimerização médio da celulose em materiais fibrosos;

Figura 14: Ilustração esquemática das posições onde podem se formar pontes de hidrogênio nas moléculas de celulose;

Figura 15: Esquema das regiões cristalinas e amorfas na microfibrila celulósica;

Figura 16: Hidrólise e condensação da celulose;

Figura 17: Histerese, curvas de desorção e adsorção do tipo sigmóide, típica da celulose e madeira;

Figura 18: Hidrólise alcalina da celulose;

Figura 19: Reação de oxidação da celulose com hipiodito /ou hipoclorito;

Figura 20: Reação de oxidação da celulose com periodato;

Figura 21: Reação de oxidação da celulose com hipoclorito e ácido crômico;

Figura 22: Formação de compostos de adição;

Figura 23: Esquema de tingimento de corante reativo pelo processo *Pad-Batch*;

Figura 24: Esquema de tingimento de corante reativo pelo processo *Pad-Dry-Termofix*;

Figura 25: Classificação de Poliéster;

Figura 26: Reação de obtenção do poliéster;

Figura 27: Sistema Corona ponta-plano;

Figura 28: Densidade em função da energia dos elétrons;

Figura 29: Mecanismo de oxidação superficial do polipropileno;

Figura 30: Técnica de medida de ângulo de contato entre sólido e líquido;

Figura 31 a e b: Foulard;

Figura 32: Rama;

Figura 33 a e b: Sistema de descarga corona fio-plano

Figura 34: Balança Hidrostática;

Figura 35: Dinamômetro;

Figura 36: Ângulo de contato ($^\circ$) em função do tempo (s) de tratamento corona;

Figura 37 a 54: Microscopias ópticas de poliésteres tratados com corona;

Figura 55: Gráfico de absorção de água (%) em do tempo (s) de tratamento corona;

Figura 56: Absorção de água (%) em função do tempo (min.) de tratamento corona de tecidos de algodão engomado, medidas num intervalo de 24 horas de uma mostra para outra;

Figura 57: Gráfico de massa (g) aparente em função do tempo (s) de tratamento corona;

Figura 58: Ação do empuxo num corpo totalmente imerso em água;

Figura 59: Massa aparente /massa seca de tecidos de algodão engomados, lavados e desengomados tratados com corona por 20 min. não tratados submersos em água por 60 min.

Figura 60: Teste de hidrofiliidade em tecido de algodão engomado, lavado e desengomado, tratados e não tratados com corona. Método ABNT;

Figura 61: Teste de hidrofiliidade em tecido de algodão engomado, lavado e desengomado, tratados e não tratados com corona. Método IPT;

Figura 62: Amostras de tecido de algodão desengomado tratadas com descarga corona e em seguida tintas com corante reativo processo *pad dry termofix*;

Figura 63: Amostra de tecido de algodão tratadas com corona por 20 min. e em seguida tinta com corante reativo azul;

Figura 64: Amostra de tecido de algodão engomado (1) e algodão desengomado tratadas por 20 min. com descarga corona e em seguida tintas com corante reativo pelo processo *pad-batch*.

Figura 65: Amostras de tecido de algodão tratadas por 20 min. com corona e em seguidas tingidas com corante vermelho;

Figura 66: Novo fluxograma da cadeia têxtil, incluindo o tratamento corona em substituição aos tratamentos convencionais (desengomagem, mercerização, purga e alvejamento).

Tabelas:

Tabela 1: Consumo de água nos processos têxteis;

Tabela 2: Classificação geral das fibras;

Tabela 3: Consumo mundial de fibras têxteis;

Tabela 4: Constituição química do algodão;

Tabela 5: Classificação do algodão;

Tabela 6: Propriedades físicas da fibra de poliéster;

Tabela 7: Tempo de penetração de gota de água em materiais têxteis.

Tabela 8: Características físicas do tecido de algodão utilizado no trabalho;

Tabela 9: absorção de água(%) em função do tempo de tratamento corona em amostras de tecidos de algodão engomados, lavados e desengomados;

Tabela 10: Resultados de Absorção de água (%) de tecidos de algodão engomados tratados com corona num intervalo de 24 horas do tratamento.

Tabela 11: Massa (g) aparente de algodão engomado e massa aparente/massa seca de algodão engomado tratado com corona por 20 min. e não tratados em função do tempo (min.) de imersão em água.

Tabela 12: Massa (g) aparente de algodão lavado e massa aparente/massa seca de algodão lavado tratado com corona por 20 min. e não tratados em função do tempo (min.) de imersão em água.

Tabela 13: Massa (g) aparente de algodão desengomado e massa aparente/massa seca de algodão desengomado tratado com corona por 20 min. e não tratados em função do tempo (min.) de imersão em água.

Tabela 14: Resultado do ensaio de resistência à tração e alongamento de amostras de tecidos de algodão tratados com corona.

Nomenclatura

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFM = Microscopia de força atômica

ASTM = American Society for Testing and Materials

CMC = Carboximetilcelulose

CV = Coeficiente de variação

d_l = densidade do líquido

DBO = Demanda bioquímicas de oxigênio

°Be = Graus baumé

EDTA = Etileno diamin tetra acético

E = Empuxo

eV = elétron volts

GP = Grau de polimeização

g = Aceleração da gravidade

ICI = Imperial Chemistry Industry

IPT = Instituto de Pesquisa Tecnológica

IR-ATR = Espectroscopia de infravermelho

JIS = Japan Industrial Standardization Law

LMWOM = Low molecular wight oxidized material).

LLDPE = Polietileno linear de baixa densidade

m_c = massa do corpo

NBr = Norma brasileira

MO = Microscopia óptica

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

P_c = Peso do corpo

PET = Polietileno tereftálico

PE = Polietileno

PEAD = Polietileno de alta densidade

pH = Potencial de hidrogênio

PP = Polipropileno

PVA = Acetato de polivinila

PVOH = Álcool polivinílico

PVC = Policloreto de vinila

Tex = massa em g de 1000 m de fio

Tg = Temperatura de transição vítrea

t = trama

u = urdume

UV = Ultravioleta

v_l = volume do líquido

XPS = Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

ΔF = Energia livre de Gibbs

ΔH = Variação de Entalpia

ΔS = Variação de entropia

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Na indústria têxtil, mais especificamente no setor de acabamento, os materiais têxteis são submetidos a processos físicos, físico-químicos, bioquímicos e químicos, os quais têm a finalidade modificar as características iniciais dos materiais têxteis, ou seja, prepará-los para que possam em etapas posteriores denominadas de beneficiamento secundário, receberem corantes e ou produtos de acabamento como amaciantes e resinas. Estas operações preliminares são necessárias, pois os materiais têxteis, durante sua fabricação adquirem substâncias que dificultam a absorção de água e conseqüentemente a absorção também de corantes, portanto para se obter bons resultados de tingimento são necessários que os materiais têxteis estejam limpos e com boa hidrofiliidade.

No processo de tecimento existem dois tipos de fios: os fios de urdume são aqueles que compreendem o comprimento do tecido, ou seja, no sentido longitudinal as margens do tecidos que por sua vez denominadas de ourelas e os fios de trama que são aqueles que estão no sentido transversal às ourelas, ou seja, de uma margem a outra do tecido. Os fios de urdume normalmente são engomados para evitar rupturas do fio durante o processo de tecimento, pois neste ocorre grande atrito no equipamento (tear). Desta forma é necessário que esta goma aplicada seja removida para posteriormente o tecidos ser tingido, pois a goma torna o tecido pouco absorvente.

Nestes processos de pré-tratamento são comumente utilizados produtos químicos tais como: detergentes, bases, ácidos, enzimas, agentes oxidantes e redutores, que agem nos materiais têxteis retirando impurezas e conferindo a estes hidrofiliidade suficiente para os processos seguintes e em seguida são eliminados nos final dos processos nos efluentes têxteis, gerando impacto negativo ao meio ambiente, além de utilização de grande quantidade de água e energia.

O processo de beneficiamento têxtil gera emissões de poluentes sólidos, gasosos e líquidos. As emissões de poluentes líquidos causam a maior contaminação e modificação do ambiente que dependem do tipo de fibras processadas e dos produtos químicos empregados. Outros fatores que

determinam a quantidade e a qualidade do efluente são as operações realizadas e a tecnologia aplicada em sua execução. A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes líquidos, sendo que estes geralmente são coloridos, mesmo contendo pequenas quantidades de corantes. Os efluentes líquidos da indústria têxtil são tóxicos e geralmente não biodegradáveis e também resistentes à destruição por métodos de tratamento físico-químico. A não biodegradabilidade dos efluentes têxteis se deve ao alto conteúdo de corantes (10 a 15% dos corantes não fixados são enviados ao rio), surfactantes e aditivos que geralmente são compostos orgânicos de estruturas complexas. Os valores médios e parâmetros característicos dos efluentes destinados ao tratamento de efluentes biológico e físico-químico, das indústrias têxteis são dados na tabela abaixo.

Características dos despejos das várias etapas do processamento do algodão.

Tabela 1: Consumo de água nos processos têxteis. Fonte: Universidade Federal de Santa Catarina. Faculdade em Engenharia Química. 2004

Processo	Composição	DBO (mg/l)	pH	Consumo de água (l/kg)
Engomagem	Amidos naturais, PVA e carboximetilcelulose (CMC)	620-2500	7-9	0,5-7,8
Desengomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200-5200	6-8	2,5-20,8
Purga	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxas, detergente e NaOH	100-2900	10-13	2,5-42,6
Mercerização	NaOH	50-800	5,5-14	16,7-309,0
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, H ₂ O ₂	100-1700	8,5-12	2,5-124,5
Tingimento e Estamparia	Corantes e auxiliares de tingimento	60-600	6-12	41,8-250,6

No sentido de diminuir a poluição dos efluentes, o tratamento com descarga corona vem propor uma alternativa de preparação destes materiais sem utilização de agentes químicos, sendo exclusivamente tratamento físico, além de

não haver consumo de água, o processo é único e mais rápido que os processos convencionais utilizados. Desta forma a técnica de descarga corona pode economizar etapas do pré-tratamento (desengomagem e purga) de tecidos para o tingimento, portanto é um processo mais econômico que o convencional e menos poluente.

O tratamento com descarga corona já é largamente empregado em filmes poliméricos a fim de se obter maior aderência às tintas, desta forma, no princípio deste trabalho tratou-se filmes de poliéster para verificar se o efeito corona teria resultados satisfatórios neste tipo de fibra que também é utilizada em forma de tecidos. Como houve alterações na superfície destes filmes, iniciaram-se trabalhos sobre tecido de algodão e tecido de poliéster, visto que são as fibras mais empregadas mundialmente na fabricação de tecidos.

Inicialmente os tecidos foram tratados com descarga corona utilizando o sistema corona-ponto, desenvolvido pelo Departamento de polímeros da Faculdade de Engenharia química da UNICAMP. Como a região tratada nestes casos era pequena, os resultados para o interesse têxtil, não foram adequados o suficiente. Neste sentido foi desenvolvido pelo Departamento Têxtil da FATEC Americana e Departamento de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP o sistema fio-plano, no qual se podem tratar materiais têxteis com uma área maior, possibilitando resultados mais conclusivos a respeito do tratamento corona sobre superfícies têxteis.

Para verificar o aumento da adesão em tecidos de poliéster tratados com corona, foi aplicada nas superfícies tratadas pasta de estamperia com pigmento, pois este é o processo de estampagem mais empregado neste tipo de fibra. A principal característica da estampagem com pigmento, é que neste tipo de processo o pigmento não tem afinidade com a fibra; a fixação do pigmento na superfície têxtil se dá através de polimerização de resinas que são aplicadas simultaneamente com pigmento. Assim, se aumentar a energia de superfície do poliéster conseqüentemente a fixação de pigmentos será maior neste material.

Tecidos de algodão crus, ou seja, apresentam goma (aplicada nos fios de urdume para aumentar a resistência ao processo de tecimento), óleos e ceras

naturais da própria fibra. Estas substâncias conferem ao tecido baixa hidrofiliidade que é extremamente prejudicial aos processos de acabamento de tecidos de algodão. Neste sentido, tecidos de algodão crus (engomado) foram tratados com corona a fim de verificar se ocorre aumento da hidrofiliidade destes materiais e desta forma também aumento de absorção de corante.

A fibra de algodão pode ser tingida por várias classes de corantes e dentre elas, destaca-se a de corante reativo que foi utilizada neste trabalho. As principais vantagens do corante reativo sobre os outros consistem na boa solidez, ótima igualização, pode ser tingido por diversos métodos de tingimento que são, esgotamento (banho de imersão), contínuo (passagem pelo banho de tingimento e logo em seguida espremido) e também pelo tipo de reação que apresenta, ou seja, o corante reativo reage com os grupos OH^- da celulose. Os métodos de tingimento com corante reativo utilizados foram o contínuo e semicontínuo, pois são largamente empregados na indústria têxtil e por possuírem baixa ação mecânica, os tecidos tratados com corona apresentam melhores resultados quanto absorção e fixação de corantes do que os processos por imersão (esgotamento).

O uso da descarga corona através de ar, à pressão e temperaturas atmosféricas proporciona uma forma muito efetiva de aumentar a hidrofiliidade sem afetar a integridade da fibra ou do fio. O tratamento envolve uma descarga plasmática de alta voltagem e conduz a modificações físico-químicas na cutícula do algodão sem alterar a estrutura principal da celulose.

Neste contexto, o recurso à descarga corona pretende aproveitar a sua capacidade para alterar a hidrofiliidade de tecidos de algodão, mesmo no estado engomado, sendo assim espera-se que o efeito obtido sobre o tecido de algodão engomado, seja suficiente para eliminar agentes engomantes, gorduras e ceras da fibra de algodão, eliminando do processo convencional de preparação de tecidos de algodão para o tingimento, as etapas de desengomagem e limpeza (purga), as quais exigem agentes químicos que são despejados nos efluentes, originado impacto negativo ao meio ambiente, além de ser o processo de descarga corona ser mais rápido e com vantagens econômicas.

Com o aumento da hidrofiliidade causado pela descarga coronas, serão criadas condições de fixação mais favoráveis os corantes reativos, pois se supõem que ocorra uma reação do corante com a fibra de algodão, com o aparecimento de mais pontos reativos superficiais. Também se espera uma melhor penetração dos produtos de acabamento tais como amaciantes, resinas, etc., na celulose devido à criação de canais superficiais. O teor em amaciantes nos efluentes vai diminuir.

Dado que a penetração da descarga corona para obter efeitos hidrófilos se faz a uma baixa potência e que os processos industrialmente de preparação do tecido (desengomagem e purga) são lentos e de alto consumo de agentes químicos será possível projetar um protótipo industrial para aplicação de descarga corona.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

1. Tratar com descarga corona materiais compostos de fibras de algodão e materiais compostos de fibra de poliéster;
2. Verificar a adesão de pigmentos em tecidos de poliéster 100% tratados com corona;
3. Medir ângulo de contato de filmes de poliéster tratados com descarga corona;
4. Estudar a influência do tempo de exposição e a distância entre o eletrodo e o tecidos da aplicação da descarga corona em tecidos de poliéster 100%;
5. Determinar a hidrofiliabilidade de tecido de algodão 100% tratados com descarga corona;
6. Verificar a influência do tempo de aplicação descarga corona na hidrofiliabilidade de tecidos de algodão 100%;
7. Estudar propriedades físicas (resistência à tração e alongamento) em tecidos de algodão 100% pós-tratamento com descarga corona;
8. Verificar estabilidade em relação ao tempo dos efeitos causados pela descarga corona em tecidos de algodão 100%;
9. Tingir tecidos utilizando corantes reativos através de processos semicontínuos de algodão 100%, tratados com descarga com descarga corona, a fim de verificar o aumento de absorção de corante e sua fixação na fibra de algodão.

CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III. 1. Indústria Têxtil: ARAÚJO (1986)

Na indústria de tecidos, os trabalhos são geralmente realizados em três seções diferentes, chamadas usualmente de fiação, tecelagem e acabamento.

Fiação: local onde a matéria-prima é transformada em fio;

Tecelagem: representa o setor da indústria têxtil onde ocorre o processo de tecimento do fio preparado pela fiação. Os tecidos num contexto geral são compostos de fios de urdume, os quais determinam o comprimento do tecido e os fios de trama que são entrelaçados com os fios de urdume no sentido da largura. No processo de tecimento, os fios de urdume devem ser engomados a fim de aumentar a resistência à tensão e ao atrito, os quais são bem grandes nos teares, casos contrários, os fios se romperão com bastante frequência durante o tecimento, originando paradas na produção, além de tecidos com baixa qualidade. Os engomantes utilizados para este fim, promovem também baixa absorção de água do tecido, o que é extremamente prejudicial aos processos de beneficiamento (tingimento), assim, no setor de acabamento é necessária a eliminação destes agentes engomantes nos tratamentos anteriores ao tingimento.

Acabamento: é o setor, onde ocorre o processo de beneficiamentos que irão modificar as características dos tecidos preparados na tecelagem. Os beneficiamentos podem ser primários, secundários e terciários. No beneficiamento primário os tecidos são preparados para receber coloração (tingimento e ou estamparia). As etapas deste beneficiamento primário basicamente são: Desengomagem, que é retirada de agentes engomantes; Purga: que tem a finalidade de remover impurezas do tecido, no sentido de torná-lo o mais hidrófilo possível e o alvejamento que tem como objetivo clarear o tecido. Existe ainda o processo de mercerização, que é exclusivo para fibras celulósicas, que tem como objetivo modificar as propriedades das fibras através de tratamento com lixívia de hidróxido de sódio sob tensão. No beneficiamento secundário os tecidos serão tintos ou estampados conforme características dos corantes e fibras. Beneficiamento final visa melhorar as propriedades dos tecidos de acordo com uso final (aplicação de amaciantes, encorpantes, resinas e etc.).

O objetivo deste trabalho é aplicar descarga corona em materiais têxteis a fim de obter absorção necessária de água dos tecidos para posterior tingimento e ou estampagem. Desta forma o beneficiamento primário seria apenas processo físico, eliminando do processo convencional as operações de desengomagem e purga, as quais se utilizam agentes químicos (detergentes, hidróxido de sódio, etc.) de alto poder de poluição de efluentes.

A seguir é mostrado o fluxograma geral de toda cadeia têxtil.

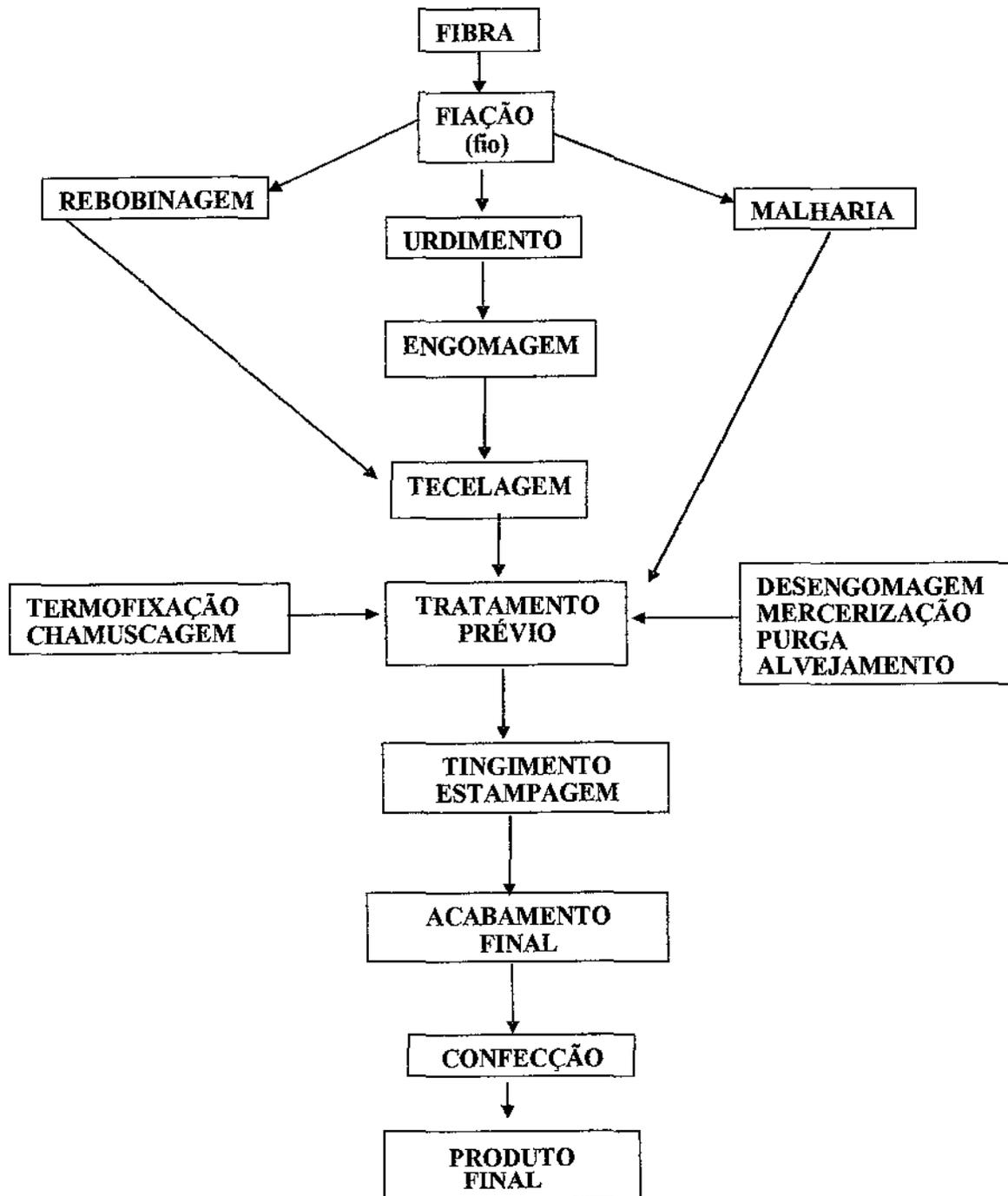


Figura 1: Fluxograma da cadeia têxtil. Giordano (2005)

III. 2. Processos convencionais de preparação de materiais têxteis.

III. 2.1. Desengomagem Giordano (2005)

Desengomagem é o nome dado à operação que visa eliminar engomantes adicionados ao substrato (fio) durante o tecimento, isto, pois, estes engomantes são empregados para aumentar a rigidez e resistência dos fios de urdume durante o tecimento. Esta eliminação é de vital importância, pois os engomantes influem no bom andamento dos beneficiamentos posteriores, pois formam uma película sobre o fio impedindo a penetração da solução de corante e por sua vez dos insumos.

Existem vários tipos de engomantes e estes se dividem em três grandes grupos:

Engomantes naturais:

De origem animal: Colas, gelatina, caseínas, sebo animal e ceras; De origem vegetal: Óleos hidrogenados ou sulfonados, ceras, óleo de coco, amido (de mandioca, batata, arroz, milho e trigo).

Engomantes artificiais:

Dextrina e Carboximetilcelulose (CMC)

Engomantes sintéticos:

Parafinas, estearinas, poliacrilatos, e álcool polivinílico (PVOH).

Esta variedade de engomantes é necessária para atender a todas as exigências que o substrato impõe e dentre elas podem ser citadas:

- a) Grupo ao qual pertence;
- b) Poder engomante;
- c) Tipo de mecanismo que produzirá o tecido; Tecido plano ou malha;
- d) Forma de apresentação do substrato empregado para o tecimento. (fio fiado ou filamento).

De acordo com o grupo químico do substrato, emprega-se um tipo de engomante. Isto pode ser observado a seguir:

- Algodão: utiliza como engomantes os amidos, dextrinas, CMC, PVOH e poliacrilatos;
- Viscose: utiliza - como engomantes o CMC e o PVOH
- Lã: utiliza como engomante a CMC e o PVOH
- Filamentos: empregam o PVOH e os poliacrilatos
- Misturas entre fibras sintéticas e naturais, fios fiados sintéticos: CMC, PVOH, Dextrina e poliacrilatos.

É bom observar que os diferentes tipos de engomantes agem de maneiras diferentes requerendo desengomagens distintas para sua eliminação do substrato. Os principais métodos de desengomagem são:

- a) Desengomagem enzimática: desengomagem com amilase pancreática, desengomagem com amilase de malte e desengomagem com amilase bacteriana;
- b) Desengomagem por auto fermentação ou desengomagem por imersão;
- c) Desengomagem por dissolução alcalina;
- d) Desengomagem por hidrólise ácida;
- e) Desengomagem por oxidação: Desengomagem por persulfato de amônio. Desengomagem com bromito de sódio e desengomagem com peróxido de hidrogênio

Para que a eliminação total dos engomantes seja perfeita, necessita-se de um agente desengomante ideal e que deve possuir alguns e se possível todos os seguintes quesitos:

- a) Não deve provocar nenhum efeito negativo no substrato;
- b) Deve possuir aplicação comprovada e segura;
- c) Deve possuir boa estabilidade à temperatura;
- d) Deve possuir ação rápida;
- e) Deve possuir alta atividade. Em linhas gerais é a quantidade de engomantes eliminada em um certo período de tempo. Logo, se o engomante possuir alta

atividade ele proporcionará uma economia, pois solubilizará uma quantidade maior de engomante num espaço de tempo menor.

Não basta somente aplicar o desengomante sobre substrato, pois isto não nos garante que o substrato foi completamente desengomado; faz-se necessário verificar o rendimento de desengomante através de ensaios laboratoriais.

As gomas (engomantes) à base de amido compõem-se de amilose e amilopectina, sendo que a primeira é a principal causadora de problemas para o beneficiamento posteriores.

Para verificação do grau de desengomagem existe um ensaio realizado com uma solução de iodo e iodeto de potássio que indica o seguinte:

- a) Se ao gotejar a solução sobre o substrato esta mantiver a coloração amarelada indicará que não há presença nem de amilose nem de amilopectina;
- b) Se ao gotejar a solução sobre o substrato e esta tiver sua coloração alterada para violeta, indicará a existência de amilopectina;
- c) Se ao gotejar a solução sobre o substrato e esta tiver sua coloração alterada para azul indicará a existência de amilose. Daí faz-se necessário realizar uma nova desengomagem com o mesmo agente desengomante ou com um outro qualquer;

Pode ocorrer também que a amilose tenha sido solubilizada (através de sua mudança, ou seja, de amido para dextrina), porém a lavagem não foi suficiente para retirá-la por completo da superfície do substrato, acarretando um falso resultado, pois o reagente indicará a presença de amilopectina tornando-se violeta; para evitar este problema se faz necessário uma lavagem rigorosa da amostra antes de submetê-la ao ensaio.

III. 2.1.1. Amido

O amido é a reserva de alimento da maioria das plantas, em sementes, raízes e resinas dos caules. São encontrados sob diferentes formas de grânulos (de acordo com a origem). Os grânulos de amido são insolúveis em água fria, formando uma suspensão, porém, quando são colocados em água quente estes começam a inchar e gelatinizam, produzindo uma pasta grossa. A temperatura na

qual ocorre gelatinização é característica do amido utilizado. Diferentes tipos de amido originam pastas com propriedades diferentes.

O amido é um polímero constituído por unidades monoméricas de α -glicose (ou D-glicose), unidas por ligações glicosídicas.

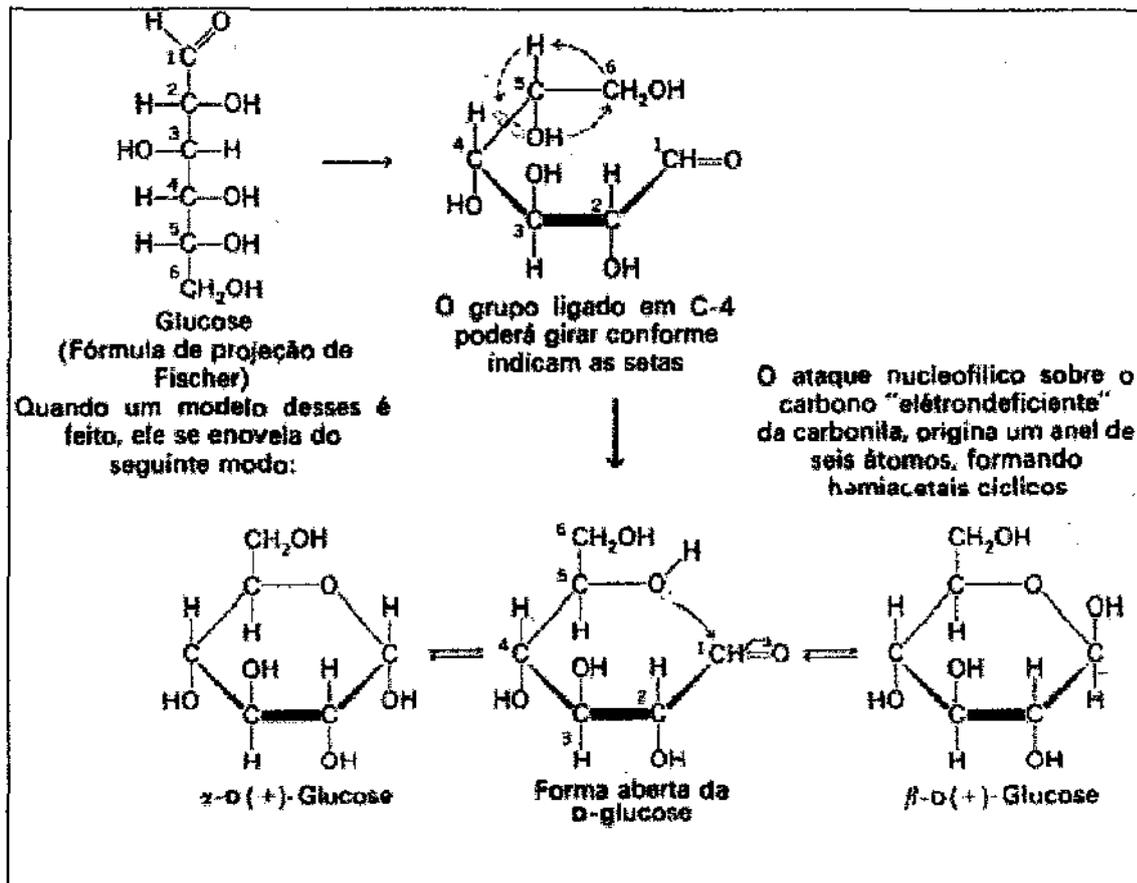


Figura 2. Formas moleculares da glicose – cadeia aberta e fechada. Introdução a Bioquímica, Conn & Stumpf. Ed. Blucher Ltda. 2000.

O amido é constituído por dois polímeros, amilose (25%) e amilopectina (75%). A hidrólise do amido gera α -glicose, a maltose (dissacarídeo formado por dois resíduos de glicose), pode também formar açúcares maiores desde a maltotriose até maltoheptose.

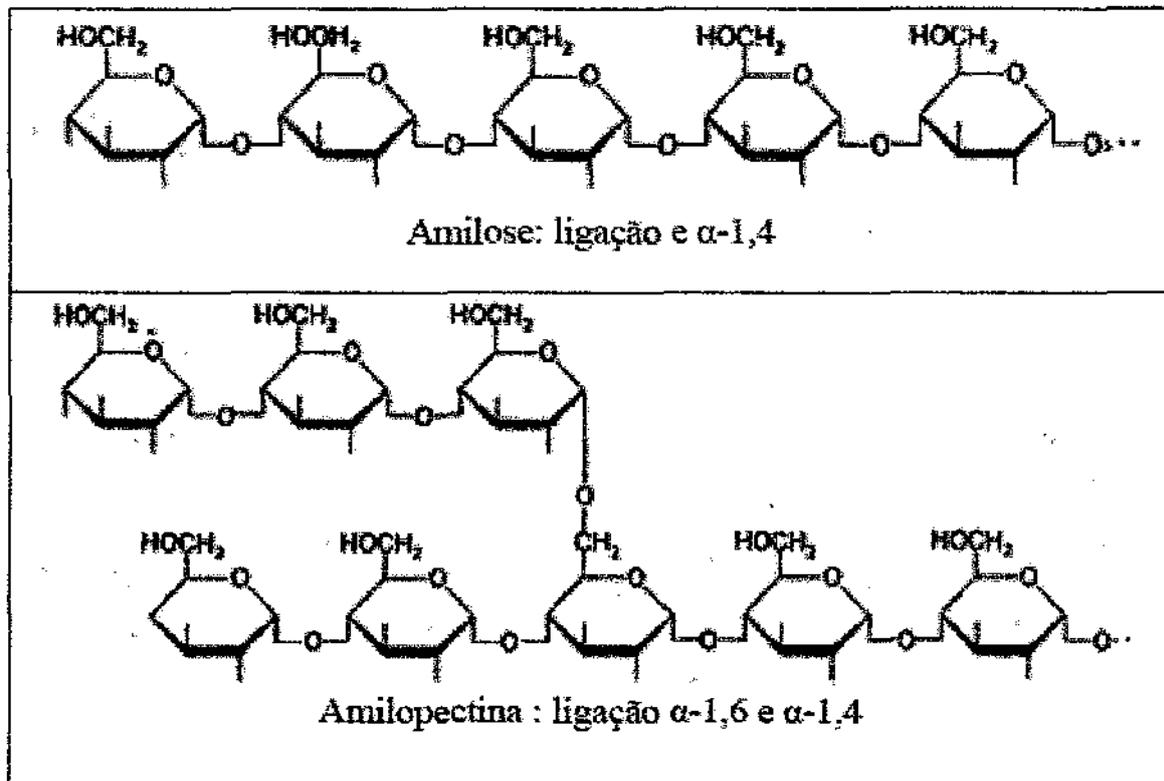


Figura 3: Estrutura molecular do amido (mistura de amilose e amilopectina). Introdução a Bioquímica, Conn & Stumpf. Ed. Blucher Ltda. 2000.

III. 2.1.2. Desengomagem enzimática GIORDANO (2005)

O mecanismo geral deste método de desengomagem reside em diminuir o peso molecular dos carboidratos tomando-se os tomando solúveis em água.

O insumo utilizado é uma enzima que se compõe por amilase que é a parte ativa a qual digere os amidos insolúveis transformando-os em açúcares solúveis, como por exemplo, a dextrina.

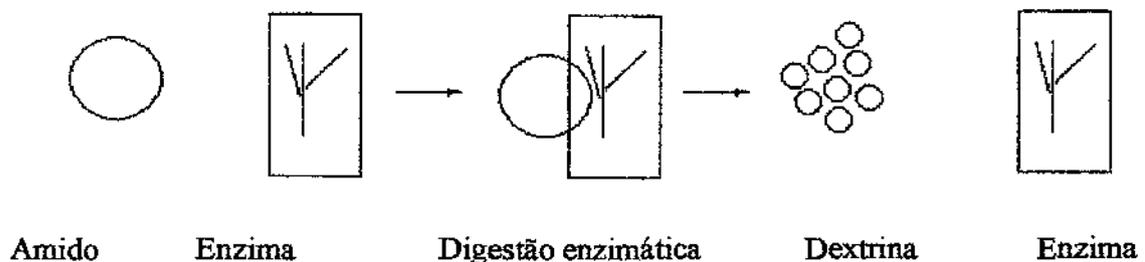
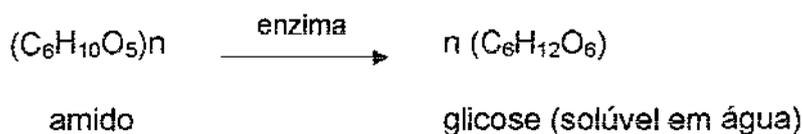


Figura 4: Mecanismo de desengomagem enzimática. SENAI - CETIQT. (2002)

- Amido = Macromolécula insolúvel em água. Formado de amilose e amilopectina
- Enzima = α amilase
- Dextrina = Molécula solúvel em água.

Reação da desengomagem enzimática:



Existem três tipos distintos de enzimas. A seguir encontram-se algumas de suas propriedades mais importantes.

- Amilase Pancreática: esta amilase é obtida do pâncreas de animais, são eficientes até a temperatura máxima de 55 °C, temperaturas esta que se encontra abaixo do ponto de intumescimento do amido;
- Amilase de Malte: esta amilase é obtida do Malte; possui maior resistência à temperatura podendo trabalhar em temperaturas compreendidas entre 60 e 65 °C, também atuam em temperaturas inferiores do amido;
- Amilase Bacteriana: obtida de bactérias, a amilase bacteriana são as que melhores se comportam com relação à temperatura, pois sua faixa de atuação compreende 65 a 75 °C, daí possuem a vantagem de atuarem na temperatura de intumescimento do amido.

Ponto de intumescimento de amido: Sabe-se que a retirada do amido é facilitada quando este se intumescer (aumenta seu volume devido à absorção de banho), daí se o desengomante atuar na faixa de temperatura de intumescimento (70 °C) a desengomagem realiza-se de maneira mais fraca e completa.

É bom ressaltar que a amilase bacteriana possui as propriedades mais indicadas para retirada de amido, porém apresenta a desvantagem de possuir um

custo elevado em relação aos outros tipos de amilase. Portanto na elaboração de uma receita de desengomagem deve ser verificado o tipo de engomante empregado, tempo disponível, existência de aparelhos de controle de temperatura e o grau de engomagem para a escolha mais acertada do tipo de amilase. Em linhas gerais quando o tempo de desengomagem pode ser aumentado pode-se empregar a amilase de malte e a pancreática sem maiores problemas.

Vários fatores influenciam o rendimento da desengomagem enzimática tais como:

- a) Insumos auxiliares: Os insumos auxiliares atuam sobre a atividade da enzima, por exemplo, o cloreto de sódio aumenta a estabilidade ao calor e, os penetrantes “quebram o filme” formado pela goma, auxiliando a umectação do substrato;
- b) Tempo de desengomagem: O tempo tem que ser dosado o suficiente para que a enzima possa solubilizar por completo todo o amido, porém não deve ser demasiadamente prolongado, pois pode haver prejuízo para o substrato;
- c) Temperatura empregada: Deve ser controlada de acordo com o tipo de enzima, sabe-se que a diminuição de 10 °C durante a operação de desengomagem faz com que haja a diminuição de 50% de atividade da enzima, prejudicando o efeito da desengomagem;
- d) pH do banho: Quando o pH se localiza na faixa ideal proporciona alta atividade à enzima e um máximo de estabilidade ao calor. O pH ideal para a desengomagem deve estar entre 6 a 7;
- e) Dureza da água: A presença de íons de cálcio e/ou magnésio no banho de desengomagem aumenta a atividade da enzima. Daí costuma-se empregar cloreto ou sulfato de cálcio ou magnésio;
- f) Presença de contaminantes: São agentes que inibem ou até chegam a destruir a enzima. Normalmente são corpos estranhos ao banho de desengomagem.

Os principais tipos de contaminantes são:

- Insumos preservativos de goma: Cresol, fenol e formaldeído;

- Metais: Cobre, ferro e alumínio;
- Agentes redutores: Bissulfito e tiosulfato de sódio;
- Amônia quartenária;
- Agentes sequestrantes: EDTA

III. 2.1.3. Desengomagem por auto-fermentação (imersão)

É o método mais antigo que se conhece e também o mais barato, consiste na imersão do substrato engomado em água durante um longo período de tempo; ocorre que durante a imersão formam-se microorganismos que atacam o amido transformando-o em açúcar solúvel e de fácil eliminação.

Apesar do baixo custo que todo este método tem, não é vantajoso em termos produtivos, pois é muito demorado além de possuir o inconveniente do substrato poder ser afetado pela fermentação descontínua, perdendo assim parte de sua resistência. GIORDANO (2005)

III. 2.1.4. Desengomagem por dissolução alcalina. GIORDANO (2005)

Neste método de desengomagem utiliza-se soda cáustica e um umectante: inicialmente o substrato é impregnado num banho contendo os insumos citados, e em seguida é fulardado daí sendo armazenado em "J-Box" onde permanece algum tempo a 100 °C (exposição ao vapor saturado).

Este método de desengomagem é vantajoso, pois além de seu relativo baixo custo operacional possui a vantagem de eliminar maior quantidade de engomante que o método enzimático diminuindo quase a um valor nulo a carga de engomante do substrato. A única desvantagem é a carga de impureza que se deposita na máquina empregada sendo necessária limpeza constante.

III. 2.1.5. Desengomagem por hidrólise ácida. GIORDANO (2005)

Este método de desengomagem é também bastante antigo: possui muitos riscos, pois qualquer descuido é fatal ao substrato. A operação emprega ácido sulfúrico e/ou clorídrico. O substrato é impregnado no banho ácido sendo posteriormente fulardado e colocado a repousar por 12 horas.

O ácido atua sobre os engomantes de origem mineral solubilizando-os, atua também nos compostos orgânicos (carboidratos) sacrificando-se por hidrólise transformando-os assim em dextrina e/ou açúcares solúveis.

A vantagem proporcionada por este método e o seu custo, todavia em vista dos cuidados que se devam tomar não é vantajoso seu uso industrial, pois qualquer descuido pode afetar irremediavelmente o substrato.

Para auxiliar a umectação do substrato utiliza-se basicamente a receita de aplicação compõe-se de 2,5 g/l de ácido sulfúrico e 1 g/l de umectante: o substrato deve repousar durante o tempo estipulado mantendo sua temperatura nos parâmetros descritos.

III. 2.1.6. Desengomagem por oxidação GIORDANO (2005)

É o método desengomagem mais atual que existe, consiste na aplicação de insumos oxidantes os quais atuam sobre os engomantes oxidando-os.

Nesta oxidação ocorre a solubilização do amido que posteriormente é eliminado por uma lavagem rigorosa. Os principais insumos empregados na desengomagem por oxidação são: persulfato de amônio, bromito de sódio e peróxido de hidrogênio.

Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações D-glucana (1 – 4) α e D-glucana α (1 – 6). Como a ligação D-glucana (1 – 4) é responsável pela ligação entre monômeros de glicose, a oxidação causa a despolimerização e ao mesmo tempo pode haver inclusão de grupos carboxílicos, que evitam a retrogradação. Os grupos carboxílicos por serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose impedindo que estes se aproxime o suficiente para retrogradar.

Nas modificações devem ser consideradas as propriedades físicas ou químicas dos amidos naturais ou nativos, dos quais são derivados. No entanto alterações físico-químicas ocorridas na fécula de batata pela oxidação com hipoclorito de sódio, destacando a formação de grupamentos carboxilas nos carbonos 6 e 1. A quebra de ligações glicosídicas causa aumento do terminal

reductor, conseqüente redução da viscosidade menor formação de complexos coloridos com iodo.

A oxidação do amido com peróxido de hidrogênio tem sido fonte de pesquisa em virtude da complexidade das reações frente às modificações ocorridas no meio e no substrato.

Outros métodos de oxidação são utilizados, com hipoclorito de sódio, permanganato de potássio, além de outros agentes oxidantes.

A seguir são representados mecanismos das reações de oxidação de amido com peróxido de hidrogênio:

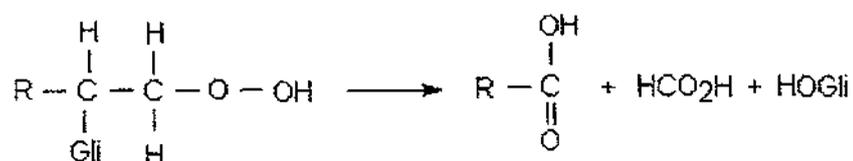
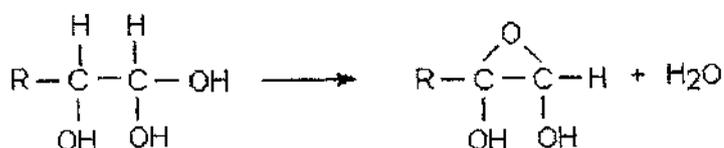
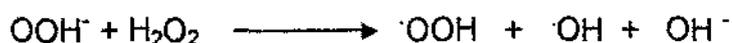
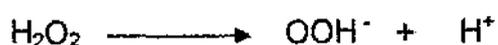


Figura 5: Mecanismo de oxidação dos carboidratos com peróxido de hidrogênio. DIAS (2001)

De maneira geral, ocorre primeiramente à formação de íon hidroperóxido, que em reações posteriores reage com o peróxido de hidrogênio formando radical hidroxila, radical hidroperóxido e ânion hidroxila. O ânion também forma adutos com os grupos carbonilas do substrato. No decorrer das reações as ligações O – O são rompidas e os adutos são decompostos. A oxidação pode dar origem a diferentes produtos, dependendo do agente utilizado.

III. 2.2. Limpeza a úmido ARAÚJO (1986) GIORDANO (2005)

É conhecida por limpeza a úmida a operação que visa eliminar do substrato as impurezas com características oleosas tais como: graxas ceras e óleos naturais e/ou adquiridos durante seu processamento industrial; esta eliminação se faz necessária visto que estas impurezas oleosas depositadas no substrato impedem a penetração da água que é o principal veículo empregado nas operações de beneficiamento têxtil.

Quando se falar em limpeza a úmido, deve-se associá-la a operações de retirada de substâncias graxas tendo como o veículo à água, a seguir está relacionado os termos comumente empregados quando se falar em limpeza a úmido.

III. 2.2.1. Lavagem prévia

Termo empregado para designar a operação na qual ocorre a limpeza a úmido de substrato que possuem pequena carga de impurezas necessitando assim de álcalis fracos para seu beneficiamento.

III. 2.2.2. Purga

Termo empregado para designar a operação na qual ocorre a limpeza a úmido que possui grande carga de impurezas, necessitando assim de álcalis fortes para seu beneficiamento.

III. 2.2.3. Cozimento ou cozinhamento

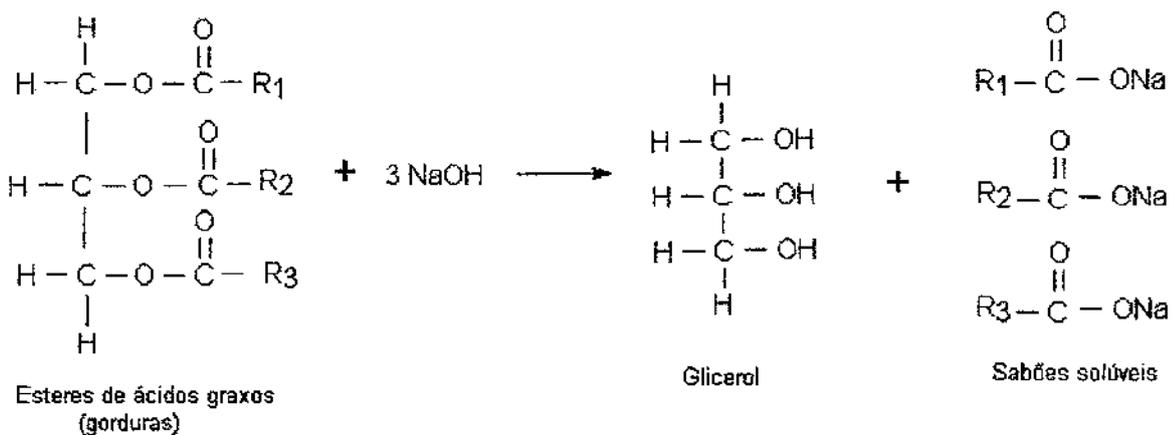
Termo empregado para designar a operação na qual ocorre a limpeza a úmido de substrato que possuem grande carga de impurezas, necessitando assim de álcalis fortes e de altas temperaturas (operação realizada sob pressão).

É bom enfatizar novamente que a eliminação das impurezas se faz necessária como se sabe, o óleo e a água não se misturam devido à tensão superficial e interfacial que ambas exercem; daí caso o substrato possua estas impurezas não poderá absorver nenhum dos banhos que se possam ser utilizados para seu beneficiamento.

As impurezas são eliminadas de três maneiras durante a limpeza a úmido:

- Por dissolução: As impurezas solúveis em água contidas no substrato, durante a limpeza a úmido, são dissolvidas do substrato sem maiores problemas.
- Por saponificação: Certas impurezas tais como óleos e gorduras são eliminados do substrato através de sua transformação em sabão; estas impurezas fixam-se ao substrato por ligação química e aderência. A saponificação ocorre através da ação combinada do calor com a presença de álcalis somada a ação mecânica que tomam as impurezas mais fluídas, saponificando-as e desprendendo-as após a saponificação estas impurezas devem se manter afastadas do substrato, o que é conseguido através da formação de suspensão das mesmas. Através da saponificação, eliminam-se impurezas de origem animal e vegetal.

Quando os óleos ou gorduras são aquecidos com uma solução de hidróxido de sódio ou potássio, são hidrolisado em glicerol e o sal do ácido graxo correspondente. Estes sais de sódio ou potássio são solúveis em água e denominados de sabões. SENAI - CETIQT. (2002)



- c) Por emulsificação: Certos óleos e graxas suscetíveis à mistura com água são eliminados por meio detergentes (emulsificação). A estrutura química destas impurezas permite sua eliminação através da sua solubilização em água (emulsificação) quando se utilizam tensoativos que formam compostos solúveis permitindo a mistura destas impurezas em água. Também neste caso as partículas são mantidas afastadas do substrato por suspensão.

III. 2.2.4. Efeitos gerais da limpeza a úmido

- a) Perda de peso do substrato;
- b) Encolhimento;
- c) Alteração dos títulos dos fios;
- d) Perda de resistência sensível;
- e) Aumento da hidrofiliidade.

III. 2.2.5. Condições ideais para limpeza a úmido

- a) Emprego de água adequada – a água para a limpeza a úmido não deve apresentar cálcio e/ou magnésio, pois estes íons fazem com que as impurezas saponificadas tornem-se insolúveis, precipitando-se no banho e sobre o substrato.
- b) Distribuição homogênea do substrato a ser beneficiada e perfeita circulação de banho: é sempre bom lembrar que para qualquer operação em banho de esgotamento, o banho e/ou substrato devem estar em movimento para perfeita homogeneização do efeito da operação.
- c) Uso de álcali e tensoativos em quantidade suficiente – a quantidade de insumos a empregar deve ser dosada de acordo com a carga de impurezas presente no substrato, logo, excesso ou falta de insumos tem ação negativa sobre a operação e o substrato.
- d) Uso de tensoativos resistentes ao meio – é importante selecionar de maneira correta o detergente ou emulgador a empregar, pois além do poder emulgador, a estabilidade aos álcalis também deve ser verificada.

e) Remoção completa de todos os resíduos remanescentes no substrato – de nada adiantará uma limpeza a úmido bem realizado se em sua conclusão, ou seja, lavagem houver falhas, daí após qualquer operação de limpeza a úmido realizar-se uma lavagem rigorosa a quente.

III. 3. Fibras ARAÚJO (1986), MARTINEZ (1972).

Fibras é um termo genérico aplicável a vários tipos de materiais, naturais ou artificiais, que contém os elementos básicos para fins têxteis. Portanto, podemos afirmar que, do ponto de vista técnico, a fibra representa tudo aquilo que, de uma forma ou outra, pode ser transformado em fio. A ASTM nos dá uma definição ainda mais específica, ou seja, fibra é uma unidade de material caracterizada por ter um comprimento pelo menos cem vezes maior que o seu diâmetro.

O complexo têxtil utiliza diversos tipos de fibras, classificadas como naturais e químicas estas últimas divididas em artificiais e sintéticas. As fibras naturais têm duas origens: animal, destacando-se a lã e a seda; e vegetal, como o linho, o rami, a juta, o sisal e o algodão, sendo esta última a mais importante e mais utilizada na indústria têxtil.

As fibras químicas, produzidas a partir de materiais de origem vegetal ou petroquímico, são classificadas em: artificiais, produzidas a partir da celulose encontrada na polpa da madeira ou no línter do algodão, sendo as principais o raiom viscose e o acetato; e sintéticas originárias da petroquímica, sendo as principais o poliéster, a poliamida (nylon), o acrílico, o elastano (lycra) e o polipropileno.

As fibras naturais são encontradas na natureza e constituem em três classes, isto é, podem ser vegetais, animais, e minerais. As fibras químicas são as que sofrem transformações para serem utilizadas, e sua classificação é bem extensa. No entanto, podemos dizer que se classificam em orgânicas e inorgânicas. As primeiras pertencem as duas subclasses, celulósicas e sintéticas; as últimas situam-se em outra subclasse, tais como minerais (vidro), metálicas, cerâmicas.

A tabela a seguir mostra a classificação geral das fibras.

Tabela 2: Classificação geral das fibras têxteis. ARAÚJO (1986) SENAI - CETIQT. (2002)

Fibras Naturais	Celulósicas	Semente	Algodão
		Caule	Linho Rami Cânhamo Juta
		Fruto	Coco
		Folhas	Sisal Caroá Abacá
	Protéicas	Cameiro Cabra Cabra Casulo	Lã Mohair Cachimir Seda
Minerais		Amianto	
Fibras Químicas	Orgânicas	Celulose modificada	Raion Viscose Lyocel (Tencel)
		Éster de Celulose (modificada)	Acetatos Modais
		Poliâmidas	Náilon 6, 6.6 e 6.11
	Sintéticas	Poliacrilonitrila	Acrílicas Modacrílicas
		Polivinílicas	PVA e PVC
		Poliolefinas	Polipropileno Polietileno
		Algodão	Dacron Tergal Nycron
	Inorgânicas		Vidro, Metálicas Cerâmicas

Consumo Mundial de fibras têxteis:

O consumo de fibras naturais no Brasil representa aproximadamente 65% do total, com uma grande participação do algodão, enquanto no mundo este percentual é de cerca de 50% (40% na Europa).

As fibras químicas, primeiramente as artificiais e em seguida as sintéticas, vêm progressivamente deslocando do mercado as fibras naturais, ocorrendo uma progressiva substituição das artificiais pelas sintéticas: hoje, o mercado está praticamente dividido entre fibras naturais e químicas.

Tabela 3: Consumo mundial de fibras têxteis. Fonte: Fiber Organon / Depart. Agricultura dos Estados Unidos. (Milhões de toneladas)

Ano	Fibras Naturais	Fibras Químicas	Total	Part. Em % de fibras naturais
1950	6,4	1,6	8	80,0
1960	10,1	3,9	14	72,1
1970	13,4	8,6	22	60,9
1980	16,8	13,2	30	56,0
1990	20,8	19,2	40	52,0
1996	20,6	21,9	42,5	48,5
2000	20,9	22,6	43,5	48,0
2004	21,5	23,0	44,5	48,5

III. 3.1. Fibra de Algodão MARTINEZ (1972)

Restos mais antigos de tecido de algodão foram achados em escavações na Índia, e datam cerca de 3000 anos AC. Os egípcios conheciam o algodão desde o ano 78 DC. O algodão foi levado à Sicília e Espanha nos séculos 9 e 13.

No século 18, com a invenção da máquina de fiar (filatório), iniciou-se um grande desenvolvimento industrial, especialmente na Inglaterra. Até aí o algodão era um produto dos trópicos, com um certo valor de raridade. Pelo desenvolvimento de novas máquinas de produção o algodão tornou-se matéria prima para uma nova indústria mundial.

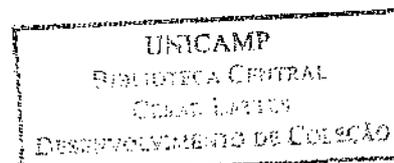




Figura 6: Plantação de Algodão. Fonte: Foto do Arquivo Embrapa Algodão 2003

O **algodão** é uma fibra branca ou esbranquiçada obtida dos frutos de algumas espécies do gênero Gossypium, família Malvaceae. Há muitas espécies nativas das áreas tropicais da África, Ásia e América, e desde o final da última Era glacial tecidos já eram confeccionados com algodão. Atualmente, somente 4 espécies são aproveitadas em larga escala para a confecção de tecidos e instrumentos médicos.

III.3.1.1. Descrição

As fibras são colhidas manualmente ou com a ajuda de máquinas. De uma forma ou de outra, as fibras sempre contêm pequenas sementes negras e triangulares que precisam ser extraídas antes do processamento das fibras. As fibras são, de fato, pêlos originados da superfície das próprias sementes. Estas sementes ainda são aproveitadas na obtenção de um óleo comestível.

Nos primeiros 28 dias após a abertura da flor, as referidas células crescem rapidamente em comprimento, até 91 % do comprimento final. Em seguida, o crescimento dos 9% finais torna-se lento e estabiliza-se em torno dos 47-51 dias do florescimento. Aos 21 dias, a parede da célula se resume, basicamente, em cutícula e camada, fina, de celulose.

Fase de deposição de celulose

De 21 até aos 52-56 dias após a abertura da flor, a deposição de celulose é intensa (96%), com o conseqüente engrossamento da parede secundária por camadas concêntricas sucessivas de material depositado, de fora para dentro da

fibra. A deposição dos 4% finais é de forma lenta e se estabiliza aos 61-64 dias do florescimento. A temperatura e a luminosidade influem decisivamente na quantidade de celulose depositada, que se associa ao grau de maturação da fibra de algodão. Esse comportamento é mostrado na fase de deposição de celulose na fibra.

Fase de abertura dos frutos (maçãs)

Nos últimos 8 e 9 dias antes da abertura das maçãs, a deposição de celulose é mais lenta. A expansão da massa de fibras, aliada ao aumento da pressão interna, e o processo de desidratação gradual da casca da maçã provocam a sua própria abertura, que passa a ser denominada de capulho.

Capulho de algodão aberto (fibra madura)

Com a abertura dos frutos ocorre perda de água com grande rapidez, provocando a contração das fibras sobre si. Há colapso da forma tubular, com achatamento das fibras que assumem, na sua seção transversal, a forma característica de grão de feijão. Aparecem, ao longo das fibras achatadas, os pontos de reversão ora para um lado ora para o outro, conferindo-lhes a sua qualidade de fiabilidade.

Estrutura da fibra

Aparência de verniz. Contém cera, gomas, pectinas e óleos. A cera é responsável pelo controle da absorção de água.

Cutícula

É a parte mais externa da fibra e constitui uma camada de proteção, fina e resistente, com pela fibra. É a camada situada logo abaixo da cutícula.

Parede primária

É constituída por celulose, na forma de fibrilas microscópicas dispostas transversalmente em relação ao comprimento da fibra, em espirais Dextro ou levógenas. Numa mesma fibra, o sentido das espirais não muda. A formação da parede primária determina o comprimento da fibra. Essa parede contém outras substâncias também, como açúcares, pectinas e proteínas.

Parede secundária

A parede secundária localiza-se abaixo da parede primária, representando a maior parte da espessura desta. É constituída de várias camadas concêntricas de celulose quase pura, na forma de fibrilas cristalinas aglomeradas em espirais, cujo sentido muda ao longo de uma mesma fibra. Da sua natureza dependem fundamentalmente a resistência e a maturidade da fibra.

Lume ou lumem

É o canal central da fibra. De seção circular durante a formação desta, passa a ter contorno irregular após o processo de desidratação (colapso). Contém resíduo protéico do protoplasma da célula que originou a fibra. A fibra madura apresenta paredes relativamente espessas, com menos torções e lume reduzido, ao passo que fibras imaturas são mais achatadas, contorcida, com paredes delgadas lume amplo.

III.3.1.2. Composição química

O principal componente da fibra de algodão é a celulose, que representa a maior parte da sua composição química. A cadeia de celulose é constituída por moléculas de glicose. A disposição destas moléculas na cadeia é denominada de celulose amorfa e cristalina, e tem importante papel nas características das fibras. Depois da celulose, a cera constitui-se de grande importância na fibra de algodão. É responsável pelo controle de absorção de água pela fibra e funciona como lubrificante entre as fibras durante os processos de estiragem na fiação.

III.3.1.3. Propriedades químicas

Tabela 4: Constituição química do algodão. SENAI – CETIQT (2002)

Celulose	94,0 %
Proteínas	1,3 %
Cinzas	1,2 %
Substâncias pécticas	0,9 %
Ácidos málicos, cítrico, etc	0,8 %
Cera	0,6 %
Açúcares totais	0,3 %
Não dosados	0,9 %
TOTAL	100 %

A constituição mostra que o algodão é formado principalmente por celulose nativa, isto é celulose crescida. A análise elementar fornece para a celulose a fórmula $C_6H_{10}O_5$

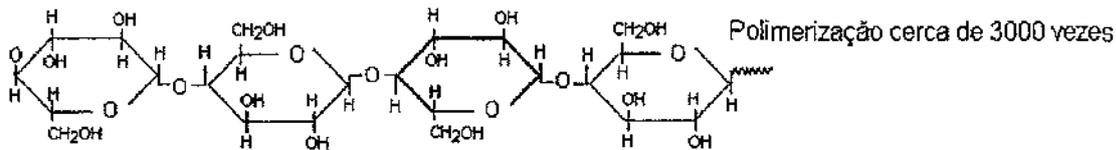


Figura 7: Estrutura da celulose. SENAI - CETIQT. (2002)

O algodão contém de 5 a 6 % de impurezas de diversos gêneros assim como coloração amarelada devido aos corantes naturais e às alterações da celulose. Além disso, possui outras impurezas não fibrosas, derivadas dos processos de extração das fibras no descaroçamento e da limpeza mecânica, também chamada de piolhos, restos vegetais de caule, folhas, etc.

No Brasil, as impurezas não fibrosas são quantificadas através dos critérios de classificação da Bolsa de Mercadorias de São Paulo ou de outro órgão competente, e, em função do tipo de algodão, podem chegar a 10% a 14% em peso.

Dentre os elementos, a celulose participa com a maior parte das propriedades físicas e químicas da fibra. No que diz respeito aos demais elementos, é importante salientar que:

- As ceras localizam-se na superfície da fibra e agem como agente lubrificante. Quando são removidas, o coeficiente de atrito aumenta; por isso, sem elas não se consegue fiar adequadamente o algodão. Por outro lado, as ceras dão hidrofobicidade às fibras, gerando problemas nos processos de beneficiamento;

- A maior preocupação com as cinzas, reside nos metais alcalinos terrosos, como, por exemplo, o cálcio e o magnésio, encontrados em quantidades apreciáveis, bem como o ferro. Isso porque, eles costumam apresentar diversos efeitos negativos sobre o tingimento, influenciando na igualização, na cor e, às

vezes, na solidez. O ferro, em particular, também leva à corrosão dos equipamentos e à degradação da fibra nos processos de alvejamento oxidativo.

Comportamento químico da fibra

Água:

Por infiltração da água, a fibra intumescce. Ela absorve até 15% de umidade, sem apresentar toque molhado.

Temperatura:

O algodão suporta temperaturas até 120°C, sem sofrer prejuízo. A 185°C a fibra começa a amarelar, o que indica o início da carbonização. A algodão suporta temperaturas mais elevadas em atmosfera de vapor, sob condições como é usual na indústria têxtil.

Ácidos:

A celulose é bastante sensível aos íons H^+ . Sob influência de ácidos minerais o grau de polimerização é fortemente diminuído, o que resulta em uma queda da resistência da fibra. Esta celulose denomina hidrocélulose. Ácidos minerais dissolvem celulose. Ácidos orgânicos não atacam a fibra em temperatura ambiente. Entretanto elevando-se a temperatura podem surgir prejuízos.

Álcalis:

A celulose é resistente aos íons OH^- sob ausência de ar (purga sob pressão). Alkali diluído não dissolve. Com lixívia de soda cáustica concentrada, obtém-se celulose-álcali.

Agentes de oxidação:

Por meio de diversos agentes de oxidação (agentes de alvejamento), a celulose pode ser transformada em oxicelulose. Com isto a fibra perde resistência.

Sais:

Certos sais alcalinos e alcalinos terrosos atuam como intumescedores e em partes como solventes sobre a celulose.

Microbiologia do algodão:

Fibras puras de celulose apenas são atacadas por fungos sob condições muito desfavoráveis. Entretanto têxteis engomados e acabados com aprestos são ideais fontes de alimentos para fungos. Estes produzem manchas em todas as cores e podem decompor a celulose até a destruição.

III. 3.1.4. Propriedades Físicas

Microscopia do algodão

O algodão é uma fibra unicelular com um canal celular que em estado verde contém um líquido de protoplasma. Após a saída da cápsula, a fibra seca transforma-se de sua forma redonda original, em uma forma semelhante a um rim, quando visto em corte transversal. Ao mesmo tempo a fibra adquire uma torção em forma de saca-rolha.

Modificações por influências externas

Paralelo ao algodão normal, existe também aquele cujas paredes de fibras sofreram um desenvolvimento insuficiente. Estas se denominam algodão morto ou não amadurecido.

Diferenciam-se os seguintes grupos:

1. Fibra totalmente madura;
2. Fibra meio amadurecida ou em parte;
3. Fibra não madura com paredes finas;
4. Fibras mortas, isto é morta prematuramente;
5. Fibra de constituição anormal, isto é, desigual.

Resistência elasticidade.

A resistência específica do algodão se encontra entre a da lã e da seda natural, e diminui quanto mais fina for a fibra. Em contraposição a elasticidade é relativamente baixa em comparação com outras fibras.

O algodão em estado úmido é mais resistente à ruptura do que em estado seco, enquanto com todas as outras fibras (animais e vegetais) a resistência à ruptura em estado úmido diminui sensivelmente.

Massa específica

A massa específica do algodão é de 1,5 g/cm³

Uma fibra individual pesa em média 0,0028 mg

III. 3.1.5. Classificação do algodão

Comercialmente, dois são os critérios adotados para classificar as fibras de algodão:

- Quanto ao comprimento das fibras:

Tabela 5: Classificação do algodão. SENAI - CETIQT (2002)

Tipo de fibra	Comprimento
Fibras muito curtas	Abaixo de 20 mm
Fibras curtas	Entre 22 a 28 mm
Fibras médias	Entre 29 a 34 mm
Fibras longas	Acima de 34 mm

- Em relação ao tipo, considera-se o teor de sujeira que contém o produto:

Essa classificação varia de 2 a 9, com posições intermediárias. O tipo 2, por exemplo, é que se apresenta mais limpo, e o 9, com maior sujeira.

Morfologia:

Para observar a morfologia do algodão, utiliza-se o microscópio. Com esse aparelho, se pode verificar detalhes que é possível a olho nu.

Corte longitudinal: Mostra as características da fibra no sentido do seu comprimento;

Corte transversal: Também conhecido como corte seccional, destaca a aparência da fibra em seu sentido transversal, que se apresenta de forma elíptica a circular.

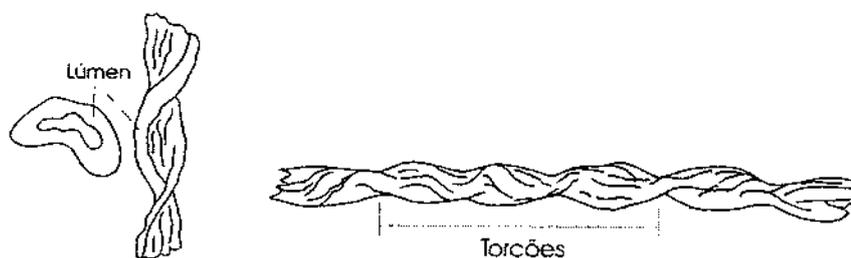


Figura 8: Morfologia do algodão. SENAI - CETIQT. (2002)

Maturidade e espessura

É importante conhecer o grau de maturidade de uma fibra, pois é ele que indica a espessura da parede celular em relação ao seu diâmetro. Quanto menor a espessura da fibra, maior sua flexibilidade e as propriedades de entrelaçamento para constituição do fio.

Fibras maduras: possui maior possibilidade de torção; são mais fortes, e sua aparência aproxima-se da forma circular. Do ponto de vista técnico, as fibras maduras são mais indicadas para se obter um fio de boa regularidade e de grande resistência.

Fibras imaturas: apresentam-se sob forma de U, por terem paredes finas. Não possuem torção, sendo, por isso, fracas e, em consequência, quebram facilmente. Embolam-se com as outras e acabam provocando o desalinhamento na manufatura do fio. Além disso, têm menor poder de absorção de banhos de beneficiamento, causando diversas irregularidades nos processos químicos em fibras soltas, fios ou tecidos. As fibras imaturas, diferentemente das maduras, produzem fio fraco e com baixa regularidade. Portanto, quanto maior a sua incidência num lote de algodão, menor a possibilidade de obter fio forte e regular.

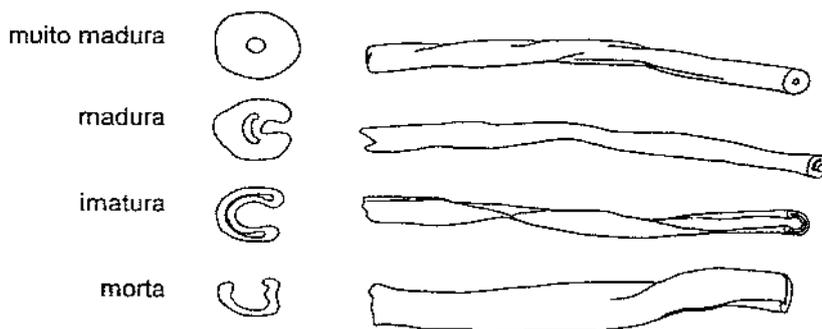


Figura 9: Maturidade do algodão. SENAI CETIQT. (2002)

Com base na figura 9 podemos verificar que as fibras imaturas apresentam paredes delgadas, finas e praticamente não possuem circunvolução. Além disso, suas torções são em número reduzidos, muito irregulares e concentradas em curtos segmentos. O número 1 da seqüência refere-se ao algodão morto, isto é, às fibras que morreram antes mesmo de desenvolver o comprimento característico da espécie.

As fibras naturais, como o algodão, continuam a ocupar uma parte importante do mercado têxtil. Contudo, a crescente sensibilização para o impacto ambiental negativo dos processos de pré-tratamento químico dos tecidos de algodão, bem como a legislação restritiva sobre efluentes industriais, levou a que se procurassem processos de tratamento não poluentes.

III. 3.1.6. Reações da celulose. BROWNING (1967)

A celulose é o composto orgânico mais comum na natureza. Ela constitui entre 40 e 50% de quase todas as plantas. Há estimativas de que cerca de 50 bilhões de toneladas deste composto químico são produzidas por ano. A celulose está presente também em bactérias e algas, mas em pequenas proporções. A celulose está localizada principalmente na parede secundária das células vegetais.

O estudo da química da celulose iniciou em 1838 com Payen, que mostrou por análise elementar que o tecido de plantas contém um componente majoritário com 44,4% de carbono; 6,2% de hidrogênio e 49,3% de oxigênio, o que

é equivalente a uma fórmula empírica de $C_6H_{10}O_5$ e um peso molecular de 162. Desde que, a análise do peso molecular da celulose indicava pesos muito maiores que 162, era evidente que a celulose era, ou um alto polímero (molécula constituída por um grande número de unidades repetidas relativamente simples conectadas por ligações químicas), ou um agregado de moléculas simples unidas por forças de associação secundárias. Evidências conseguidas após 1930, provaram que a celulose é um polímero composto por um grande número de unidades repetidas. Posteriormente foi provado que estas unidades derivam-se da condensação da D-glucose, (um açúcar simples - monossacarídeo hexose $C_6H_{12}O_6$). As formas de representação da molécula de glucose são apresentadas na Figura 10.

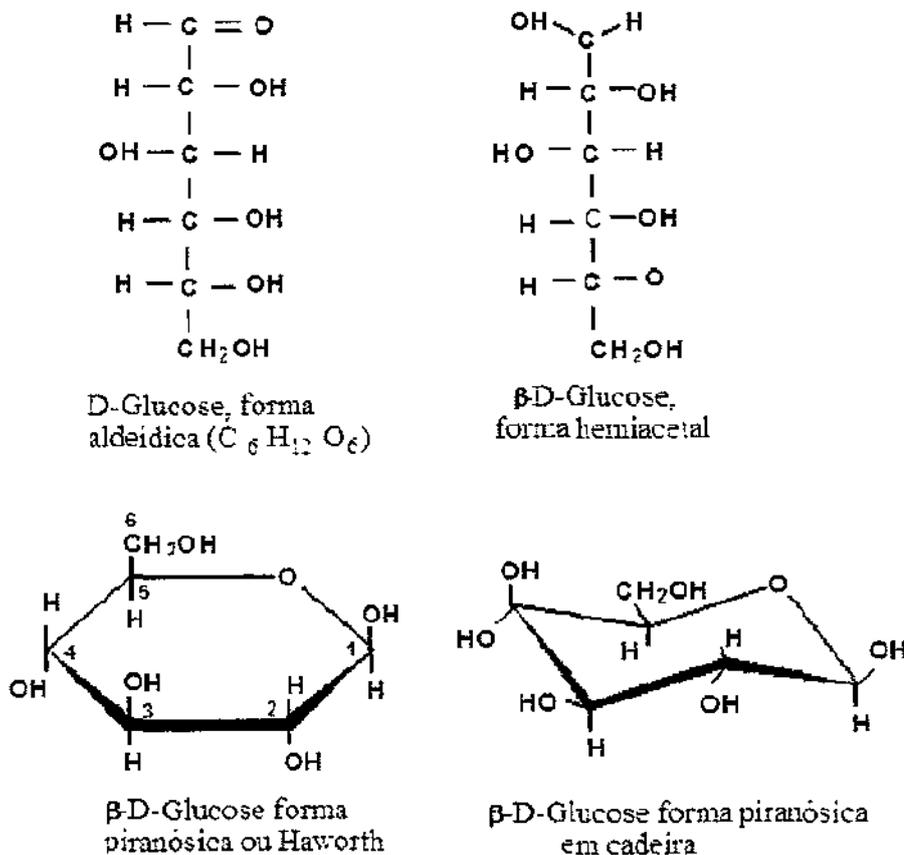


Figura 10 - Formas de representação gráfica da molécula de β -d-glucose.
BROWNING (1967)

A designação D refere-se à posição do grupo OH à direita do átomo C assimétrico mais distante do grupo aldeído. (Dextrogiro), quando acontece o contrário, isto é, o grupo OH encontra-se à esquerda do carbono 5, designa-se como L (Levogiro). Um carbono (C) assimétrico apresenta átomos ou grupos diferentes em cada uma de suas quatro valências, no caso carbono 5. Os seis átomos de carbono na cadeia são numerados por convenção, começando pelo carbono aldeído (1). Em soluções aquosas a glucose aparece principalmente em formas de anéis fechados do que na forma aldeídica de cadeia aberta. A forma de anel de maior interesse para nós, é a beta-D (β -D) forma hemiacetal. A forma molecular β refere-se a posição do grupo OH (ou grupo de ligação oxigênio) no carbono 1. Quando o grupo está no lado oposto da cadeia do anel hemiacetal (C1 - O - C5), o açúcar é chamado β , e quando do mesmo lado, alpha α . As formas de glucose aldeídica e hemiacetal contém o mesmo número e tipo de átomos mas um rearranjo ocorreu entre os carbonos 1 e 5. A conformação piranose em cadeia é atualmente aceita como a descrição mais acurada da molécula de glucose.

III. 3.1.6.1. Estrutura da celulose BARRICHELO (1989),

Celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero de cadeia linear com comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente, consistindo única e exclusivamente de unidades de β - D - anidroglucopiranoose, que se ligam entre si através dos carbonos 1- 4 , possuindo uma estrutura organizada e parcialmente cristalina. As fórmulas de representação da celulose são apresentadas nas Figuras 11 e 12.

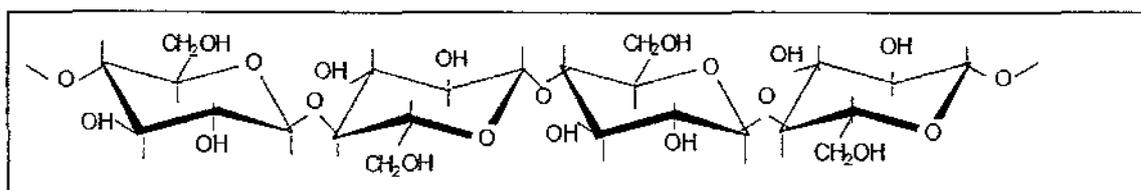


Figura 11 - Fórmula estereo química da celulose. BARRICHELLO (1989)

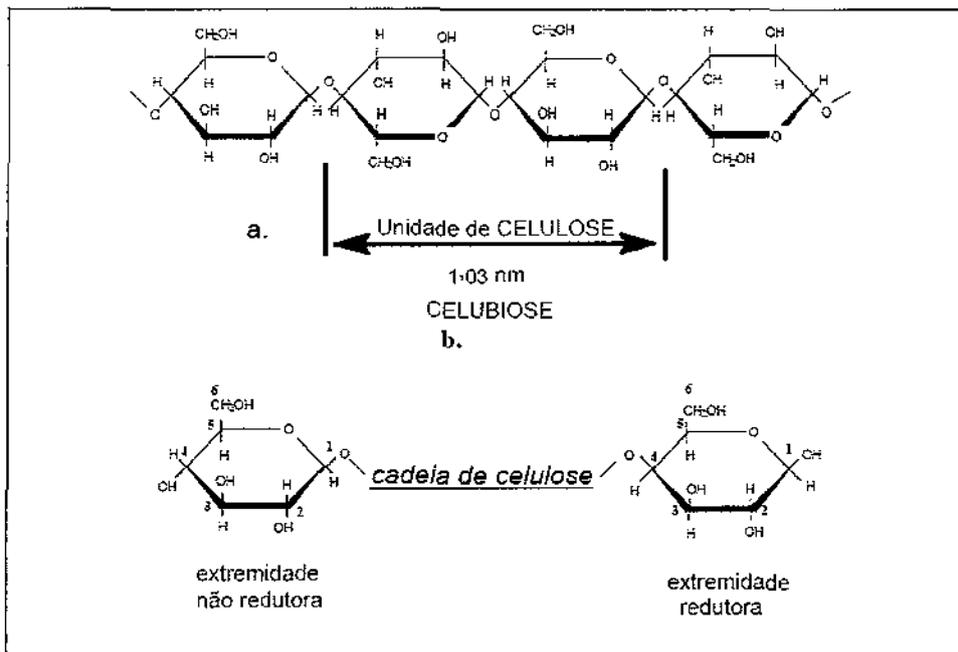


Figura 12 - Fórmula da celulose; BARRICHELLO (1989)

- a) Parte central da cadeia molecular,
 b). Grupos terminais redutores e não redutores.

Moléculas de celulose são completamente lineares e tem forte tendência para formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Feixes de moléculas de celulose se agregam na forma de microfibrilas na qual regiões altamente ordenadas (cristalinas se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas. Como conseqüência dessa estrutura fibrosa a celulose possui alta). Resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes.

A estrutura cristalina da celulose tem sido caracterizada por análise de difração de raios-X e por métodos baseados na absorção de luz infravermelha polarizada. A massa molecular varia muito (de 50.000 a 2.500.000) dependendo da origem da amostra. O comprimento da cadeia é expresso em termos de grau depolimerização GP (em inglês DP - Degree of Polimerization), dado pela expressão:

GP = massa molecular da celulose / massa molecular de uma unidade glucosídica

Como a massa da molécula de glucose é 162, então 162 x GP leva a massa molecular da celulose.

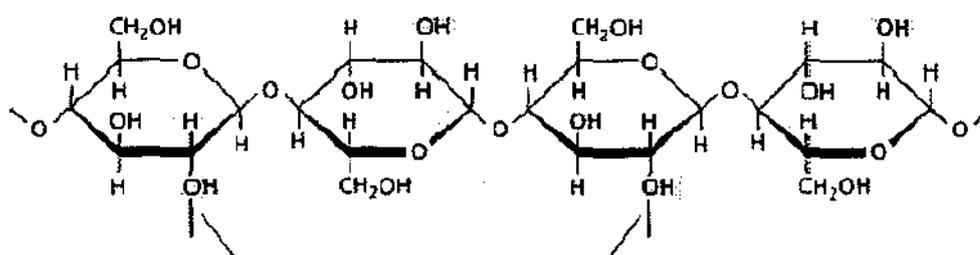
A fibra de celulose consiste em uma mistura de moléculas de celulose de tamanhos diferentes. Portanto, quando se fala de grau de polimerização ou massa molecular para uma certa amostra, refere-se ao valor médio. O grau de polimerização da celulose varia de 1.000 a 15.000 (massa molecular de 162.000 a 2.430.000). A origem e a degradação da amostra, bem como o método empregado para a determinação do G.P., têm influência marcante sobre o valor obtido. A Figura 13 abaixo exemplifica o grau de polimerização da celulose presente em tipos de fibras.

Grau de polimerização da celulose de várias origens	
Tipo de celulose	Grau de polimerização
Celulose nativa	3500 - 12000
Linter de algodão	1000 - 3000
Polpas de madeira	500 - 1500
Celulose regenerada	200 - 500

Figura 13– Exemplos do grau de polimerização médio da celulose em materiais fibrosos. JANES (1999)

Os grupos hidroxilas (OH), são responsáveis pelo comportamento físico e químico da celulose, sendo capazes de formar dois tipos de pontes de hidrogênio, em função do seu posicionamento na unidade glucosídica. Existem pontes de hidrogênio entre grupos OH de unidades glicosídicas adjacentes da mesma molécula de celulose, que são ligações INTRAMOLECULARES, responsáveis por uma certa rigidez das cadeias unitárias. Também ocorrem ligações entre grupos OH de moléculas adjacentes de celulose, constituindo as chamadas ligações INTERMOLECULARES, estas ligações são responsáveis pela formação das estruturas supramoleculares e são apresentadas.

Os feixes de cadeias moleculares são unidos por pontes de hidrogênio (forças de Van der Waals) intermoleculares. A Figura 14 mostra os locais de formação das pontes de hidrogênio nas moléculas.



Posições onde ocorrem a formação de pontes de hidrogênio intermoleculares

Figura 14 – Ilustração esquemática das posições onde podem se formar pontes de Hidrogênio nas moléculas de celulose. UMBERTO (2001)

Assim o arranjo é compacto, e as regiões cristalinas, consequência do grande número de ligações, resultam da forte interação entre as moléculas de celulose. As estruturas primárias formadas pelas pontes de hidrogênio são as fibrilas, que formam por sua vez as camadas da parede celular. As pontes de hidrogênio não ocorrem somente com hidroxilas da cadeia celulósica, mas também com as hidroxilas da água. Posições onde ocorrem à formação de pontes de hidrogênio intermoleculares. A celulose nativa é parcialmente cristalina e o grau de cristalinidade medido por difração de raios-X varia de 50 a 70%, também medidas pelo mesmo processo indicam que a cada 600 Angstroms de celulose cristalina, a estrutura apresenta regiões amorfas. A Figura 15 ilustra esquematicamente as regiões cristalinas e amorfas da microfibrila e as regiões cristalinas após hidrólise ácida.

Apesar da existência de inúmeras hidroxilas em sua cadeia a celulose cristalina é de difícil dissolução. Termodinamicamente, para que a dissolução ocorresse espontaneamente, a variação de energia livre de Gibbs (ΔF) deveria ser negativa para o processo, isto é:

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \quad (T = \text{temperatura}). \quad (1)$$

Para solventes de baixa massa molecular a entalpia (ΔH) é positiva e de elevada grandeza, o que significa que uma grande quantidade de energia deveria

ser posta no sistema para sobrepujar as forças de atração existentes entre as moléculas de celulose; já a entropia (ΔS) é positiva mas de pequena magnitude. Isto ocorre porque o ganho de entropia das moléculas de celulose, na transição de um estado mais ou menos ordenado para um estado desordenado em solução, é pequeno por serem as cadeias celulósicas bastante rígidas, não podendo assumir muitas configurações como uma macromolécula flexível. Os grupos funcionais na molécula de celulose têm uns efeitos apreciáveis, que explica suas propriedades físicas e químicas: Como um poliálcool, ela pode oxidar-se com a formação de grupos -CHO, -C=O e -CO₂H. A acidez observada na celulose é devida, não aos grupos presentes em sua molécula, mas resulta da presença acentuada dos grupos hidroxílicos.

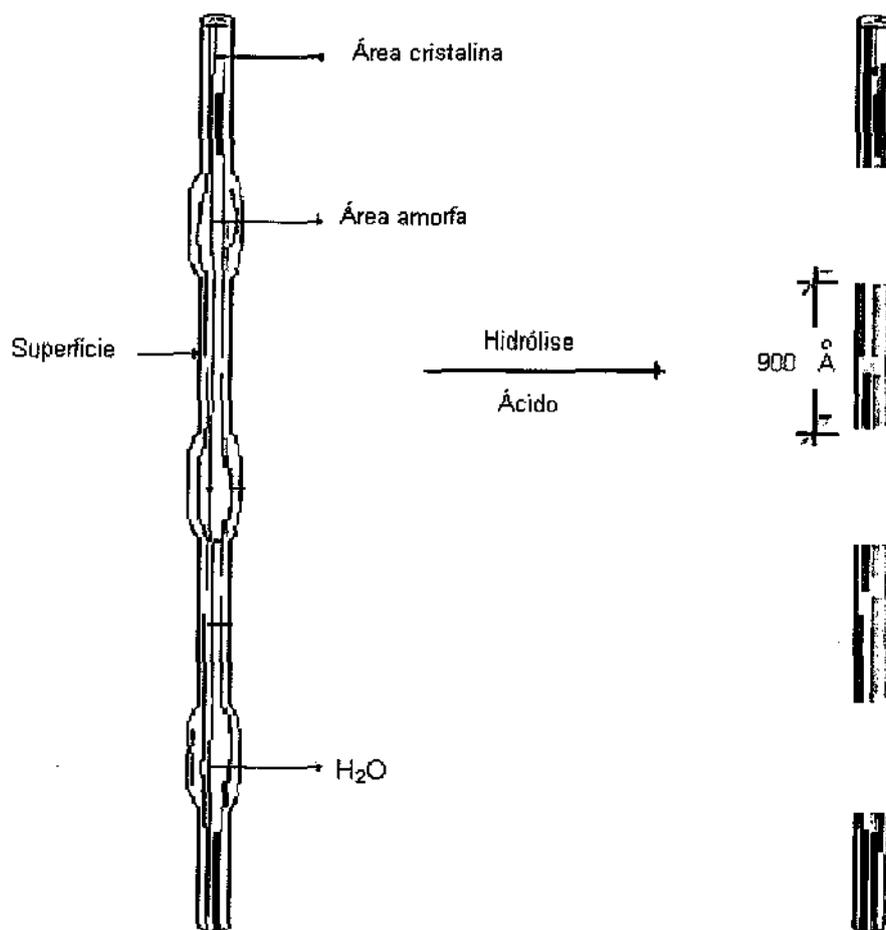


Figura 15 – Esquema das regiões cristalinas e amorfas na microfibrila celulósica. JÖSRTRÖM, (1999)

III. 3.1.6.2. Reações de Hidrólise e Condensação da D-Glucose e Celulose. BARRICHELO (1989).

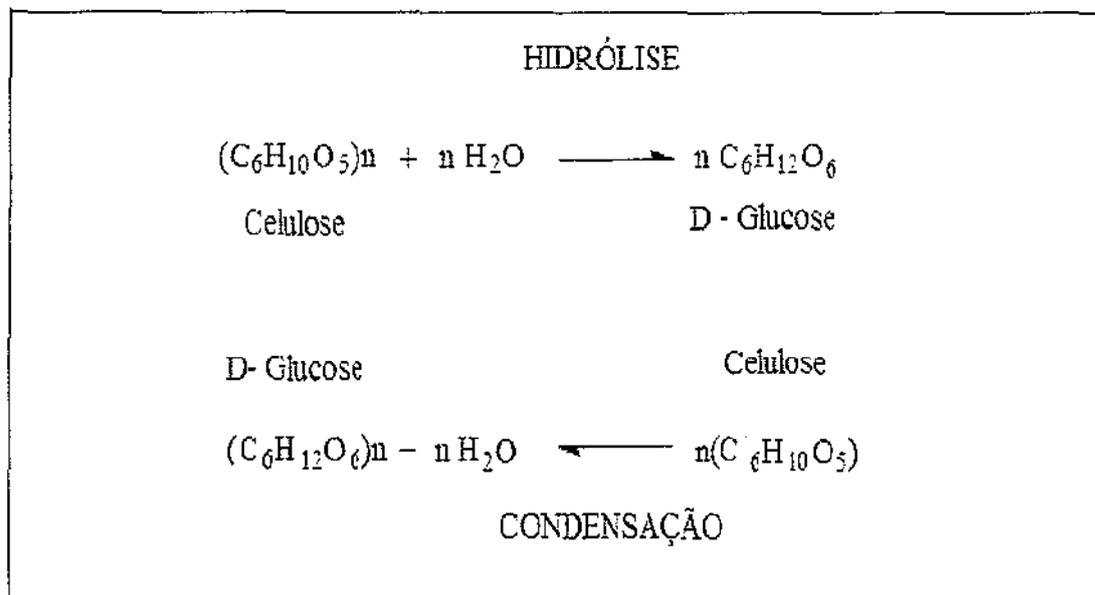


Figura 16: Hidrólise e condensação da celulose. UMBERTO (2005)

O n refere-se ao número de unidades anidrogucose repetidas numa molécula de celulose e é comumente designada como Grau de Polimerização - GP. O peso molecular da celulose, portanto é, igual para todos os propósitos práticos a $162 \times GP$.

Pelo fato da estrutura piranósica da D-Glucose envolver os 5 grupos hidroxilas, apenas os grupos 1 e 4 permanecem disponíveis para a formação das pontes entre as unidades de glucose, desta forma provou-se que as ligações são do tipo 1,4 - β glucosídica. A ligação 1,4 - β distingue a celulose da fração linear do amido que é um polímero 1,4 - α -D-anidrogucose. A ligação beta resulta numa rotação de 180 graus do plano de unidades alternadas de glucose resultando numa cadeia molecular balanceada que torna possível uma molécula de cadeia linear capaz de se orientar em estruturas fibrosas e cristalinas de alta resistência à tensão, ao contrário das moléculas de amilose que assumem formas espirais e não formam fibras sob condições normais. A celulose possui uma extremidade redutora no carbono 1, e outra não redutora no carbono 4, e reconhece-se que no seu estado natural e não degradado a celulose só contém monômeros D-glucose.

III. 3.1.6.3. Histerese BROWNING (1967)

A celulose, embora seja insolúvel em água, possui grande afinidade com esta. Quando seca, absorve a umidade do ar até alcançar um equilíbrio com a atmosfera; a quantidade de água é progressivamente aumentada. Se a absorção é elevada até o ponto de saturação e a umidade relativa do ar é progressivamente diminuída, a quantidade de água absorvida também decresce de forma progressiva, porém os novos valores de equilíbrio, para uma dada umidade relativa do ar são ligeiramente mais altos do que os para a curva de absorção. Este fenômeno é conhecido como Histerese.

A explicação para o fenômeno da Histerese baseia-se na interconversão da ponte de hidrogênio de celulose-água e celulose-celulose. Durante a dessorção, muitas pontes de hidrogênio entre a celulose e a água, são convertidas em pontes de celulose-celulose, as quais somente podem ser desfeitas pela absorção de água à pressão de vapor elevada. A Figura 17 apresenta as isotermas de absorção e dessorção para a madeira e o algodão. O fenômeno da Histerese também é observado com outros líquidos polares além da água.

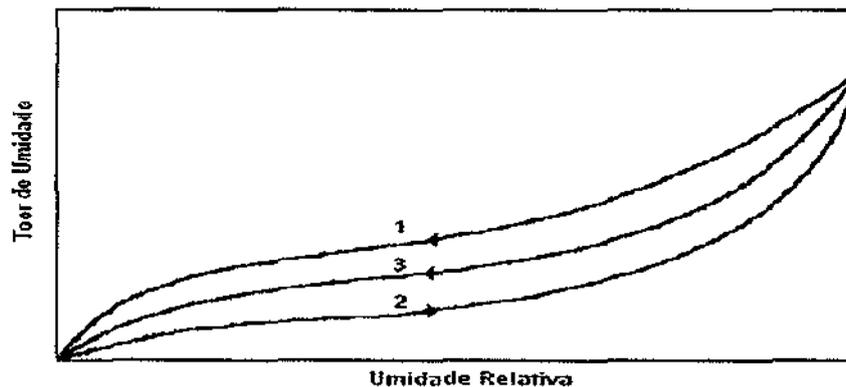


Figura 17: Histerese, curvas de dessorção e adsorção do tipo sigmóide, típica da celulose e madeira. FENGEL, (1989)

Adsorção do tipo Sigmóide é sempre polimolecular. Toda formação de soluções sólidas (adsorção de vapor de água em celulose e madeira) segue este tipo. Neste caso, a adsorção de superfícies é baixa em comparação à adsorção que ocorre dentro das substâncias sólidas (parede celular).

III. 3.1.6.4. Reatividade da Celulose FENGEL(1989).

As reações da celulose com compostos inorgânicos são governadas em grande parte, pela sua constituição molecular e estrutura física. Além da capacidade de sofrer hidrólise que equivale à ruptura nas ligações hemiacetálicas entre as unidades de anidroglicose, a celulose reage através dos grupos alcoólicos e grupos hemiacetálicos (grupo terminal redutor). Os grupos alcoólicos podem sofrer, principalmente, reações de adição, substituição e oxidação. Os grupos redutores geralmente reagem através de redução e oxidação.

Como ressaltado anteriormente, cada macromolécula é formada de unidades de anidroglicose contendo cada uma 3 grupos OH (um álcool primário e dois alcoóis secundários). Conseqüentemente, a reatividade da celulose está em função da acessibilidade dos grupos OH para reagirem e/ou possibilidade do reagente penetrar através das microfibrilas. Se o reagente penetra unicamente na região amorfa da estrutura, a reação aumenta, mas o produto final será desuniforme porque não ocorrerão reações nas regiões cristalinas.

Uma vez que a estrutura das fibras celulósicas naturais é bastante heterogênea, é lógico se supor que existem regiões de variável acessibilidade aos reagentes químicos. Desde que se mantenha a estrutura cristalina da celulose, todas as reações das microfibrilas se iniciam na superfície e continuam para o interior das mesmas. Existem dois casos em que não ocorrem reações das microfibrilas, conduzindo a reatividade insatisfatória.

O inchamento da celulose, principalmente o intracristalino, aumenta à acessibilidade dos reagentes e como conseqüência a reatividade. Por essa razão em geral, utiliza-se de soluções cáusticas para a indução desse fenômeno.

Os pré-tratamentos para inchamento da celulose são práticas usuais na indústria de derivados de celulose, pois isso aumenta a reatividade da celulose.

O inchamento, principalmente o intramolecular, expõe as superfícies das fibrilas aos reagentes e assim cada fibrila reage ao longo de seu comprimento.

As reações mais importantes a serem destacadas para a celulose correspondem a:

- reações das ligações glucosídicas (degradação da celulose);
- reações de adição;
- reações de substituição.

III. 3.1.6.5. Reações das ligações glucosídicas JANES (1969) FENGEL (1989),

Como reação das ligações glucosídicas entende-se o rompimento das mesmas entre os monômeros de glucose. Esse rompimento dependendo das condições pode se estender por toda a cadeia de celulose, daí porque a reação ser muitas vezes denominada de degradação da celulose.

Em geral o rompimento das ligações glucosídicas leva ao rompimento de moléculas com menor grau de polimerização, o que afeta diversas propriedades da cadeia molecular da celulose (viscosidade, peso molecular, resistência, etc.).

Em alguns casos a degradação da celulose é desejada como, por exemplo, nos estudos sobre sua estrutura física e química, bem como nos processos de obtenção de açúcares a partir da madeira. Mas em verdade, na maioria das aplicações industriais da celulose, a degradação é indesejável para evitar-se, por exemplo, a diminuição de sua resistência física.

III. 3.1.6.5.1. Degradação hidrolítica FENGEL (1989).

Este tipo de reação refere-se à cisão da ligação acetal da cadeia de celulose pela ação de um ácido ou base. Em geral a hidrólise leva a um aumento no poder de redução da mistura da reação devido ao aumento do número de grupos redutores.

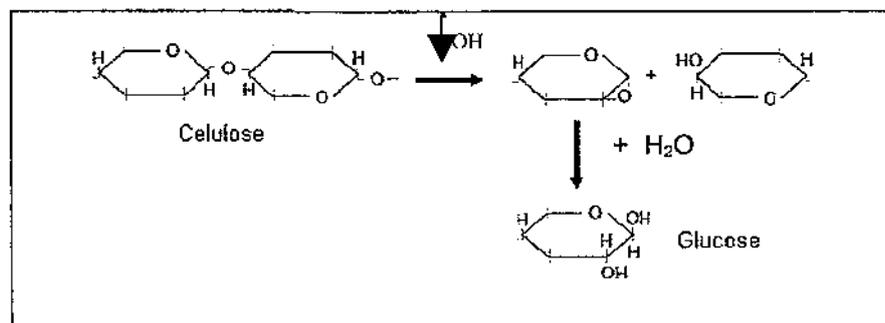


Figura 18: Hidrólise alcalina da celulose. MARRA (1992).

O nível de degradação hidrolítica evidentemente está na dependência de uma série de fatores como: origem da celulose, concentração do agente químico de degradação, temperatura, etc. A degradação hidrolítica pode ser homogênea ou heterogênea, dependendo se a celulose é, respectivamente, solúvel ou não no meio de reação. Por exemplo, em ácido fosfórico concentrado, o qual é um solvente da celulose, ocorre degradação homogênea enquanto que em ácido sulfúrico ou clorídrico concentrado ocorre degradação heterogênea pelo fato da celulose não ser solúvel nesses ácidos. A hidrólise alcalina da celulose está representada na Figura 18.

A hidrólise heterogênea da celulose é mais importante industrialmente do que a homogênea. Esta ocorre principalmente, na manufatura de acetato da celulose, enquanto aquela ocorre tanto em processos de cozimento e branqueamento de materiais lignocelulósicos como nos processos de fabricação de derivados de celulose.

A hidrólise homogênea gera como produto final D-glucose. O procedimento tradicional para se chegar até ela consiste no tratamento da celulose com ácido sulfúrico de concentração elevada (51 a 75%) ou ácido fosfórico concentrado (80 a 86%).

Na hidrólise heterogênea a celulose mantém sua estrutura fibrosa. Primeiramente, tem-se o ataque e a solubilização da celulose das regiões amorfas, mais acessíveis à penetração do reagente. Em seguida, a velocidade de hidrólise diminui, correspondendo à degradação da celulose das regiões cristalinas ou ordenadas. A fração mais facilmente hidrolisável representa, geralmente, ao redor de 10 a 12% em peso da amostra de celulose.

III. 3.1.6.5.2. Degradação por compostos oxidantes FENGEL (1989).

A celulose é facilmente oxidada, sendo os grupos hidroxilas e aldeídicos os pontos mais suscetíveis ao ataque. A maioria dos processos de oxidação ocorre ao acaso e levam, principalmente, à introdução de grupos carbonilas e carboxilas em várias posições das glicoses da cadeia de celulose. As ligações glucosídicas ativadas pelos grupos introduzidos na cadeia de celulose podem

sofrer degradação em meio ácido ou alcalino. Portanto, a degradação oxidativa consiste de uma oxidação seguida de degradação hidrolítica.

A reação de oxidação, também denominada oxixelulose, pode conter quantidade, natureza e distribuição variada de grupos oxidados, dependendo do tipo de agente oxidante usado e das condições de reações empregadas. Alguns oxidantes têm ações específicas, atacando e formando apenas determinados grupos. Dentre esses oxidantes de ação específica, encontra-se o hipiodito, o clorito e o periodato. Os dois primeiros, sob condições cuidadosamente estabelecidas, oxidam apenas os grupos aldeídicos para grupos carboxílicos (Figura 19) e, o último, oxida os grupos hidroxilas dos carbonos 2 e 3, para grupos aldeídicos (Figura 20).

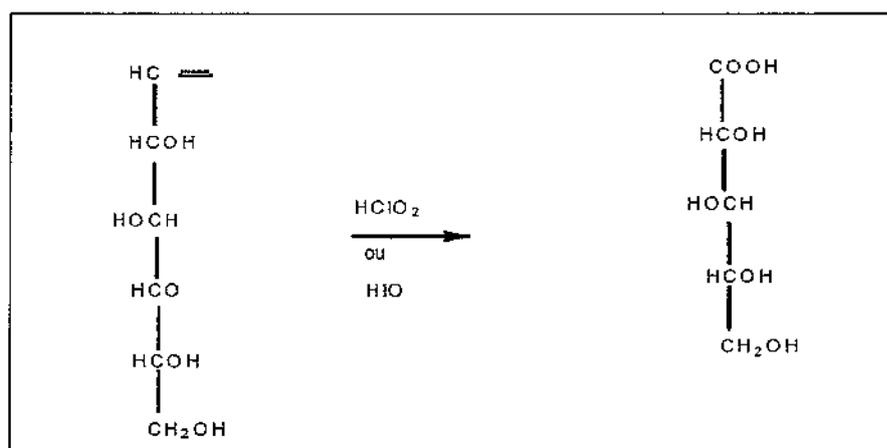


Figura 19 – Reação de oxidação da celulose com hipiodito e/ou hipoclorito. WENZL (2001)

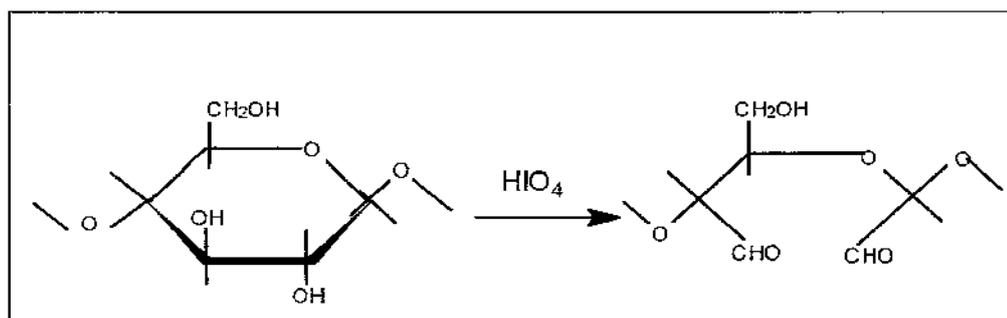


Figura 20: Reação de oxidação da celulose com periodato. WENZEL (2001)

Dentre os agentes não específicos, encontra-se o cloro-hipoclorito e o ácido crômico, que tanto oxidam os grupos aldeídicos terminais, como os grupos hidroxilas, para carbonilas e carboxilas (Figura 21). No sistema cloro-hipoclorito, dependendo do pH, tem-se a predominância ou totalidade de cloro (em pH baixo) ou de íons hipoclorito (em pH alto). O ácido hipocloroso, presente em toda faixa de pH, embora predomine entre pH 3 e 6, é provavelmente, o oxidante ativo do sistema. No tratamento com cloro-hipoclorito, a velocidade da reação de oxidação da celulose e a natureza dos grupos oxidados dependem do pH da solução, sendo que a velocidade máxima da reação ocorre em pH 7. O dióxido de cloro, ao contrário dos outros oxidantes, possui pouca reatividade com relação à celulose, fato importante no seu uso como agente alvejante não degradante.

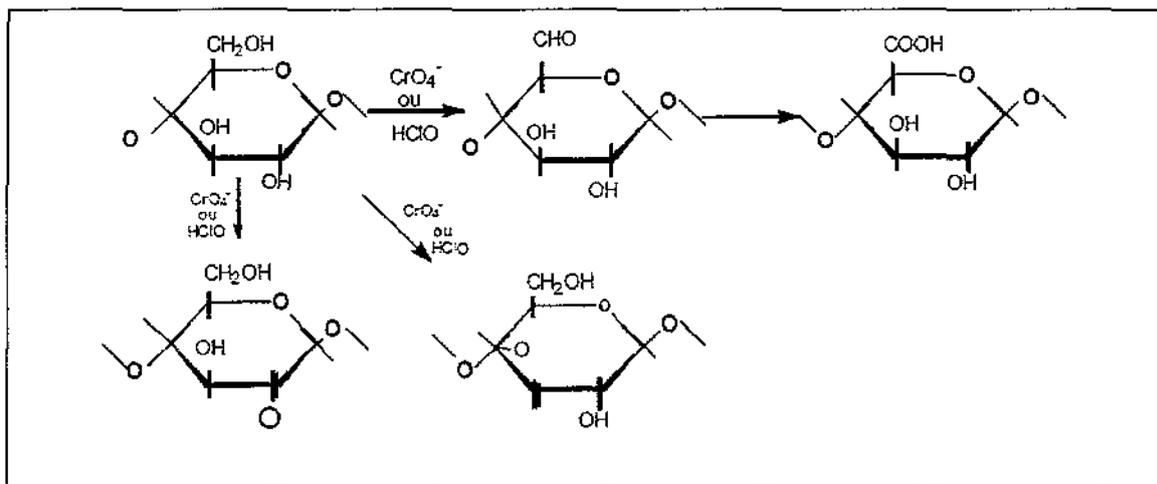


Figura 21: Reação de oxidação da celulose com hipoclorito e ácido crômico. WENZL (2001)

III. 3.1.6.5.3. Degradação por microorganismos BARRICHELO (1989).

A degradação biológica da celulose consiste em uma hidrólise enzimática catalisada pela celulase, a qual é uma enzima que ocorre amplamente em fungos e bactérias.

A degradação enzimática é bastante semelhante à degradação hidrolítica. Porém, no primeiro caso, ao contrário do que ocorre no segundo, o ataque é localizado, devido às moléculas de enzima serem grandes e, portanto, não

poderem se difundir prontamente na celulose. Isso também contribui para o fato de que, na degradação microbiológica, embora haja perda de resistência da celulose, conforme a degradação se dá, esta não é acompanhada por uma grande diminuição do peso e do grau de polimerização da celulose.

III. 3.1.6.6. Reações de adição BROWNING (1967) BARRICHELO (1989).

Os componentes químicos que proporcionam a ocorrência de reação de adição com a celulose, em geral, são agentes de inchamento. Por esta razão tais compostos, além de compostos de adição, são também chamados de compostos de inchamento.

A reação de adição se inicia pela quebra das pontes de hidrogênio, entre as cadeias adjacentes de celulose, no decorrer do fenômeno de inchamento, devido à entrada do agente.

Em tal estrutura intumescida, um reagente químico pode penetrar e propagar-se livremente, chegando a formar derivados de celulose relativamente homogêneos. Na formação de compostos de adição é necessária uma concentração mínima do agente intumescedor. Esta concentração depende do tipo de reagente, da temperatura em que a reação ocorre e da estrutura física da amostra de celulose.

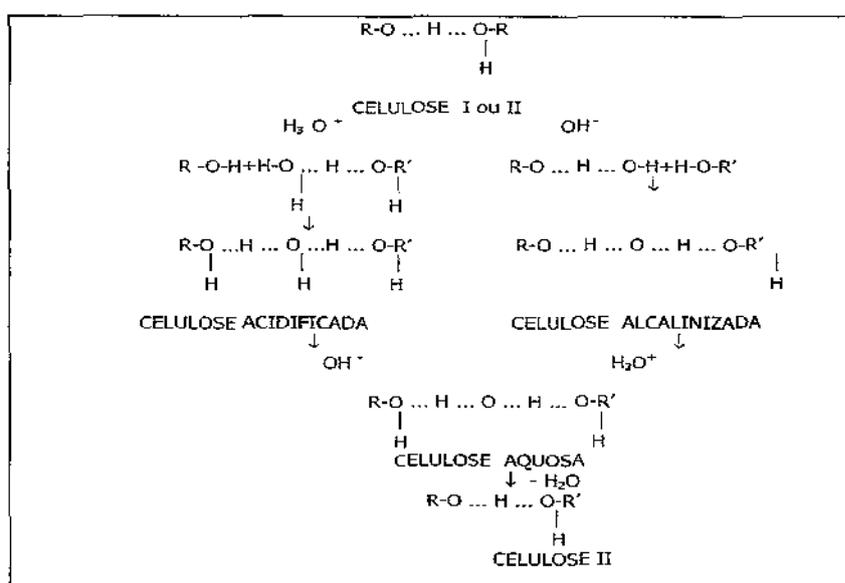


Figura 22: Formação de compostos de adição. UMBERTO (2005).

Para visualizar sob o ponto de vista químico a formação de um composto de adição, a Figura 22 mostra o mecanismo que ocorre quando a celulose é tratada com ácidos e bases: os íons hidroxônios (H_3O^+), do ácido, são doadores de prótons e os íons hidroxilas (OH^-), da base, receptores de prótons; ambos são capazes de destruir as pontes de hidrogênio existentes entre os grupos hidroxilas da celulose, pela formação das suas próprias pontes de hidrogênio com esses grupos. A introdução do agente de adição entre as cadeias de celulose leva ao inchamento da fibra e, como já mencionado anteriormente, se o agente empregado for muito volumoso, as cadeias de celulose são tão afastadas uma das outras que as fibras entram em solução. Por outro lado, a estabilidade dos compostos de adição é condicionada à presença de excesso do agente intumescedor, sendo que a remoção deste excesso causa regeneração da celulose conforme está ilustrado na figura 22, onde a remoção do ácido ou da base leva à celulose regenerada.

Os compostos de adição são importantes como intermediários para a produção de outros derivados da celulose (ex: éteres, xantatos, etc.). Isto porque compostos de adição são mais reativos que a celulose propriamente dita e produzem derivados mais uniformes. Os compostos de adição de celulose podem ser divididos em quatro.

Grupos principais: celuloses alcalinas, celulose ácidas, amino-celuloses e celuloses salinas.

Destas, as mais importantes são as celuloses alcalinas ou álcaliceluloses e, portanto, somente elas serão destacadas a seguir:

III. 3.1.6.6.1 Reação de adição da celulose com bases para a obtenção de celuloses alcalinas BARRICHELO (1989).

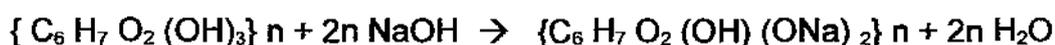
É a reação de adição mais importante do ponto de vista industrial e é utilizada para duas finalidades:

1 - Aumentar o brilho e resistência à tração das fibras de algodão (para a indústria têxtil) através do processo denominado Mercerização (descoberto por John Mercer em 1844).

2 - Estágio intermediário da produção de outros derivados da celulose. Entre eles se destaca a produção de xantatos de celulose, matéria-prima para obtenção de "viscose", "rayon" e papel celofane.

A principal celulose alcalina é obtida pelo tratamento com hidróxido de sódio. Dependendo da temperatura e concentração de NaOH são obtidos uma série de diferentes produtos. Para a mercerização se emprega temperatura ambiente e solução de NaOH a 12-18%.

A título de ilustração seguem algumas reações de adição entre a celulose e o NaOH:



No caso das celulosas alcalinas, deve-se destacar que aquelas obtidas a partir de compostos de adição em que a ação deste em termos de inchamento e reação é tal, que praticamente provoca o rompimento entre as pontes de hidrogênio entre as cadeias. Tal fenômeno leva a dissolução da celulose e os compostos que o provocam são considerados como solventes da celulose. As bases de amônio e de cobre entre as inorgânicas são, talvez, os melhores solventes para a celulose e os mais importantes do ponto de vista comercial e para o uso em laboratório. Entre elas destaca-se o hidróxido de tetramincobre (II) $Cu (NH_3)_4 (OH)_2$ conhecido como reagente de Schweizer, cuam, cupram e cuoxan. Entre as bases orgânicas há uma série delas que atuam efetivamente como solventes para a celulose.

É importante preparar compostos de celulose altamente reativos, isto é, com grupos OH acessíveis, mesmo em um meio pouco propício a favorecer o intumescimento. Para tal, trata-se à celulose primeiramente com um bom agente intumescedor (por exemplo, hidróxido de sódio) e depois se substituir, sucessivamente, as moléculas deste pelas de um composto orgânico, o qual serve para manter o retículo cristalino da celulose expandido, porém não apresenta interação com os seus grupos hidroxilas. Os compostos resultantes desta

substituição são denominados de “inclusão”, porque os agentes orgânicos, que por si próprio seria incapaz de intumescer o retículo da celulose, estão de fato “incluído” nele.

Os compostos de inclusão, como a celulose assim preparada é chamada, por serem altamente reativos, são utilizados na preparação de derivados de celulose. Possuem a vantagem do agente incluído não competir com o reagente, pelos grupos hidroxilas da celulose.

III. 3.1.6.7. Reações de substituição da celulose BARRICHELO (1989).

As reações de substituição ocorrem nos grupos hidroxilas da celulose.

Uma vez cindidas as pontes de hidrogênio entre as cadeias de celulose e conseguindo o intumescimento intracristalino (reações de adição), os grupos hidroxilas são capazes de reagir como qualquer grupo hidroxila alifático. Conseqüentemente, podem ser esterificados, de acordo com métodos já tradicionais.

III. 3.1.6.7.1. Esterificação da celulose BROWNING (1967).

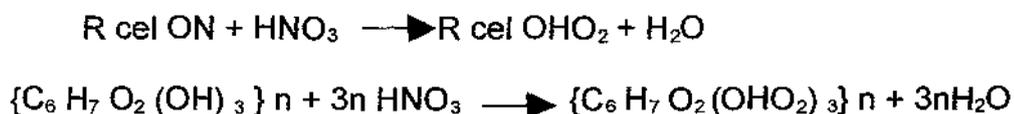
A esterificação é conduzida, normalmente, em meio fortemente ácido. Nesta reação forma-se uma molécula de água por molécula de éster, o qual, mesmo em presença de pequena quantidade de água, tende a hidrolisar, formando os componentes primitivos (álcool e ácido). Portanto, durante a esterificação deve-se garantir a remoção da água formada, o que é conseguido, geralmente, pela aplicação de quantidade adicional de um ácido com declarado poder desidratante. Na reação de esterificação, a celulose pode reagir com ácidos minerais e orgânicos produzindo respectivamente ésteres inorgânicos e ésteres orgânicos.

Ésteres inorgânicos

Os principais ácidos minerais que produzem ésteres da celulose são: sulfúrico, ortofosfórico e nítrico. Estes ácidos formam com a celulose compostos

cristalinos e podem dissolvê-la se a concentração for adequada. Os ésteres inorgânicos mais importantes são os nitratos, obtidos por nitração da celulose.

A nitração da celulose é conseguida tratando-se a mesma com uma determinada mistura nitrante, sob condições padronizadas e rigorosamente controladas. Industrialmente, a mistura para nitração total possui a seguinte composição: 22% HNO₃, 66% H₂SO₄ e 12% H₂O. Quando se deseja uma nitração parcial se emprega a mistura: 21% HNO₃, 61% H₂SO₄ e 18% H₂O. A reação de nitração pode ser representada por uma das equações abaixo:



A quantidade teórica de nitrogênio na trinitrocelulose é 14%, porém difícil de ser conseguido. É normal se encontrar teores de N oscilando entre 13,2 e 13,9% quando se faz a nitração total empregando-se a mistura HNO₃/H₃PO₄/P₂O₅.

O uso final dos nitratos de celulose é determinado pelas suas propriedades físicas e mecânicas, que em última análise dependem do grau de polimerização e do grau de substituição (GS) do produto.

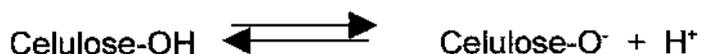
III. 3.1.7. Tingimento de fibras celulósicas com corantes reativos: BIRD (1975).

Por muitos anos havia um anseio de se obter tingimentos sólidos mediante reação do corante com a celulose. Após inúmeros trabalhos, em 1956, a ICI lançou no mercado os primeiros corantes reativos para celulose, os quais foram obtidos a partir do cloreto cianúrico. Os grupos reativos desses primeiros corantes eram Di clorotriazina e Mono clorotriazina. Desde então, houve um enorme desenvolvimento científico e foram criados diversos grupos químicos que possibilitam ligações mais estáveis com a celulose. Com o advento dos

corantes reativos surgiu um novo princípio de tingimento que consiste na adsorção do corante e em seguida, reação com a celulose, formando ligação covalente.

Princípios teóricos do tingimento com corantes reativos:

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_x$ é um polissacarídeo de alto peso molecular. Os corantes reativos reagem com os grupos hidroxílicos da celulose e para que ocorra a reação, há necessidade da ionização da celulose, como mostra a reação:



A ionização da celulose aumenta com o aumento da alcalinidade do banho: a concentração de íons g/l de celulose-O⁻ aumenta em 10 vezes para cada aumento de uma unidade de pH entre 7 e 11. Assim a reação entre corante e celulose ocorre em meio alcalino.

Existe duas razões para adição de álcali no processo de tingimento com corantes reativos: 1. Ionização da celulose; 2. neutralização do ácido formado durante a reação.

A estrutura de um corante reativo consiste basicamente em três grupos funcionais:

- Grupos cromóforos: responsável pela cor;
- Grupos solubilizantes: são grupos sulfônicos, responsáveis pela solubilidade e também pelo grau de migração, substantividade e lavabilidade.
- Grupos reativos: são os que caracterizam os corantes reativos. Estes que irão reagir com a celulose.

Reatividade do corante:

A reatividade é medida pela velocidade da reação em função da concentração de álcali e temperatura. Quanto maior a concentração alcalina ou a temperatura que o processo necessita para reagir, menor a sua reatividade. A maior ou menor reatividade de um corante reativo não significa que ele é melhor ou pior.

Em ambiente alcalino ocorrem duas reações, uma desejável com a fibra e outra indesejável, porém inevitável, com a água. Estas reações podem ser:

III. 3.2.7.1. Processos de tingimentos com corantes reativos: BIRD (1975), GIORDANO (2005).

Para tingimentos de celulose com corantes reativos existem três tipos de processos de tingimentos:

1. Por esgotamento: consiste em tingir o material têxtil em equipamentos no quais ocorra circulação do banho de tingimento e ou do tecido por um determinado tempo afim haver a montagem do corante até a exaustão destes, ou seja, o tecido fica em contato com o banho de tingimento por um certo período.
2. Semicontínuo: Processo no qual o tecido é impregnado com o banho de tingimento no foulard e em seguida permanece em repouso por um determinado tempo, após então é feita a lavagem posterior em equipamento de circulação tal qual no processo por esgotamento.
3. Contínuo: Aqui tanto a impregnação como as lavagens posteriores são realizadas na mesma seqüência, sem interrupção.

Neste trabalho utilizaram se os processos semicontínuos denominados de *Pad Batch* (impregnação – repouso – lavagem posterior) e *Pad-dry-termofix* (impregnação-secagem-termofixação-lavagem posterior).

Foram utilizados estes processos devido ao mínimo efeito mecânico exercido sobre a superfície, em comparação com os processos por esgotamento. Obtém-se toque sedoso, aspecto liso, mínimo encolhimento, ótima igualização, elevado rendimento tintorial, excelente reprodutividade, baixos consumo energético, reduzido consumo de água e baixos despejos nos efluentes.

A seguir as figura 23 e 24 ilustram os esquemas de tingimento semicontínuo de tingimento com corantes reativos.

Processo *Pad Batch*

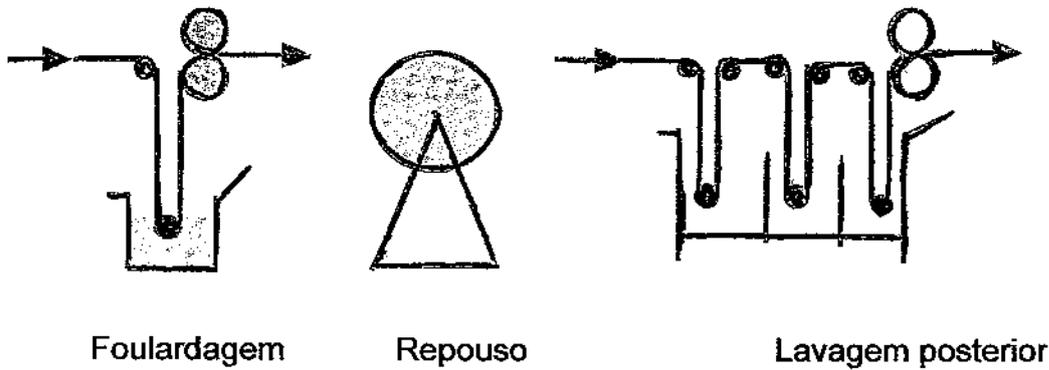


Figura 23: Esquema de tingimento de corante reativo pelo processo *Pad Batch*.
Fonte: Curso de tingimento da empresa GOLDEN (2000)

Processo *Pad Dry Termofix*

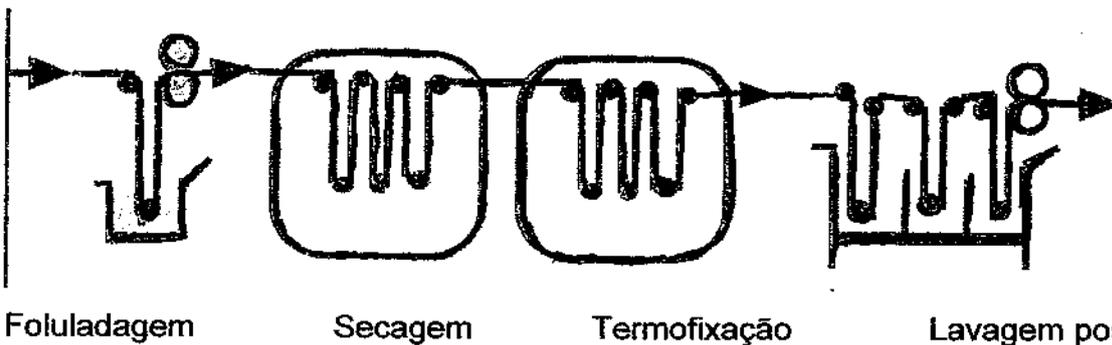


Figura 24: Esquema de tingimento de corante reativo pelo processo *Pad Dry Termofix*. Fonte: Curso de tingimento da empresa GOLDEN (2000)

III.3.2. Fibra Poliéster: FEDERSON (1987)

Desde o aprimoramento da descoberta básica de Carothers por Whinfiels e Dickson em 1941, a história do poliéster como matéria-prima têxtil tem passado, década a década, por fases, até certo ponto bem definidas. Os anos 40 são do descobrimento e incremento tecnológicos; os anos 50 são marcados pelo início da produção e comercialização na Europa e nos Estados Unidos. Nos anos 60, a grande rentabilidade impulsionava novos investimentos, mas foram nos anos 70, com as patentes iniciais expiradas, que aconteceu a grande expansão pelo mundo. Nos anos 80, mais de 60% da produção mundial, encabeçada pelo Sudeste Asiático, China e a antiga União Soviética. Na incapacidade de competir

em volume, países como Estados Unidos e Japão passaram a investir em pesquisa e desenvolvimento de novas aplicações.

Novas tecnologias de produção, como as fiações compactas; a possibilidade de utilização de matéria-prima reciclada, como a proveniente de embalagens de refrigerantes; e o desenvolvimento recente de aplicações especiais, como as fibras tintas em massa para a indústria automobilística; tem dado novo fôlego para a fibra poliéster continuar a representar praticamente metade da produção total de fibras sintéticas, e a segunda fibra mais produzida no mundo, ficando atrás apenas do algodão. FEDERSON (1997)

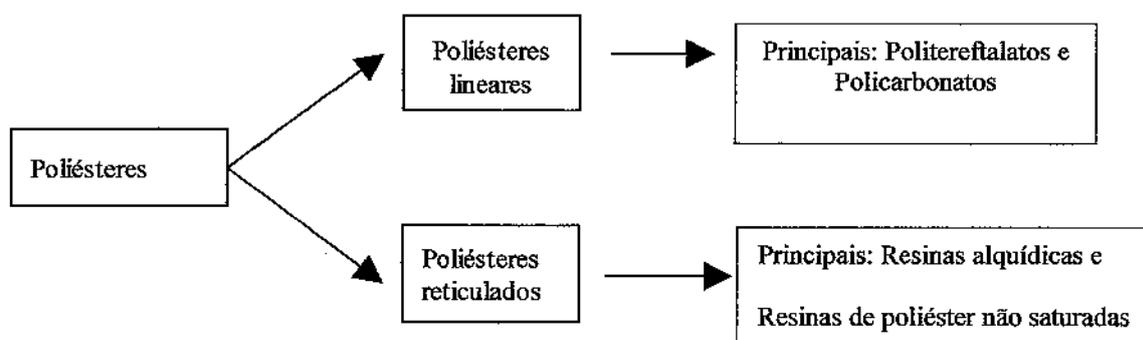


Figura 25: Classificação dos Poliésteres. BILLMEYER (1984)

A fibra poliéster é obtida através do processo de fiação por fusão (melt spinning) do polímero poliéster. Este polímero, em grande parte da produção mundial de fibras poliéster, é o poli (tereftalato de etileno) (PET), obtido pela polimerização por condensação do ácido tereftálico (ou tereftalato de dimetila) com o glicol etilênico, conforme reação abaixo:

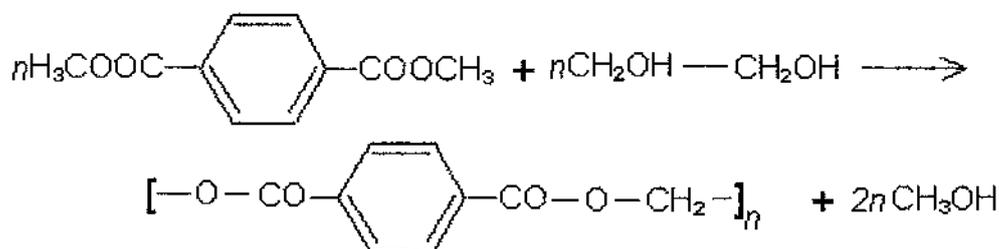


Figura 26: Reação de obtenção de poliéster. BILLMEYER (1984)

Não se parte diretamente do ácido tereftálico, pois sua insolubilidade resulta em uma difícil esterificação com glicol. Obtêm-se primeiramente o dimetiléster tereftálico e logo se efetua a trans-esterificação com excesso de glicol, a 190-200 °C, em presença de óxido de chumbo como catalisador; separa-se o metanol por destilação e se forma o poliéster aquecido em vácuo a 280 °C durante três a cinco horas.

Na fiação por fusão, o polímero na forma de pequenos grãos (*chips*) é fundido e extrudado através de fieiras e então resfriado. Como resultado desta fase do processo, dependendo das condições impostas, os filamentos de poliéster obtidos se apresentam amorfos, com baixa orientação molecular, baixa estabilidade dimensional acima da temperatura de transição vítrea ($T_g \sim 70$ °C), baixo módulo, baixa tenacidade e alto alongamento residual. Um segundo estágio, chamado estiragem, é necessária para se obter a fibra poliéster adequada às aplicações têxteis. Na estiragem é que os fenômenos da orientação molecular, da cristalização e da relaxação das tensões internas acontecem, dando a forma final da estrutura física da fibra. (BRISTON, 1989) (DOTTO, 2002)

O PET é um poliéster linear aromático tendo grupos de ácido tereftálico rígidos, e de glicol etilênico, flexíveis. No estado isotrópico, não deformado, os anéis fenileno estão situados no mesmo plano que os grupos carboxila adjacentes. Esta coplanaridade confere estabilidade à estrutura. As distâncias entre os átomos de moléculas vizinhas são distâncias normais de contato, do tipo Van der Waals. Portanto, não existem evidências estruturais que possam sugerir qualquer tipo de forças anormalmente fortes entre as moléculas. SAITO (1983).

III.3.2.1. Propriedades: ARAÚJO (1986), BILLMEYER (1984)

As propriedades das fibras de poliéster são afetadas pela estrutura das fibras.

O peso molecular médio de aproximadamente 15000 para o PET é requerido para obter melhores propriedades das fibras têxteis. Peso molecular menor fornece fibras de baixa resistência de empacotamento, peso molecular maior fornece fibras mais duras para aplicação industrial.

As fibras de poliéster podem ser compostas de região cristalina, semicristalina e amorfa. A densidade do PET amorfo é $1,33 \text{ g/cm}^3$, mas a orientação e ao aumento da cristalinidade faz com que a densidade varie entre $1,38 - 1,40 \text{ g/cm}^3$.

III. 3.2.1.1. Propriedades físicas: ARAUJO (1984), BILLMEYER (1984).

As propriedades físicas das fibras de poliéster variam com o método de manufatura e com o peso molecular do polímero. Um aumento no peso molecular causa aumento na resistência à tração e alongação e no módulo de Young. Propriedades físicas e mecânicas das fibras de PET são dadas na tabela 6.

Tabela 6: Propriedades Físicas das fibras de Poliéster. SENAI – CETIQT (2002)

	Fio (filamento)		Fibra	
	Tenacidade regular ^(a)	Tenacidade alta ^(b)	Tenacidade regular ^(c)	Tenacidade alta ^(d)
Tenacidade de ruptura (N/tex)	0,35 – 0,5	0,62 – 0,85	0,35 – 0,47	0,48 – 0,61
Alongamento de ruptura (%)	24 – 50	10 – 20	35 – 65	17 – 40
Módulo inicial (N/tex)	6,6 – 8,8	10,2 – 10,6	2,2 – 3,5	4,0 – 4,9
Peso específico	1,38	1,39	1,38	1,38
Temperatura de fusão (°C)	258 – 263	258 – 263	258 – 263	258 – 263
Recuperação elástica 5% de alongação (%)	88 – 93	90	75 – 85	75 – 85

(a) – fio para tecido e fábricas têxteis;

(b) – filamento com alta resistência, alto módulo; fio industrial;

(c) – fibra regular de 100% poliéster, fios de tapetes, blendas com celulose;

(d) - alta resistência, alto módulo; fibras para aplicação industrial.

III.3.2.1.2. Propriedades Químicas: ARAÚJO (1986), BILLMEYER (1984)

Poliéster tem boa resistência a ácidos fracos, até mesmo a altas temperaturas e é resistente a ácidos fortes à temperatura ambiente, mas se dissolve com decomposição parcial na presença de ácido sulfúrico concentrado. Podem-se deixar fibras de PET por várias semanas na água a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ que elas não

perdem a resistência, já deixando por uma semana a 100 °C sua resistência sofre uma diminuição de 20%. Base forte, como a soda cáustica, reduz a resistência. Amônia e bases orgânicas penetram na estrutura das fibras causando degradação e perdas das propriedades físicas. Têm excelente resistência a oxidantes.

Propriedades ópticas:

O PET é transparente, provido de brilho, efeito brilhante desejável para alguns fins, como vestuário. Quando esse efeito não é requerido, adicionam-se substâncias. Dióxido de titânio reduz o brilho, melhorando a brancura. Pigmentos ou tintas são adicionados durante a manufatura do polímero ou a extrusão.

Propriedades térmicas:

As propriedades térmicas das fibras de poliéster dependem de sua manufatura. A temperatura de transição vítrea (Tg), a temperatura de cristalização e a temperatura de fusão dependem das quantidades de material amorfo e cristalino.

III.3.2.2. Tingimento de poliéster BIRD (1975)

Devido à estrutura rígida e falta de sítios reativos, o PET absorve muito pouco os corantes em sistemas de tingimento convencional. Isto é particularmente verdadeiro, para fibras com altas cristalinidades, alto tenacidade e alto módulo. Fibras de poliéster são, por essa razão, tingidos quase exclusivamente com corantes dispersos, com procedimento completamente controlado e disperso com apenas hidrogênio fraco ligando a molécula do corante à fibra. A escolha do corante correta para tingimento da fibra de poliéster depende de sua afinidade com o PET, de suas propriedades semelhantes, de sua firmeza, lavagem a seco e de sua sublimação; assim como o tamanho da molécula do corante e a taxa de difusão do corante para a fibra. A taxa de tingimento depende da temperatura, tempo e "histórico" térmico da fibra. Fibras são modificadas para aumentar a eficiência do tingimento ou as propriedades. Modificações com comonomes aumentam a taxa de tingimento com dispersão do corante à pressão atmosférica. Tais fibras são utilizadas em tapetes. Fibras de poliéster contendo sulfonatos podem ser tingidas com dispersão e tingimento catiônico para efeitos multicoloridos. Essas fibras modificadas apresentam baixa tendência de

empacotamento. Adições de grupos catiônicos aos poliésteres podem causar degradação oxidativa e descoloração.

A fibra de Poliéster, dentro das fibras sintéticas que tingem com corantes dispersos é a de estrutura mais compacta e cristalina. Devido ao seu alto ponto de transição vítrea (cerca de 85°C), é necessário tingi-la a temperaturas elevadas que podem chegar até 140°C ou ainda utilizar transportadores (Carrier) nos banhos à ebulição, para que a velocidade de tingimento se torne economicamente viável.

Visto que esta fibra possui ótimas propriedades têxteis e que podem ser mescladas com outras fibras, tanto químicas como naturais, a tecnologia de tingimento foi desenvolvida extraordinariamente, existindo métodos desde os tradicionais por esgotamento até os métodos contínuos.

Os métodos de aplicação dependem da forma como se encontra a matéria. Assim o filamento contínuo se tingem por esgotamento em Autoclave à alta temperatura ou com Carrier à ebulição, ou pelo método contínuo, com impregnação do corante e posterior fixação por calor seco.

Em todos os processos seguem mais ou menos os mesmos passos, sendo estes: preparação, tingimento propriamente dita, enxágüe, lavagem reductiva e se necessário ensaboamento.

III. 3.2.2.1. Tingimento à ebulição

Quando se tingem em máquinas abertas que não podem alcançar temperaturas superiores a 100° C, é necessário o uso de um transportador para se obter uma velocidade de tintura razoável.

O Carrier são compostos de baixo peso molecular que atua modificando a microestrutura da fibra diminuindo suas tensões internas. Adicionados ao banho de tingimento aceleram a velocidade. Podem ser compostos de fenóis, aminas, hidrocarbonetos aromáticos, ésteres, entre outros.

O Carrier é usado para o tingimento em máquinas abertas.

Deve-se tomar cuidado quando se utilizam transportadores muito voláteis (tipo clorobenzeno), pois se os vapores condensarem nas paredes da máquina, podem voltar em formas de gotas, manchando os tecidos.

III.3.2.2. Tingimento sob pressão e alta temperatura:

É o processo mais racional e lógico do ponto de vista de uniformidade, penetração e solidez do tingimento. A velocidade de difusão dos corantes dispersos a 130°C é cerca de 1600 vezes superior àquela obtida a 60°C e cerca de 13 vezes superior àquela obtida a 100°C.

Naturalmente é necessário utilizar corantes estáveis à alta temperatura para evitar floculação, causando no tingimento o efeito de salpicadura. Operar à alta temperatura significa:

- Aumento de energia cinética das moléculas dos corantes.
- Aumento do inchamento da fibra (ultrapassa-se a temperatura de transição vítrea, facilitando o acesso do corante até as zonas amorfas da fibra).
- Melhor solubilidade dos corantes

É importante não superar a temperatura de 130°C, sendo maior o risco de uma região excesso de corantes absorvido, exceto nos casos onde existam dificuldades de tingimento, devido à alta ordenação da molécula (alta cristalinidade da fibra), em que sugerimos o trabalho á 135°C.

É aconselhável trabalhar em meio levemente ácido (pH 5,0 – 5,5) para garantir a não degradação da fibra e na maioria dos corantes dispersos, este é o pH ideal para a montagem do corante.

III. 3.2.3. Lavagem redutiva:

A lavagem redutiva tem por objetivo eliminar da superfície da fibra o corante e os oligômeros que por ventura tenham migrado até o exterior da fibra depositado na superfície da mesma em forma de pó branco. Este tratamento melhora a solidez à lavagem do tingimento.

III. 3.2.4. Equipamentos para tingimento

Para fios, se utiliza autoclave à pressão (HT) e para tecidos, se utilizam: Autoclave horizontal, Over Flow, Jet, Jigger (HT) e máquinas contínuas (Thermosol), dependendo da aplicação final e das características do tecido.

O menor diâmetro dos filamentos, aumenta sua capacidade de empacotamento reduzindo a porosidade e limitando a circulação de banho através do material.

Por estas considerações é aconselhável que os multifilamentos sejam tintos na forma de cordas em "Jets" e "Overs", obtendo, além de tingimentos mais uniformes, uma maior voluminosidade e corpo.

É pouco recomendável a tintura em "Foulard", pois neste processo o tecido desenvolve muito pouco as suas possibilidades de volumosidade.

É pouco recomendável também a tinturas na forma empacotada (turbos), já que neste caso, também o artigo desenvolve pouco o seu volume e se obtém toque mais agradável.

III. 3.2.5. Comportamento tintorial:

O comportamento tintorial difere-se nos tecidos de multifilamentos em comparação com os filamentos normais. Para a mesma densidade de fios, a superfície específica é maior, provocando um fator de cobertura também maior.

Quanto mais finos forem os filamentos maiores será sua área de absorção, a qual dá lugar a uma velocidade de tintura também maior que nos filamentos maiores. O aumento da velocidade de tintura se deve ao aumento líquido da adsorção do corante na superfície da fibra. Em contrapartida a difusão do corante é mais lenta, o que pode provocar tinturas desiguais, pois há uma difusão irregular do corante na fibra.

É necessário que na fase de difusão do corante 100°C a 120°C a velocidade de subida de temperatura, seja mais lenta não ultrapassando a 1°C/min, melhorando assim, a homogeneidade de montagem do corante. É importante também que o tempo à máxima temperatura seja maior que o usado habitualmente.

Deste modo diminui-se a probabilidade de tingimentos desiguais. Devido a maior área a ser tinta, será maior a quantidade de corante necessária para se obter a mesma sensação de cor.

Outras propriedades:

Fibras de poliéster apresentam boa resistência à luz solar. Elas podem se degradar pela radiação ultravioleta, porém com a adição de fibras de vidro elas estão protegidas da luz do dia. Contudo o PET é inflamável. Mesmo em blendas com algodão, que suporta a combustão, fibras de PET queimam. Poliésteres apresentam boa resistência térmica à oxidação. Finalmente, a resistência das fibras de poliéster a fungos, envelhecimento e desgaste é excelente.

O poliéster é quimicamente um policondensado termoplástico linear. O principal poliéster usado para fins têxteis é o Polietileno tereftalato, obtidos na maioria dos casos a partir da policondensação do dimetil tereftalato e o dietileno glicol, sob vácuo e a alta temperatura.

As fibras de Poliéster são elásticas e muito resistentes à tração e a fricção. São muito estáveis à luz, aos ácidos, oxidantes e aos solventes. Além disso, são fáceis de lavar e secam rapidamente.

As modernas tecnologias nos segmentos de Fiação, Tecelagem e Acabamento, podem permitir que a fibra atenda perfeitamente a exigência de sua aplicação. Essas características fazem do Poliéster, uma das mais versáteis fibras têxteis podendo ser usado na fabricação de artigos para vestuário, decoração e lar, na indústria automobilística, em artigos de passamanaria e em tecidos técnicos, entre outras aplicações.

III. 3.2.6. Técnicas de preparação de poliéster

Durante o processamento têxtil muitas vezes se faz necessário o uso de agentes de proteção e/ou lubrificação, objetivando proteger os delicados filamentos de Poliéster, durante os processos de fiação e tecimento, são usados recursos físicos e químicos como:

- Inserção de pontos de entrelaçamento
- Retorsão

- Engomagem

Após protegê-los, geralmente colocam-se agentes de lubrificação, com o objetivo de minimizar o atrito e conseqüentemente diminuir as paradas de máquina por ruptura dos fios.

Por se tratar de uma proteção apenas física, os dois primeiros itens não afetam quimicamente as propriedades de tingimento da fibra de poliéster, podendo afetar apenas as características do artigo final e no máximo diminuir a acessibilidade do banho de tingimento à fibra.

Óleos encimáticos:

Os óleos encimáticos usados em nossos produtos são compostos de óleo mineral, óleo sintético e agente emulsionante, com propriedades de lubrificação e antiestática entre outras.

Este composto é facilmente eliminado durante a purga, bastando uma lavagem à quente, levemente alcalina e com o auxílio de um detergente aniônico.

Se torna imprescindível a eliminação completa de todo o óleo encimático, pois a presença do mesmo pode afetar os processos subseqüentes de termofixação e tintura.

Agentes de engomagem:

As principais gomas utilizadas para o tecimento de filamentos de poliéster, são as do tipo:

- Poliéster
- Acrílica

É necessário conhecer com precisão o tipo de goma utilizada. Em caso de dúvida, pode-se recorrer ao teste de azul de metileno. Esse corante tingem de azul apenas a goma acrílica, deixando as gomas de policondesados de poliéster na cor original. A eliminação completa dos agentes de engomagem é imprescindível, para se obter uma boa tintura.

A goma acrílica é a mais usada atualmente no Brasil.

As diferentes constituições químicas das gomas devem ser levadas em consideração quando se faz a receita de preparação, pois resíduos de gomas podem provocar graves defeitos tintoriais e alterar as características do tecido.

Gomas de diferentes características químicas são removidas de modo diferente. Por exemplo, uma receita não adequada para determinado tipo de goma, pode precipitá-la deixando muito mais difícil a sua eliminação.

Durante termofixação, se não removida completamente no processo purga/desengomagem, a goma pode se polimerizar sobre o tecido, deixando-o com o toque rígido (empapelado) além de interferir nas propriedades tintoriais da fibra, na maioria das vezes indesejados.

III. 3.2.7. Termofixação de poliéster ARAÚJO (1986), BILLMEYER (1984).

Como é sabido o substrato possui tensões adquiridas durante seus processamento. Esta força é liberada nas operações úmidas do beneficiamento manifestando-se na forma de encolhimento ou alongamento (modificações das dimensões).

Este encolhimento torna-se mais acentuado se os banhos forem aquecidos e para evitar estas distorções deve-se fixar o substrato previamente em temperaturas superiores às das operações que posteriormente serão realizadas.

Observa-se que os substratos compostos de fibras sintéticas são os que mais sofrem problemas de estabilidade dimensional.

Existem quatro métodos para a pré-fixação dos substratos têxteis, são eles:

- a) Hidroxifixação: Neste método o substrato é mergulhado num banho aquecido onde permanece o tempo necessário para sua fixação. Por este método podem ser beneficiadas fibras, fios, filamentos, tecidos planos (feitos no tear) e de malha e confeccionados.
- b) Fixação por convecção ou fluxo de ar (Termofixação): Neste método o substrato é fixado por meio de massas de ar aquecidas que circulam por convecção. Por este motivo, leva o nome de fixação por convecção. Este

método é empregado para o beneficiamento de fios, filamentos, tecidos planos e de malha e também para confeccionados.

- c) Fixação por vaporização: Neste método de fixação o substrato recebe uma carga de vapor saturado. Esta forma é empregada para a fixação de todas as formas de apresentação de substrato.
- d) Fixação por contato: Aqui o substrato recebe a fixação em contato com uma placa aquecida. Emprega-se este método para tecidos de cala, de malha e confeccionados.

O poliéster por ser uma fibra termoplástica adquire estabilidade dimensional permanente quando submetido à alta temperatura.

Deve-se efetuar a termofixação à temperatura de 160°C à 195°C durante 30 a 60 segundos, na largura desejada e conforme gramatura pré-definida.

A termofixação pode ser realizada antes ou depois do tingimento, mas sempre que possível depois da purga. Quando a termofixação for realizada após o tingimento, devem-se selecionar os corantes para que resistam as temperaturas de termofixação, sem que migrem alterando a cor. Devem-se utilizar Ramas.

Temperatura mínima de fixação:

Baixa estabilidade dimensional

Toque macio e volumoso

Maior sensibilidade à formação de rugas (quebraduras)

Temperatura elevada de fixação:

Elevada estabilidade dimensional

Toque duro e fino

Menor sensibilidade à formação de rugas

III 3.2.5. Oligômeros: ARAÚJO (1986).

As fibras de Poliéster em geral contêm em diversas proporções, (substâncias lineares ou cíclicas) de baixo peso molecular, tecnicamente

denominado “oligômeros”. Estes oligômeros tendem a sair do substrato durante a tintura a alta temperatura e transformar-se na fase de resfriamento, em matéria insolúvel ou cristalina, depositando-se sobre o material e nos aparelhos de tintura.

A formação de depósitos é particularmente acentuada nos aparelhos de tingir com circulação. Os oligômeros podem originar manchas e véus cinzentos nos artigos em peça, além de aumentar o coeficiente de fricção (atrito).

A quantidade de oligômeros contidas na fibra é que varia muito freqüentemente de Poliéster para Poliéster, só pode ser influenciada no decurso da fabricação do fio. Por isso o tintureiro não tem alternativa senão diminuir a saída dos oligômeros da fibra procurando reduzir o seu efeito desfavorável, evitando assim que se depositem em grande quantidade sobre o material e no aparelho de tingimento.

III.4. Tratamento de Superfície de Polímeros. (SELLIN, 2002)

Os polímeros de uma maneira geral, apresentam superfícies quimicamente inertes, não porosas e com baixa energia de superfície. As poliolefinas (PP, PEAD, etc.), por exemplo, são polímeros altamente hidrófobos (apolares) e com baixa energia superficial: 31 e 32 mN/m, para PE e PP, respectivamente; ZISMAN (1964). Do ponto de vista de contaminação de superfície, a baixa energia livre superficial e a inércia química são vantajosas, porém estas propriedades tornam as superfícies destes materiais não receptivas à aderência de outras substâncias.

Um valor de energia livre superficial satisfatório varia em função da aplicação do polímero, ou seja, das exigências de adesividade requeridas. Geralmente, a superfície de um polímero deve apresentar energia livre superficial de 10 a 20 nN/m superior à do material com o qual irá interagir, COLTRO e ALVES (2001). Segundo o boletim técnico da OPP (ROSA JR., 2001) sobre o tratamento corona de poliolefinas, um polímero com energia superficial de 30 mN/m precisaria ter energia livre superficial mínima de 40 mN/m para impressão, 42 mN/m para laminação e plastificação e de 45 mN/m para união de adesivos.

Por estes motivos, produtos com estes polímeros são freqüentemente submetidos a tratamentos superficiais com intuito de alterar as propriedades de

superfície, melhorando sua molhabilidade e favorecendo a interação da superfície com solventes, adesivos, revestimentos, tintas metálicas, outros polímeros, etc.

As técnicas de modificação de superfícies mais aplicadas na indústria para melhorar adesão de polímeros são: processos estritamente mecânicos, descarga plasma/elétrica (corona, radio frequência, microondas, laser), tratamento químico por oxidação e solvente, tratamento por chama ou térmico e tratamento por UV, FOURCHE (1995), GARBASSI et al (1994).

Dentre as técnicas, o tratamento por descarga corona é amplamente utilizado devido à simplicidade, rapidez, baixa produção de resíduos e permitir tratamento superficial sob condições ambientes (temperatura e pressão).

Durante o tratamento por descarga corona, espécies ativas, tais como íons, elétrons e moléculas excitadas de oxigênio (por exemplo, corona com ar: O_2 , O^+ , etc.), bem como outras formas de radiação são geradas, as quais podem reagir com a superfície do polímero ocasionando quebra de cadeias e formação de radicais, criando assim grupos polares na superfície e conseqüentemente, aumentando a sua energia superficial e propriedade de adesão.

Além de mudança na natureza química superficial (oxidação), estudos já realizados usando descarga corona como tratamento de superfície, incluem alteração na topografia, ocasionando aumento de rugosidade ou aspereza superficial, que contribuem para facilitar a ancoragem de tintas ou adesivos na superfície de polímeros, LECLERQ et al (1977), CARLEY e KITZE (1978).

Em geral, as modificações na superfície dos polímeros ocasionadas pelo tratamento com descarga corona e outras técnicas, podem mudar em função do tempo e das condições de armazenamento destes materiais. Enquanto em alguns polímeros a propriedade superficial se mantém por várias semanas após o tratamento, em outros desaparecem da superfície em poucos dias até horas. Isto ocorre devido às cadeias poliméricas terem maior mobilidade na superfície do que no volume, em seguida reorientarem-se em resposta às condições ambientais a que estes materiais são armazenados, CHAN et al, 1996.

Apesar da modificação superficial de materiais poliméricos por descarga corona já ter sido estudada por vários autores e ser amplamente utilizada na

indústria, não se tem conhecimento deste tipo de tratamento em superfícies têxteis.

III.4.1. Tratamento mecânico:

Este tipo de modificação de superfície envolve técnicas simples como esfregação com misturas abrasivas, jateamento de areia, etc. Estes procedimentos são fáceis de aplicar, porém apresentam muitas desvantagens. É difícil controlar a quantidade de material removido no procedimento, irregularidades na superfície podem ser produzidas por deficiência no controle das variáveis do processo, e sedimentos ou areia podem continuar depositados na superfície após o tratamento, necessitando de limpeza da superfície. No entanto, métodos mecânicos de modificação de superfície são bastante usados na preparação de polímeros para adesão em outros materiais, no caso onde ligações fortes e especificações rígidas não são necessárias, SNOGREN (1974).

III. 4.2. Tratamento com reagentes químicos

No tratamento com reagentes químicos, os polímeros são imersos em reagentes químicos durante um certo período de tempo a uma dada temperatura. Nestas condições ocorre a oxidação superficial e o aumento da rugosidade, ocasionando melhora das propriedades de molhabilidade e adesão do polímero. Vários reagentes químicos (ácidos, bases, solventes, etc.) ou soluções destes podem ser usados e a escolha do reagente e das condições experimentais dependem da natureza do polímero a ser tratado.

No caso do uso de solvente, as superfícies são atacadas pelo solvente fazendo-as incharem e amolecem podendo então ser aderidas apenas com pressão moderada. O solvente deve ser suficientemente volátil para evaporar num intervalo de tempo razoavelmente pequeno, para dar uma forte adesão. Se muito solvente for usado, o polímero pode se dissolver ou distorções das partes podem ocorrer na interface da solda. Por outro lado, quantidades inadequadas de solvente resultam em áreas que não são amolecidas e então não participam na formação da solda, levando assim uma junta fraca. Ligação por solvente, na qual uma superfície de polímero solvatado é pressionada contra um substrato diferente, pode ser um meio efetivo de anexar partes de plástico a outros materiais, sem o

uso de um adesivo auxiliar. As ligações resultantes são geralmente quebradiças, sendo assim usado com melhor resultado em aplicações estáticas, KOSSOWSKY (1989).

Estudos realizados por NOVAK (1996) mostraram que a energia livre superficial de filmes de polipropileno (PP) tratados por vapor de cloreto crômico aumentou devido ao aparecimento de grupos carbonila originados da oxidação da superfície, sendo que este aumento foi dependente do tempo de tratamento e da temperatura.

BAG et al (1998) trataram a superfície de filmes de polietileno (PE) por imersão em ácido nítrico fumegante por diferentes tempos e temperatura \pm de 70°C. Análises da superfície tratada mostram a presença de grupos polares, principalmente, -COOH, C = O, -NO₂ e -NO e aumento da rugosidade, os quais ocasionam melhora na adesão dos filmes (aumento do desempenho mecânico dos laminados).

Embora o tratamento químico de superfície de polímeros usando reagentes químicos tenha mostrado resultados satisfatórios no sentido de melhorar propriedades adesivas, seu uso é complicado pelo fato de que os solventes usados e resíduos formados são indesejados do ponto de vista ambiental e progressivamente vêm sendo substituído por tratamentos menos poluentes.

III.4.3. Tratamento térmico ou chama

O tratamento por chama tem sido utilizado industrialmente há muito tempo para modificar superfícies de polietileno, polipropileno e alguns outros plásticos por ser uma técnica, relativamente simples, rápida e de baixo custo. Pode ser usado para tratar superfícies de objetos com formas irregulares e tem sido bem aplicado a filmes. Neste tratamento, o polímero é exposto à chama de um queimador com uma mistura de ar/gás fixa para obter uma chama oxidante e estável. Os gases mais usados são metano, propano e butano puros ou misturas destes. Normalmente uma chama oxidante e muito quente (1000 a 2000 °C) é utilizada. Os principais parâmetros que devem ser controlados e que influenciam

no tratamento são: composição da mistura gasosa, fluxo de ar, duração do tratamento e distância entre chama e a superfície do polímero. O contato entre a chama e a superfície do filme deve ser muito breve para evitar distorção, fusão, ou queima do material. Sítios insaturados, aumento da energia livre superficial e orientação da superfície têm sido citados como alguns efeitos do tratamento chama, FOURCHE (1995).

Estudos realizados por PAPIRER et al (1992) mostraram que o tratamento chama (mistura ar-metano) de superfície de filmes de poliolefinas (PE e PP) e copolímero poli (propileno/etileno) levou à formação de novos grupos contendo oxigênio (hidroxila, carbonila e carboxila) na superfície dos filmes, os quais segundo medidas de ângulo de contato, ocasionaram um aumento na molhabilidade e tensão superficial necessários para adesão. Os dados obtidos por ESCA mostraram a ocorrência de dois mecanismos na modificação: ataque inicial da cadeia polimérica levando a formação de grupos químicos seguido pela quebra de cadeias e degradação, a qual foi observada pela presença de materiais oxidados de baixa massa molar (LMWOM – Low molecular wight oxidized material).

GARBASSI et al (1987) estudaram os efeitos do tratamento chama em superfícies de polipropileno. A energia livre superficial do polímero aumentou aproximadamente 15 vezes em relação à do polímero não tratado. Observaram também a formação de grupos hidrofílicos e em menor quantidade, grupos carbonílicos e carboxílicos, e estes grupos favorecem a adesão entre polipropileno e tintas à base de poliuretana.

III.4.4. Tratamento por radiação de fótons ou ultravioleta.

Fótons com baixo comprimento de onda são espécies energéticas usadas para ativar muitas reações químicas. A radiação ultravioleta (UV) tem sido estudada, principalmente, para observar seus efeitos nas propriedades dos materiais poliméricos (degradação oxidativa), em processos de fotopolimerização, cura de resina e adesivos. Seu uso na modificação de superfícies poliméricas tem sido caracterizado por descargas silenciosas, simplicidade na montagem e

facilidade de manuseio, além da possibilidade de irradiar grandes áreas superficiais de geometria complexa, por exemplo, em aplicações industriais de plásticos metalizados na indústria automotiva, no campo de protetores eletromagnéticos e tecnologia de embalagens, GARBASSI et al (1994). A luz UV, em particular, possui uma profundidade de penetração limitada, no entanto alta absorção pelos polímeros propicia a quebra de ligações e alterações das propriedades dos mesmos. A modificação da superfície depende fortemente do comprimento da radiação UV, geralmente entre 250 a 400 nm, e da presença de oxigênio, sendo que outras atmosferas (N₂, Ar, etc.) também podem ser usadas.

Um grande emprego da luz UV para tratamento de superfície de polímeros esta no processo de fotocauterização, com aplicações em microeletrônica, óptica, técnicas de embalagens e placas de circuitos impressos, como mostrado em trabalhos de ESROM e KOGELSCHATZ (1992) e de ZHANG et al (1993).

VAN der WEL et al (1993) estudaram as modificações na superfície de policarbonatos (PC), derivados de bisfenol-A (PC-A) e de bisfenol de acetofenona (PC-B), quando expostos à luz UV geradas por uma lâmpada de mercúrio com comprimento de onda de 185 a 254 nm, sendo os experimentos realizados em atmosferas de argônio e ar. Os filmes de PC tratados com UV mostraram quebras de cadeias principais, reações de foto-oxidação e presença de grupos hidroxila na superfície do PC. Estes grupos -OH aumentaram a energia de superfície dos filmes melhorando a adesão entre um metal e a superfície de PC.

Estudo de auto-adesão de filmes de poli (tereftalato de etileno) (PET) utilizando luz UV produzida por lâmpada de mercúrio de alta pressão para tratamento da superfície no vácuo e no ar, foi mostrado por OWENS (1975). O processo que ocorreu durante o tratamento por UV do filme PET foi foto-oxidação levando a formação de grupos químicos responsáveis pela auto-adesão, ou seja, houve um aumento da polaridade da superfície do filme com o tratamento. Testes químicos e físicos mostraram que a ligação adesiva ocorreu entre os hidrogênios dos grupos fenólicos, criados pelo UV na superfície, com os grupos carbonilas e carboxílicos criados na outra superfície.

III.4.5. Tratamento por feixe de íons

Íons são espécies com alta capacidade de transferência de energia que podem causar vários efeitos na morfologia e estado químico de superfícies poliméricas. A interação fundamental entre um feixe de íons e um filme polimérico ocorre através de colisões elásticas e inelásticas entre os íons que são projetados e os átomos ou moléculas da superfície polimérica. Esta interação provoca, principalmente, quebra de cadeias, evaporação, carbonização, ionização e produção de radicais livres, os quais gradual e continuamente modificam ou degradam as propriedades químicas e físicas de polímeros, CHAN (1994). A modificação superficial depende da energia e do tipo de íons usado, da dose do feixe e da natureza do polímero.

Tratamentos da superfície de polietileno (PE) por feixe de íons de oxigênio e nitrogênio foram realizados por SPRANG et al (1995). Os resultados mostraram que a componente polar da energia livre superficial das amostras de PE tratadas aumentou com o aumento da energia do feixe de íons, ocasionando um aumento na energia livre superficial total do PE, o qual é necessário para melhorar as propriedades de adesão. Feixe de íons de oxigênio ocasionou maior aumento na componente polar da energia livre superficial do que o tratamento por feixe de íons de nitrogênio.

EKTESSABI e YAMAGUCHI (2000) investigaram a interação entre feixes de íons de oxigênio de baixa (1 e 3 keV) e alta (1 MeV) energia e a superfície de filmes de poli(tereftalato de etileno) (PET). Observações de microscopia de força atômica (AFM) da superfície de PET irradiada revelaram que um aumento da dose do feixe de íons aumentou a rugosidade média da superfície. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) revelaram que a radiação por feixe de íons de oxigênio ocasionou quebra das cadeias na superfície do filme e diminuição da razão atômica O/C, criando uma superfície rica em carbono.

III.4.6. Tratamento por plasma

O plasma é um estado diluído da matéria, semelhante a um gás ionizado, no qual partículas carregadas (átomos, moléculas, íons positivos e negativos,

radicais e espécies excitadas) estão em tais proporções que o meio está globalmente neutro. Plasmas iônicos são criados numa variedade de gases (He, Ar, Kr, Ne, Xe, ar, NH₃, N₂, CO₂, O₂) por meio de corrente elétrica direta (aplicada entre eletrodos), rádio frequência, ou fontes de energia de microondas e geralmente são formados em câmaras à baixa pressão (da ordem de mTorr). Os parâmetros de tratamento são: geometria da amostra/câmara, pressão, fluxo do gás e parâmetros eletromagnéticos (frequência, tensão, etc.).

Dependendo do estado térmico do gás ionizado, podem existir dois tipos de plasma, o quente e o frio. Geralmente plasmas quentes, caracterizados por temperatura média entre 1500 e 3500 °C, são usados na metalurgia em tratamentos de materiais metálicos para aumentar a dureza das ligas metálicas, revestimento superficial, etc. Os plasmas frios, com temperatura inferior a 100 °C, são mais adequados no tratamento de polímeros e materiais com baixo ponto de fusão, GARBASSI (1994).

A modificação de uma superfície polimérica exposta ao plasma ocorre através do impacto das espécies fortemente reativas do plasma com as moléculas superficiais do polímero, ocasionando reações que vão modificar a composição da superfície. As ligações iniciais dos polímeros são trocadas por novas funções, as quais alteram a energia superficial do material. A profundidade da penetração do plasma é pequena e uma quantidade de polímero é removida. O tratamento por plasma pode ser aplicado a uma variedade de plásticos incluindo poliolefinas, algodões e polímeros fluorados.

HARTH e HIBST (1993) estudaram a modificação de superfície de polipropileno (PP) em plasma de oxigênio, nitrogênio e ar à baixa pressão. Através da análise da superfície de PP tratada por plasma de oxigênio, os autores mostram que houve aumento no conteúdo de oxigênio e de átomos de C ligados a átomos de O, sendo a maior parte formada por ligações simples e em menor quantidade ligações duplas (carbonila). A funcionalização química da superfície de PP foi acompanhada por drástica melhora na molhabilidade da superfície do filme, resultando um ângulo de contato bem baixo do encontrado para o PP não tratado e ocorreu também aumento na rugosidade na superfície do filme. Comparando-se

estes resultados com os outros plasmas, nitrogênio e ar, utilizados pelos autores, o tratamento plasma de O₂ puro, levou a uma concentração de O na superfície de 15% enquanto o conteúdo de N foi negligenciável. O tratamento plasma com ar diminuiu ligeiramente o conteúdo de O a ~ 12%, porém aumentou de N a 8%, sendo este último muito próximo ao obtido por plasma de N₂. Os filmes de PP tratados por plasma foram ainda testados em diferentes aplicações, como, por exemplo, laminação de PP com alumínio, na qual testou-se a força de adesão entre os componentes e observou-se um grande aumento na adesão dos filmes tratados em relação aos não tratados.

Superfícies de fibras de polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMW-PE) foram modificadas por GAO e ZENG (1993), através de tratamento plasma de oxigênio para melhoria da adesão superficial com resina. A adesão fibra/resina aumentou quatro vezes mais depois do tratamento plasma. Monofilamentos com diâmetros maiores apresentaram melhor adesão, devido uma maior distância entre os filamentos proporcionar maior interação com a resina e também aumentar a área para formação de grupos oxigênio na superfície.

CEGARRA (1988), observou melhora na umectabilidade do algodão em cru quando se tratou com um plasma de oxigênio em baixa temperatura, indicando que os estudos efetuados, em nível de laboratório, demonstrou que a hidrofiliabilidade obtida foi similar a que se conseguiu com o sistema convencional de desengomagem e purga alcalina.

FUCHS (1999) estudou o efeito do tratamento com plasma em tecidos de algodão e tecidos de malha e observou que ocorre aumento da hidrofiliabilidade similar àquelas obtidas pela desengomagem e purga com soda cáustica, observou que o emprego de produtos auxiliares pode ser reduzido e em alguns casos eliminados, nos tecidos tratados com plasma. Determinou o tempo de penetração, em segundos, de uma gota de água através do tecido tratado, o resultados são indicados na tabela 7.

Tabela 7: Tempo de penetração de gota de água em materiais têxteis.

Tipo de material têxtil	tempo de penetração em segundos
Tecido plano de algodão (sem tratar)	998
Tecido plano de algodão (tratado com plasma)	30
Malha de algodão (sem tratar)	90
Malha de algodão (tratada com plasma)	6
Tecido de viscose (sem tratar)	37
Tecido de viscose (tratado com plasma)	20

AUMANN et al (2001) concentraram seus estudos na modificação da superfície de polietileno por plasma de oxigênio (rádio frequência e microondas) para obter superfícies com propriedades adesivas em tempos de tratamento muito baixos. Uma superfície hidrofílica caracterizada pelo aumento da componente polar da tensão superficial foi alcançada em ~ 200 milisegundos. O processo de modificação apresentou um comportamento exponencial, o qual foi dependente do tipo de plasma utilizado. O componente polar da tensão superficial alcançou um nível de saturação aproximadamente constante em ambos os plasmas.

ÖZDOGAN (2002), realizou tratamento com plasma sobre tecidos de algodão de diferentes estruturas e observou melhora na hidrofiliidade do algodão e suas propriedades tintoriais tanto nos processos descontínuos como nos contínuos.

III. 4.7. Tratamento por descarga corona

As coronas são de importância técnica considerável, sendo úteis como fontes de partículas carregadas, tanto industrialmente como academicamente no estudo de fenômenos. Geralmente são fáceis de iniciar e operar. Suas principais aplicações são: modificações de superfície de materiais para alcançar propriedades adesivas (FARLEY e MEKA, 1994), neutralização de cargas estáticas em carpetes (KESSLER e FISHER, 1997), precipitadores eletrostáticos (CHAN e BAI, 1999), crescimento microbial em filmes poliméricos para acelerar a biodegradação (MATSUNAGA e WHITENEY, 2000), remoção de gases poluentes (KOGOMA et al, 2001), tratamento de água e de efluentes líquidos (YAN et al, 2001), etc.

A descarga corona é produzida em um gás (ar, N_2 , O_2 e outros) quando um potencial elétrico adequado é aplicado entre dois eletrodos metálicos, por exemplo, uma ponta e um plano ou outras geometrias: esfera-plano, bastão-plano, placas paralelas, etc. Nas regiões de alto campo elétrico, ocorre a ionização do gás produzindo vento corona (ocasionado pela colisão de elétrons com as espécies gasosas durante sua passagem pelo espaço entre os eletrodos) e espécies ativas (íons e moléculas excitadas). No caso da aplicação da descarga corona para tratamento de superfície, se um material (por exemplo, um polímero) for colocado sobre o plano (figura 27), as espécies ativas podem agir sobre ele e causar modificações na sua superfície.

A placa é geralmente coberta com um material isolante (borracha de silicone e cerâmica) para prevenção de arcos entre os eletrodos. Os parâmetros que influenciam nas propriedades superficiais dos filmes tratados por descarga corona são: tensão aplicada, distância entre a ponta e o filme, tempo de tratamento, atmosfera utilizada, umidade relativa e temperatura.

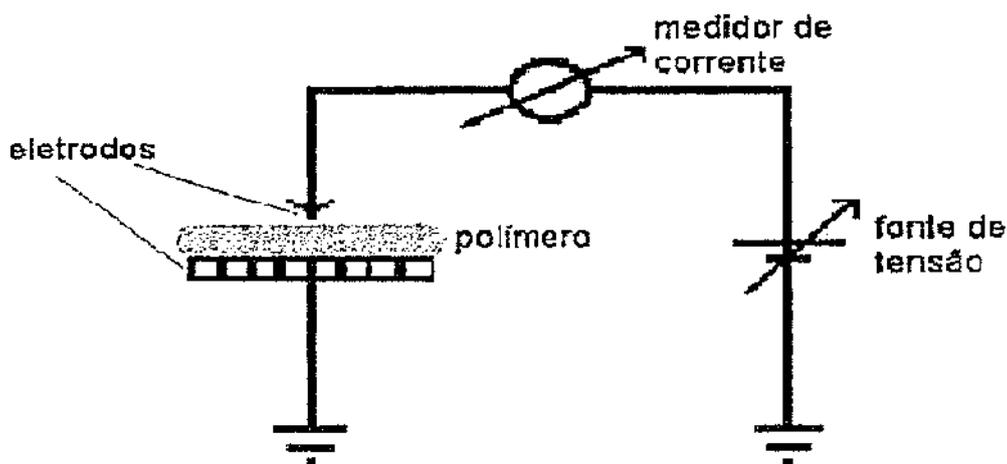


Figura 27: Sistema corona ponta-plano, SINÉZIO (1990).

A corona pode ser positiva ou negativa quando se aplica uma tensão positiva ou negativa no eletrodo, respectivamente. Tipicamente, em ar

atmosférico, a corona negativa pode passar através dos seguintes estágios (ou descargas) quando a corrente é aumentada (geralmente pelo aumento de tensão):

- 1) Corrente não auto-sustentada;
- 2) Corrente pulso Trichel (auto-sustentada);
- 3) Luminosidade estacionária;
- 4) Correntes contínuas;
- 5) Rupturas por faíscas

No caso das coronas positivas têm-se, tipicamente, os seguintes estágios (ou descargas).

- 1) Corrente não auto-sustentada;
- 2) Pulsos explosivos e/ou correntes contínuas (não-sustentadas) observada em gases eletrônicos;
- 3) Luminosidade e/ou corrente contínua de pré-ruptura;
- 4) Ruptura por faísca.

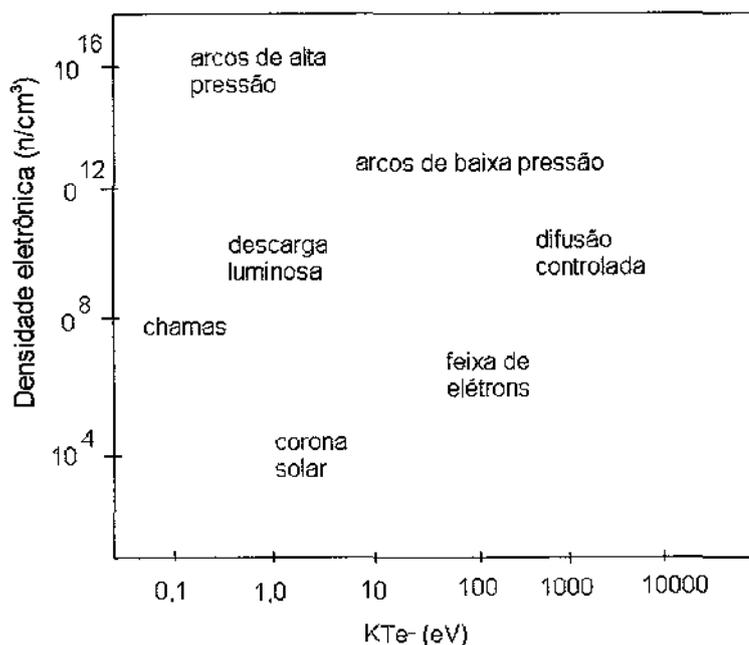


Figura 28: Densidade em função da energia dos elétrons (n : número de elétrons), KOSSOWSKY (1989).

O plasma utilizado para introduzir elementos intersticiais na superfície de materiais é a descarga luminosa visível, KOSSOWSKY (1989); sendo que os demais estágios, ou não são eficientes para gerar as espécies necessárias e modificar a superfície ou podem danificar o material, por exemplo, causando ruptura. Pode ser visto na figura 28, que uma descarga luminosa plasma contém uma alta densidade de elétrons ($1 \times 10^{12} / \text{cm}^3$) com uma energia média na faixa de 1 e 20 eV. Os elétrons desta faixa de energia são muito efetivos na ionização ou dissociação de moléculas diatômicas para produzir precisamente as espécies que são necessárias para o processo, ou seja, átomos quimicamente ativos.

III.4.7.1. Efeito da Descarga Corona em Superfície de Polímeros

A primeira vez que se aplicou descarga corona em materiais têxteis foi em 1956, por Paul Kassenbeck, no Instituto Têxtil da França. Aplicou-se corona sobre lã mohair. O objetivo de todos os tratamentos com corona sobre lã é obter uma fibra que não encolha, similar à obtida com outros tratamentos a base de ácidos.

A descarga corona, em ar atmosférico, consiste de íons carregados positivamente, elétrons, espécies excitadas ou metaestáveis de oxigênio e nitrogênio. As espécies metaestáveis de oxigênio reagem com moléculas na atmosfera para gerar ozônio, um poderoso agente oxidante. As energias das partículas (1-20 eV) são suficientes para quebrar ligações C – C e C – H (2, 54 eV e 3, 79 eV, respectivamente) e gerar radicais livres na superfície do polímero, os quais podem reagir com átomos de oxigênio e formar grupos polares (principalmente, COH, C = O, C – O), FARLEY e MEKA (1994). As seguintes reações são propostas (veja figura 29) para representar a oxidação da superfície de polipropileno (PP).

Este mecanismo envolve apenas oxigênio como espécies reativas, porém outras possibilidades podem existir para introdução de funcionalidades contendo oxigênio na superfície através de reações com água, com ozônio, óxidos de nitrogênio e derivados, mas estes estão presentes em níveis muito baixos, BRIGGS et al (1983).

AMOUROUX (1982) estudou a influência de parâmetros elétricos da descarga corona em ar na modificação da molhabilidade de um filme de poli

(tereftalato de etileno) (PET). A descarga gerou espécies ativas que promoveram a fixação de O e N na superfície do filme de PET, através de quebra de ligações, reticulação e oxidação. Este estudo mostrou que a intensidade da corrente aumentou o número de cargas e de espécies enxertadas na superfície. Quanto à distância entre os eletrodos, sua ação sobre o número de espécies fixadas foi exponencial. O aumento da quantidade de O enxertado na superfície do polímero aumentou a molhabilidade superficial.

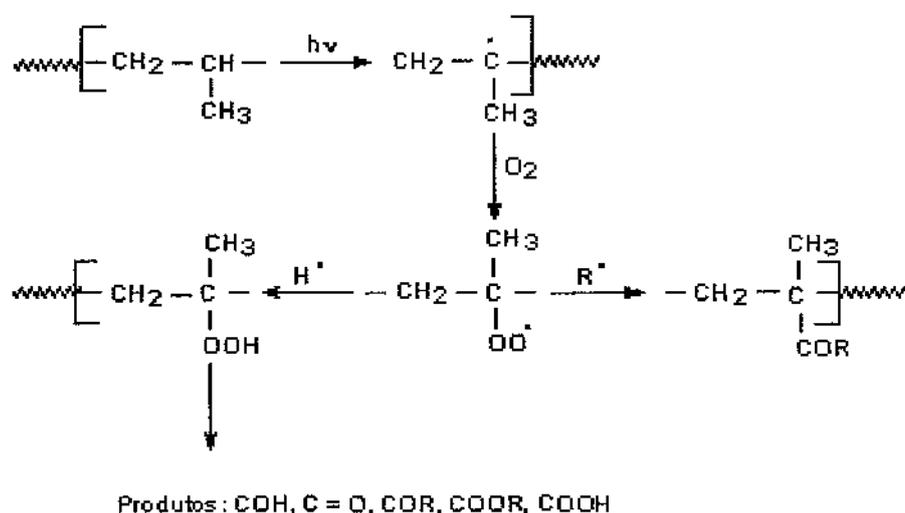


Figura 29: Mecanismo de oxidação superficial de polipropileno. SELLIN (2002)

BRIGGS et al (1980) utilizaram descarga corona em ar para tratar superfície de poli (tereftalato de etileno) (PET) e mostraram que o tratamento induziu a quebra de ligações e formação de grupos fenólicos (OH) e ácidos carboxílicos (COOH) na superfície, resultando no aumento da molhabilidade e adesão via pontes de hidrogênio dos grupos fenólicos com grupos carbonilas.

Descarga corona foi utilizada por OWENS (1975) para tratar superfície de filme de polietileno (PE) na forma de folhas, a fim de conseguir auto-adesão entre os mesmos. Com o tratamento houve a formação de cetonas na cadeia do filme; estes grupos e os hidrogênios enólicos ligam-se com os grupos carbonilas no

outro filme quando os dois são aquecidos sob pressão, ocasionando assim adesão entre eles.

FARLEY e MEKA (1994) estudaram os efeitos do tratamento corona no poli (etileno linear de baixa densidade) (LLDPE), enfatizando a selabilidade à quente (fechamento com lacre) dos filmes tratados. Foi mostrado neste trabalho que o tratamento corona ocasionou um decréscimo na força de selabilidade de 25% quando a energia superficial aumentou de 31 para 56 mN/m, e isto ocorreu devido à ligação-H dos grupos polares entre as superfícies oxidadas dos filmes tratados.

O tratamento corona é freqüentemente aplicado a filmes poliméricos que podem ser movidos rapidamente após o tratamento para outros processos numa produção. O tratamento oferece pontos de ancoramento físicos e químicos para tintas e também produz uma superfície estável por certo período de tempo, de acordo com BRISTON e KATAN (1974). Devido à possibilidade de ligações voltarem a acontecer, mesmo fracamente; reações secundárias com espécies presentes no ar atmosférico, e contaminantes serem gradualmente adsorvidos, do ponto de vista prático, o tratamento corona é seguido imediatamente por impressão, laminação, etc..

Como mostrado anteriormente, o efeito primário da descarga corona em poliolefina é a oxidação da superfície do filme, melhorando sua molhabilidade e adesão à tinta, auto-adesão, metalização, laminação, etc. um outro possível resultado do tratamento corona em polímeros é o aumento da rugosidade da superfície. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície de filmes de polietileno tratados por corona mostra que apenas tempos de tratamento muito prolongados (acima de 30 s) causam aumento na rugosidade superficial, KIM et al (1971), ao contrário de filmes tratados por plasma, os quais mesmo em curtos tempos de tratamento (da ordem de segundos) causam enrugamento da superfície, HART et al (1993), SPRANG et al (1995), COEN et al (1996).

HART et al (1993) estudaram a modificação da superfície de filmes de polipropileno (PP) por plasma de oxigênio e nitrogênio e observaram um aumento da rugosidade superficial. Porém, testes de adesão mostraram que a rugosidade

não melhorou as propriedades adesivas do material como seria esperado de um modelo de adesão mecânica, no qual ancoramento físico pelo recobrimento (no caso, PP coberto por camada de alumínio) é o principal mecanismo de adesão.

A modificação da superfície de polietileno (PE) por plasma e feixe de íons foi estudada por SPRANG et al (1995), os quais observaram que os tratamentos causaram da rugosidade superficial do filme, porém esta teve pequena influência no ângulo de contato e na tensão superficial, mesmo para tempos de tratamentos prolongados.

A oxidação da superfície de polímeros, como polipropileno e poli (tereftalato de etileno) por tratamento corona é acompanhada por considerável quebra de cadeias, levando à formação de material oxidado de baixa massa molar (LMWOM) na superfície, o qual passa a fazer parte da estrutura do material e pode afetar propriedades de molhabilidade e adesão em alguma extensão segundo STROBEL et al (1992).

XIAO (1995) mostrou que a limpeza com acetona de filmes de polipropileno e polietileno, tratados por corona, resultaram num aumento do valor do ângulo de contato dos filmes, porém não retomou aos valores dos filmes não tratados. A diminuição da molhabilidade superficial dos filmes foi devido à acetona remover alguns grupos polares introduzidos no tratamento. Este resultado foi comprovado por espectroscopia em infravermelho da acetona usada na limpeza dos filmes, através dos quais picos característicos de grupos C = O e C – O foram observados, ou seja, uma parte dos grupos oxidados na superfície durante o tratamento não está fixa, sendo solúveis em acetona. Porém, outra parte permanece na superfície.

NIE et al (1999) mostraram através de microscopia de força atômica (AFM) que tempos de tratamento em corona e UV prolongados causam uma drástica mudança na morfologia superficial de filme de polipropileno (PP), caracterizada pelo aparecimento de gotas na superfície. Oxidação estendida de PP resulta na quebra de cadeias e formação de material oxidado de baixa massa molar, o qual os autores acreditam ser o material que formam a gota.

PACHECO (2000), estudou que uma descarga plasmática de alta voltagem conduz a modificações físico-químicas na cutícula do algodão sem alterar a estrutura principal da celulose. A microscopia de força atômica evidencia alterações morfológicas superficiais, enquanto que por espectroscopia de raios X se detecta a formação de grupos carboxílicos. Concluiu também que descarga corona feita previamente à aplicação do amaciante será capaz de criar condições de fixação mais favoráveis, nomeadamente quando há uma reação com a fibra de algodão, com o aparecimento de mais pontos reativos superficiais. Também se espera uma melhor penetração dos produtos na celulose devido à criação de canais superficiais.

MAGALHÃES (2007), uma das operações que mais enriquece o material têxtil nas operações de preparação é a mercerização. Esta operação consiste na aplicação de um banho alcalino, sendo usualmente o agente escolhido o hidróxido de sódio, altamente concentrado sobre o substrato, fio, tecido ou malha, sob tensão. Estudou a aplicação do tratamento corona antes da mercerização, e observou as mudanças estruturais e a sua eficiência como substituto do agente umectante da penetração do banho de mercerização no material celulósico. Verificou que tratamento corona aumentou propriedades conferidas pela mercerização, em grau igual ou superior ao processo tradicional, de forma a tornar esta operação mais econômica e ambientalmente menos agressiva. Para verificar o resultados realizaram-se os testes de grau de mercerização pelo Número de Atividade de Bário, análise por raios-X e FTIR e o teste de benzopurpurina. Notou também que as alterações que ocorrem na mercerização alteram algumas das propriedades dos substratos como: brilho, resistência mecânica, rendimento tintorial, estabilidade dimensional e toque. Concluiu que à aplicação da descarga corona em substituição do agente molhante mostrou-se igualmente bastante eficaz na eliminação das impurezas apresentando um maior grau de branco e perda de peso após mercerização. MAGALHÃES (2007)

III.5. Adesão em Polímeros

Importantes aplicações dos polímeros necessitam que estes sejam aderentes a outras substâncias. Por exemplo, adesão de tintas em embalagens

poliméricas, adesão de fina camada metálica em peças decorativas, junção de estruturas de plásticos de engenharia usando adesivos, fitas adesivas, etc..

Junções adesivas fortes podem ser formadas pela ação de várias forças físicas e químicas, porém exigem um contato muito íntimo entre as partes e, a molhabilidade de superfícies polimérica por adesivos é quase sempre necessária para o desenvolvimento de juntas adesivas fortes.

Os principais mecanismos de adesão envolvendo forças físicas e químicas são: adsorção física, ligação química, difusão eletrostática, ligação mecânica, camada limite fraca, COMYN (1977). Estes mecanismos podem atuar num sistema particular, individualmente ou algumas vezes em conjunto.

III. 5.1. Mecanismos de adesão

III.5.1.1. Adsorção física

Como todas as ligações adesivas envolvem contato íntimo entre as moléculas, adsorção física deve sempre contribuir para a adesão. É caracterizada por forças de Van der Waals, as quais incluem as forças de Keeson que surgem de moléculas com dipolos permanentes, as forças de Debye causadas por uma molécula com dipolo permanente induzindo um dipolo a uma molécula vizinha por polarização e as forças de dispersão de London originadas de dipolos instantâneos produzidos pelo movimento de elétrons dentro da molécula. Estas forças de London representam a maior parte ou totalmente as forças atrativas em polímeros tais como polietileno (PE), como mostrado por SCHULTZ e NARDIN (1994). Medida de ângulo de contato é uma maneira de investigar a adesão por adsorção física. Estas são forças mais fracas que contribuem para juntas adesivas, porém são muito eficientes para torná-las fortes.

III.5.1.2. Ligações químicas

Este mecanismo envolve a formação de ligações covalentes, iônicas ou de hidrogênio através da interface. Ligações covalentes podem ser formadas entre grupos isocianatos de adesivos e átomos de hidrogênio ativos (tais como hidroxila) presentes na superfície de madeira ou papel onde ligações Si-O e C-O podem ser formadas e ocasionar forte adesão, COMYIN (1977). Uma outra possibilidade é a

reação de adesivo epóxi com uma superfície contendo grupos amina para dar ligações C-N. Ligações hidrogênio provavelmente contribuem para aderir selos postais em envelopes, nos quais o adesivo (poli álcool vinílico) e o papel (fibras de celulose) contêm grupos ^{-}OH .

BRIGGS et al (1980) mostrou que ocorre a auto-adesão de filmes de poli (tereftalato de etileno) (PET) tratados por corona via ligação H dos grupos fenólicos com grupos carbonilas do filme tratado. OWENS (1975) mostrou que auto-adesão entre filmes de polietileno (PE) tratados por corona ocorre através da ligação entre grupos cetonas e hidrogênio, com os grupos carbonila, formados pelo tratamento.

III.5.1.3. Interdifusão

Para dois polímeros em contato, a interdifusão ocorre se as cadeias são móveis (ou seja, a temperatura deve estar acima da temperatura de transição vítrea dos dois) e compatíveis. Como muitos polímeros são incompatíveis, incluindo aqueles com estruturas químicas muito similares como polietileno e polipropileno, geralmente a teoria da interdifusão é aplicada apenas quando há fusão das superfícies dos polímeros, ou quando suas superfícies são cobertas com adesivos de contato e são pressionados. Outro exemplo é inchar duas superfícies de poliestireno com butanona (solvente termodinâmico) e juntá-las sob pressão. O solvente diminui a temperatura de transição vítrea abaixo da ambiente enquanto a difusão ocorre e depois evapora. Existem alguns pares de polímeros compatíveis devido a interações específicas, tais como poli (metacrilato de metila) e poli (cloreto de vinila) (PVC), os quais permitem interdifusão quando adesivos acrílicos são usados para aderir ao PVC, COMYN (1997).

III.5.1.4. Atração eletrostática

Atração eletrostática ocorre se dois metais são colocados em contato e elétrons são transferidos de um para outro formando uma dupla camada elétrica, a qual gera uma força de atração. No caso de polímeros que são materiais isolantes, atração eletrostática vai depender da distância e da densidade dos transportadores de cargas elétricas presentes nas superfícies, podendo em alguns

casos, a força eletrostática ser comparável ou maior que a de Van der Waals, GARBASSI (1994).

III.5.1.5. Ligação mecânica

Se um substrato tem superfície irregular, então o adesivo pode penetrar nas irregularidades e endurecer. Ligação mecânica contribui principalmente para ligações adesivas em materiais porosos, tais como madeira e tecidos. Para aderir metais em polímeros, por exemplo, cobre em polipropileno, este último é tratado quimicamente. O tratamento cria uma superfície rugosa no polímero e a adesão do metal ocorre principalmente por ligação mecânica, GARBASSI (1994). Este também é o mecanismo presente na ancoragem das restaurações dentárias.

III.5.1.6. Camada limite fraca

Superfícies limpas podem ligar-se fortemente a adesivos, mas alguns contaminantes, tais como ferrugem, óleos e graxas formam uma camada coesiva fraca. Porém, nem todos os contaminantes formam camadas limites fracas, e em algumas circunstâncias podem ser dissolvidos pelo adesivo. Por exemplo, adesivos acrílicos apresentam algumas propriedades superiores às dos epoxis devido dissolverem óleos e graxas, COMYN (1977).

No caso de polímeros, dos vários mecanismos de adesão descritos anteriormente, interações químicas e adsorção física têm caráter geral e ampla aplicação. As interações e ligações dependem da natureza química dos substratos, do contato íntimo (força de atração) das partes a serem aderidas e das condições onde a adesão é estabelecida. Desta forma, a melhor maneira de aumentar as propriedades e adesão dos polímeros parece envolver suas propriedades químicas, as quais podem ser modificadas por tratamentos de superfície.

III.6. Técnicas de caracterização

III.6.1. Ângulo de Contato:

Uma das maneiras de analisar o fenômeno de molhabilidade de um sólido por um líquido é através do estudo do ângulo de contato. (COMYN, 1997), (FOWKES, 1964), (HAZLETT, 1990), (MEAKIN, 1988),

O conceito de tensão superficial é que define termodinamicamente o fenômeno de molhabilidade. Em contato com uma superfície sólida plana, um líquido poderá se espalhar completamente ou, mais provavelmente, ficar na forma de gota com um determinado ângulo de contato.

A relação entre ângulo de contato de água e tensão superficial é inversamente proporcional, já que quanto maior a adesão do líquido à superfície (tensão superficial maior) significa que o ângulo de contato é menor. Isso é facilmente entendido, pois uma superfície com alta tensão superficial tende a interagir mais com um líquido polar como a água, e por isso permite um espalhamento maior deste. Pelo contrário, uma tensão superficial baixa permite que a gota do líquido polar (água, no caso) possua um formato mais esférico. Para líquidos apolares, a relação é inversa, ou seja, maior tensão superficial, maior ângulo de contato.

O ângulo de contato varia entre 0° e 180° . Quando $\theta = 0^\circ$ o líquido molha a superfície do sólido completamente e se espalha a uma taxa que depende da viscosidade do líquido e da rugosidade da superfície. Quando $\theta > 0^\circ$ o líquido não espalha completamente sobre a superfície. O ângulo de contato é independente do volume da gota líquida, numa superfície sólida homogênea. Quanto maior a tendência do líquido se espalhar ou molhar a superfície, menor o valor do ângulo de contato, ou seja, o ângulo de contato é uma medida inversa do espalhamento ou molhabilidade. (CHAN, 1994)

Estudos e medidas de ângulos de contato de líquidos em sólidos têm uma grande importância tecnológica. Toda ação da água na terra é controlada pelo seu comportamento de molhabilidade com o sólido com o qual ela entra em contato. Por exemplo, o ângulo de contato da água com a nossa pele é de aproximadamente 90° . Se fosse zero, a água possivelmente penetraria nos poros de pele e seria absorvida pelo sangue. A estrutura da plumagem de um pássaro é construída para que o ângulo de contato típico dela com a água seja maior que 150° .

Máquinas como tornos são geralmente revestidos com uma fina camada de graxa ou óleo, especialmente durante o transporte para prevenir corrosão pela

água. Isso é alcançado pelo fato de que a graxa ou o óleo forma um excelente sistema não molhável pela água. Na manufatura de tintas para impressão, o ângulo de contato formado entre a gota de tinta e o papel determina a qualidade de impressão da tinta. Isso foi empiricamente observado que o ângulo de contato deve estar entre 90° e 110° . Se for menor que 90° a tinta se espalhará sobre o papel. Se for maior que 110° , falhas ocorrerão durante a impressão.

A maioria dos polímeros como polietileno, polipropileno, teflon, etc, apresentam elevados valores de ângulos de contato com muitos líquidos. Um grande número de aplicações com polímeros têm tirado vantagem dessa situação. Um exemplo é o Teflon revestindo uma frigideira. Medidas de ângulo de contato mostraram que o ângulo de contato é de aproximadamente 35° para o óleo de cozinha no Teflon. Deste modo o óleo não gruda na superfície sendo mais fácil a sua limpeza. (COSTA, 1982)

Outras aplicações de medidas de ângulo de contato estão nas áreas dos adesivos, lubrificantes, tratamento de superfícies, polímeros, biomedicina, etc. Mais exemplos específicos poderiam ser citados, mas para os nossos objetivos, já está claro que o ângulo de contato desempenha um papel importante em um grande número de atividades industriais.

Há dois métodos mais comumente utilizados para a medida do ângulo de contato: o método da gota séssil e da bolha captiva.

No método da gota séssil, uma gota de um líquido puro é depositada sobre a superfície sólida através de uma micro-seringa. Observa-se a gota através de um microscópio de baixa ampliação e mede-se o ângulo de contato através de um goniômetro, ou câmera de vídeo. Esse procedimento é geralmente chamado de medida estática do ângulo de contato e é um dos métodos mais usados na medida de ângulo de contato. CHAN (1999)

No método da bolha captiva, uma amostra sólida é imersa num meio líquido. Então se libera abaixo da superfície sólida uma gota de líquido (imiscível no líquido no qual a amostra sólida está imersa) ou uma bolha de ar. Para isso usa-se uma micro-seringa (geralmente, na forma de "U"). A gota de líquido ou a bolha de ar sobe e se deposita na superfície da amostra, formando uma interface.

Mede-se o ângulo de contato através de um goniômetro ou uma câmera de vídeo. PALASANTZAS (1993)

Utilizar-se-á no desenvolvimento desse projeto um método que foi inicialmente desenvolvido pelos pesquisadores Langmuir e Schaeffer (método tipo gota séssil), tendo como base a observação da imagem da gota projetada sobre um anteparo adequadamente graduado em graus e possui um dispositivo semelhante a um transferidor, permitindo medir o ângulo que a gota faz sobre a superfície do material (fig. 30). Tal imagem é obtida fazendo-se incidir na gota um feixe de luz de raios paralelos, proveniente de uma fonte e por intermédio de focalizações por lentes esta imagem é projetada sobre um anteparo graduado. SCHULTZ (1994)

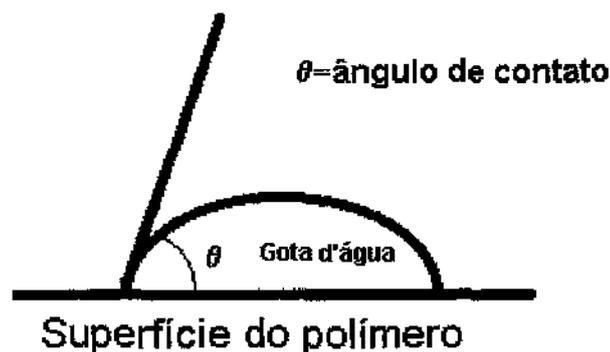


Figura 30 - Técnica de medição do ângulo de contato entre sólido (superfície do polímero) e líquido (gota). SELLIN (2002)

III.6.2. Microscopia GRUNDY (1976), PADILHA (1985)

O conhecimento da estrutura, composição, quantidade, tamanho, morfologia, relação de orientação e distribuição destes constituintes, assim como da natureza, densidade e distribuição destes defeitos, são de extrema valia para o entendimento e, às vezes, até para a previsão das propriedades dos materiais.

Desta forma a importância do conhecimento e das análises quantitativas da microestrutura dos materiais tem levado a um contínuo desenvolvimento das técnicas experimentais, especialmente a Microscopia.

A microestrutura dos materiais cristalinos é constituída de defeitos, tais como vazios, trincas e contornos de grãos, fases e inclusões, efeitos estes visíveis na microscopia.

A Microscopia é o estudo da estrutura e da morfologia de objetos através de um microscópio. No estudo dos materiais podemos encontrar a Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmitância.

III. 6.2.1. Definições utilizadas na microscopia PADILHA (1985)

Resolução: é a mínima distância entre dois objetos na qual eles podem ser distinguidos, ou seja, é distância na qual eles ainda podem ser visto como dois objetos distintos.

Contraste: é variação no brilho da imagem. Se dois objetos apresentam alto contraste, mas são separados por uma distância menor do que a resolução, eles serão vistos como um único objeto. Se o contraste for pequeno, eles não serão visíveis. Pequenos detalhes nas amostras de baixo contraste possam não ser observado, mesmo se eles forem maiores que a resolução limite do instrumento.

Profundidade de campo: é a profundidade ou espessura da amostra que está simultaneamente em foco.

Campo de visão: é a área da amostra que está incluída na imagem.

Campo claro: é o modo de imagem onde o raio direto não espalhado atinge o plano da imagem-imagem de elétrons não espalhados.

Campo escuro: é o modo de imagem onde apenas a radiação espalhada forma a imagem-imagem formada só por elétrons espalhados.

O tamanho e visibilidade da estrutura polimérica a serem caracterizadas determinam o instrumento a ser utilizado.

A Microscopia óptica permite analisar grandes áreas além de ser fácil utilização. Para caracterização de fibras têxteis se emprega a Microscopia óptica visualizando longitudinalmente e transversalmente. A Microscopia Eletrônica de Varredura apresenta excelente profundidade de foco, o que nos permite visualizar

superfícies irregulares como as superfícies de fratura. Microscopia Eletrônica de Transmissão permite analisar defeitos e fases internas dos materiais, como discordância, falhas de empilhamento e pequenas partículas de outra fase.

Basicamente um microscópio funciona através da imagem que é focada na amostra por duas lentes condensadoras. A lente objetiva forma uma imagem real ampliada da amostra, e é posteriormente ampliada pelas lentes seguintes para formar uma imagem em uma tela ou filme.

A fonte de luz é normalmente um pequeno filamento aquecido. A radiação emitida pelo filamento é coletada eficientemente por uma lente condensadora. Uma segunda lente condensadora controla a transparência da radiação para o plano da amostra. Há uma abertura associada com cada lente condensadora, e as aberturas e lentes controlam a área iluminada e a divergência angular de iluminação. Após a passagem da radiação através a amostra, a radiação espalhada é coletada por uma lente objetiva. Esta lente é a mais crítica, a lente ocular forma uma imagem virtual para o foco ocular. Quando um microscópio óptico é ajustado para fotomicroscopia, uma lente projetora é usada no lugar de uma ocular. Ela forma uma imagem real no filme fotográfico.

III.6.2.2. Microscopia Óptica (MO) GRUNDY (1976), PADILHA (1985)

É utilizada para estudo de morfologia de materiais. Na Microscopia Óptica (MO) uma imagem é produzida pela interação da luz em um objeto. A imagem pode revelar detalhes na amostra numa faixa de m, limitada ampliação de 2 a 2000 vezes. Possui uma resolução da ordem de 0,5 pela natureza da amostra, das lentes objetivas e do comprimento de onda da luz.

Existem dois tipos de Microscópios Ópticos são utilizados na caracterização de materiais: o de Reflexão e o de Transmissão. O de Transmissão é mais utilizado para materiais cerâmicos e poliméricos e os de Reflexão para metais e semicondutores, são utilizados para materiais opacos ou amostras muito espessas.

Microscópios de Reflexão, a luz é refletida da superfície da amostra, enquanto que nos Microscópios de Transmissão, um feixe de luz passa através da amostra.

Microscópios simples possuem apenas uma lente de imagem e operam a baixa ampliação para estudar amostras grandes. Microscópios compostos possuem mais de uma lente de imagem e operam a maiores ampliações e resoluções, dando mais detalhes de amostras menores. Os Microscópios Ópticos no laboratório são geralmente microscópios compostos que caem em duas categorias: Microscópios Estéreos e Microscópio de Pesquisa. Microscópios Estéreos binoculares fornecem duas imagens diferentes da amostra através das duas oculares; elas são visões de direções levemente diferentes. O observador vê a imagem como tridimensional, muito útil para o exame de amostra em todo o seu volume. O Microscópio Estéreo é um bom ponto de partida para investigações da natureza do material. Também auxilia a identificar regiões da amostra para estudos posteriores. Microscópios de pesquisa típicos também são binoculares, mas apresentam imagem idêntica nas duas oculares.

CAPITULO IV – MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. Materiais:

- Tecido de algodão 100%: ligamento tela, engomado, lavado e desengomado;
- Tecido de poliéster 100%: ligamento cetim;
- Polímero: Poliéster em forma de filmes;
- Pigmentos;
- Espessante sintético tipo emulsão inversa;
- Balança (precisão 0,001g)
- Enzima: tipo alfa amilase;
- Corante reativo tipo vinil sulfônico

IV. 2. Equipamentos e acessórios:

- Sistema de descarga corona (ponta-plano): desenvolvido pelo Grupo de Física de Polímeros do Depto. Tecnologia de Polímeros da Fac. Eng. Química / UNICAMP;
- Sistema de descarga corona (fio-plano): desenvolvido pelo Grupo de Física de Polímeros do Depto. Tecnologia de Polímeros da Fac. Eng. Química / UNICAMP e da FATEC (Faculdade de Tecnologia de Americana);
- Dinamômetro;
- Medidor de Ângulo de Contato: goniômetro Tantey – mod. CAM-MICRO, pertencente ao Depto. Tecnologia de Polímeros da Fac. Eng. Química / UNICAMP;
- Microscópio Óptico pertencente a Fac. de Eng. Química / UNICAMP;
- Outros: estufa, capela, balança, vidrarias e demais acessórios necessários ao desenvolvimento do trabalho.

IV.3. Metodologia.

IV. 3.1. Filmes de poliéster.

Utilizaram-se inicialmente filmes de poliéster inicialmente, pois já se tem conhecimento dos resultados do tratamento corona em filmes outros tipos de materiais, assim se obtermos resultados em filmes de poliéster pode-se aplicar a técnica em tecidos os quais têm a mesma base química.

Amostras de filmes foram recortadas em formatos retangulares (2 x 8 cm) e se foram submetidas à limpeza com solventes (álcool isopropílico), de modo a não alterar propriedades de superfície. Posteriormente, estas amostras foram submetidas ao tratamento corona e efetuadas medidas do ângulo de contato antes e após os ensaios de tratamento corona.

Tais estudos são efetuados em função dos parâmetros tempo e distância entre os eletrodos da técnica corona.

As medidas de ângulo de contato fornecem informações sobre alterações das propriedades de superfície com relação à adesão e molhabilidade.

IV. 3.2. Preparação da pasta pigmento

Preparou-se uma pasta a base de água, contendo 15 g/l de espessante, sintético do tipo emulsão inversa, em seguida, amostras de pasta foram adicionados 3% dos seguintes pigmentos: Amarelo Sinterdye ASRT; Vermelho Sinterdye ASGB; Azul Sinterdye ASRB-1 e Preto Sinterdye BLT conc. À preparação de pasta pigmento numa indústria têxtil é acrescentado como elemento importante na formulação, o ligante, que tem como objetivo fixar o pigmento no tecido. Neste trabalho preparou-se a pasta, sem o ligante, para verificar a eficiência do tratamento corona em aumentar a capacidade de fixação dos pigmentos na superfície do poliéster.

IV. 3.3. Tratamento com descarga corona sobre tecido de poliéster 100%

Neste trabalho, inicialmente procurou-se utilizar a descarga corona no processo de estamparia a fim de verificar o aumento da aderência (fixação) de pigmentos sobre a superfície têxtil, assim realizaram-se experimentos abrangendo fases deste processo onde se pode aplicar este tratamento: antes do processo de estamparia, durante o processo com o tecido ainda úmido, após a secagem do tecido e tratando antes e após a estampagem.

- Foram tratados tecidos de poliéster (100%); variando-se o tempo de tratamento e altura de exposição e em seguida a região tratada, foi impregnada com os pigmentos;
- Outras amostras de tecidos foram impregnadas com pigmentos, e imediatamente, com as amostras ainda úmidas, foram tratadas com descarga coronas também se variando o tempo e altura de exposição;
- Em outros ensaios, tecidos impregnados com pigmentos mais secagem mais descarga corona, porém estes com tecidos secos; variando-se também o tempo e altura de exposição;
- Amostras dos tecidos foram tratadas com descarga em seguida impregnadas com os pigmentos, após a secagem, aplicou-se novamente descarga corona;
- As condições de temperatura foram (25°C e umidade relativa de 55%);
- O tempo de exposição variou entre 2, 3 e 10 segundos de exposição;
- As distâncias entre as amostra e fonte de incidência foram de 3 mm e 6 mm;
- Todos os experimentos foram acompanhados com análise de microscopia óptica;
- Realizou-se ensaio de solidez à lavagem em todas as amostras.

A princípio trataram-se tecidos de poliéster 100%, variando-se o tempo e distância entre o eletrodo e as amostras e em seguida foram analisadas utilizando o microscópio óptico.

IV. 3.4. Metodologia para tecidos de algodão 100%

IV. 3.4.1. Preparação das amostras:

- Amostras de tecido de algodão engomado foram submetidas a 5 lavagens consecutivas em água à temperatura de ebulição e em seguida secas à temperatura ambiente (22 °C); resultando com este processo tecido de algodão denominado de tecido de algodão lavado com traços de amido (goma);
- Amostras de tecido de algodão engomado foram submetidas a 7 lavagens consecutivas em água à temperatura de ebulição e em seguida tratou-se com uma solução de 30 g/l de enzima por 1 hora à temperatura de 70 °C e na seqüência foram realizados mais 3 lavagens consecutivas com água temperatura de ebulição e em seguida secas à temperatura ambiente (22 °C); obtendo-se tecido de algodão desengomado (sem presença de amido)
- Foram determinadas as seguintes características do tecido engomado, lavado e desengomado: gramatura (g/m^2), densidade de fios (fio/cm) (trama e urdume), título do fio (trama e urdume) ($\text{Tex} = \text{massa de } 1000\text{m de fio}$).

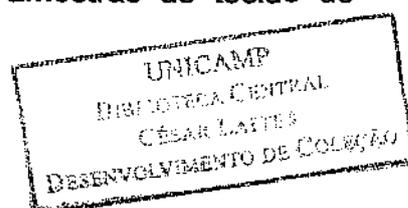
IV. 3.4.2. Medidas:

1. Medidas de absorção de água de amostras de tecido de algodão engomado, lavado e desengomado em função do tempo de tratamento corona: Método direto.

Amostras (10 mm X 200 mm) de tecidos engomados, lavado e desengomado foram pesadas e em seguida tratadas com descarga corona em tempos de 1 a 30 min. Estas por sua vez foram mergulhadas em água e imediatamente foram retiradas e pesadas novamente (molhada). Repetiu-se este procedimento para amostras não tratadas. Para cada tempo de tratamento corona foram realizadas 10 medidas de absorção de água, utilizando a mesma metodologia.

2. No sentido de verificar a estabilidade do efeito corona, foram tratadas 2 amostras de tecido engomado de algodão para cada tempo de tratamento corona (1 a 30 min.), sendo que numa delas foram realizados os testes de absorção pelo método direto imediatamente e a outra foi realizado o teste após 24 horas que foram tratadas com a descarga corona.

3. Medidas de resistência à tração e alongamento de amostras de tecido de algodão engomado tratadas com descarga corona:



No sentido de verificar as propriedades físicas (resistência à tração e alongamento), amostras de tecido de algodão engomado foram tratadas com descarga corona por 20 min. e submetidas aos ensaios de resistência à tração e alongamento no momento da ruptura. Estas medidas foram feitas tanto no sentido de urdume como de trama. Cada sentido (trama e urdume) foram realizados 10 ensaios. Este ensaio está baseado na norma NBR 11912 – Determinação da Resistência à Tração e Alongamento de Tecido Plano;

4. Hidrofilidade de tecidos tratados com descarga corona:

Amostras de tecido engomado, lavado e desengomado foram tratados com descarga corona por 20 minutos e verificado a hidrofilidade através da análise de absorção de gota de solução de corante azul reativo depositada na superfície do tecido, de acordo com norma NBR 13000 - Determinação da Hidrofilidade do Tecido. Esta norma consiste basicamente em gotejar através de uma bureta, uma solução de corante sobre a superfície têxtil a uma distância de 4 cm entre a bureta e o tecido e em seguida registrar o tempo de penetração da gota no tecido, além de observar a superfície têxtil após secagem da gota também foram analisadas estas amostras pelo método do IPT, baseado na norma JIS L1004, que consiste em colocar as amostras no sentido vertical e apenas encostando uma das extremidades na solução de corante e observa-se a quantidade de água que é absorvida pela amostra por capilaridade, verificando nas amostras o comprimento da coluna de água absorvida;

5. Medidas de absorção através da balança hidrostática:

Foram pesadas pares de amostras de tecido de algodão engomado, lavado e desengomado de modo que entre os pares de tecidos as amostras possuíam a mesma massa e o mesmo volume, ou seja, 2 amostras de tecido engomados (com massa 1 e volume 1), 2 amostras de tecidos lavados (massa 2 e volume 2) e 2 amostras de tecidos desengomados (massa 3 e volume 3), em seguida, uma destas amostras (1 engomada, 1 lavada e outra desengomada) foram tratadas com descarga corona por 20 min. e logo após foram mergulhados em água e pesadas estas amostras ainda submersas em água e registrou-se a massa da amostra submersa por 60 min, e anotou-se o valor a cada 5 min. de imersão em

água. Foram repetidos estes procedimentos para tecidos não tratados com corona.

6. Tingimento com corantes reativos:

Tecidos de algodão engomados e desengomados foram tratados com descarga corona em tempos de 1 a 30 min e em seguida tingidas com corante reativo do tipo vinilsulfônico. Os processos de tingimento foram: *pad Batch* (foulardagem – repouso (24 horas) – lavagem posterior) e *pad dry termofix* (foulardagem –secagem – termofixação (5min. A 150 °C). Após o tingimento os tecidos foram submetidos a lavagem com água à temperatura de ebulição para eliminar o corante não fixado e corante hidrolisado (reagiu com grupos hidroxílicos da água); utilizou-se este tipo de corante pelo fato dele ter ótima resistência a lavagem doméstica (solidez a lavagem) e também pelo mecanismo de reação com a fibra celulósica, ou seja, reagem com os grupos hidroxílicos da celulose, então com o aumento destes grupos provenientes do tratamento corona, espera-se maior fixação de corantes na regiões tratadas com corona.

IV. 3.4.3. Formulação do tingimento:

Banho de foulardagem:

20 g/l de Vermelho Remazol 3BS

200 g/l de Uréia

20 g/l de Carbonato de sódio

4 ml/l de Hidróxido de sódio 36 °Be

Tingimento Foulard:

Velocidade: 5 m/min.

Pressão entre os cilindros: 2 Bar.

Temperatura de banho: 25 °C

Tempo de impregnação: 3 seg.

Pick up = 70 %

IV.4. Descrição dos Equipamentos utilizados

IV. 4. 1. Foulard

Equipamento utilizado nos processos contínuos de beneficiamento têxtil. É constituído basicamente para de dois cilindros que irão espremer com uma certa pressão o tecido impregnado com o banho. Possui regulagem de pressão entre os cilindros e controle de velocidade de passagem do tecido. A quantidade de líquido absorvido pelo tecido é expressa em porcentagem (%) e comumente denominado de *pick-up* e é calculada utilizando a expressão:

$$\text{Pick up \%} = \frac{PU - PS}{PS} \cdot 100 \quad (2)$$

Sendo que:

PU = Peso do tecido úmido (após passagem entre os cilindros).

PS = Peso seco (peso inicial da amostra).



a



b

Figura 31a e b: Foulard. Laboratório FATEC - Americana

V.4.2. Rama



Figura 32: Rama – Laboratório FATEC - Americana

Equipamento utilizado para secagem e fixação de corantes em materiais têxteis. Apresenta suporte de fixação das amostras e dispositivo que introduz automaticamente a amostra na câmara aquecida. Possui controle de tempo e temperatura.

V. 4.3. Sistema de descarga corona fio – plano



a

b

Figura 33 a e b: Sistema de descarga corona tipo fio – plano – Laboratório FATEC - Americana

Equipamento desenvolvido pelo Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, juntamente com o

departamento têxtil da Faculdade de Tecnologia de Americana. O sistema consta de uma fonte de alta tensão e uma plataforma móvel de aço, com um suporte de madeira para fixar e regular a altura entre o fio e a plataforma.

V.4.4. Balança Hidrostática



Figura 34: Balança Hidrostática – Laboratório FATEC - Americana

Utilizou-se uma balança analítica e adaptou-se um suporte para pesagem de amostras submersas em água.

IV. 4.5. Dinamômetro

Equipamento utilizado para medir a resistência de tecidos à tração. É composto basicamente de um motor que movimentava um suporte de garras, onde amostras de tecidos são fixadas e também de um sistema de registro de força, o qual mostra a carga necessária para romper determinada amostra de tecido (carga de ruptura) em Kgf, simultaneamente é registrado também o valor de alongamento da amostra em % neste momento de ruptura.



Figura 35: Dinamômetro. Laboratório FATEC- Americana

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados inicialmente para fibra de poliéster em forma de filmes e tecidos de poliéster e em seguida os resultados referentes à fibra de algodão.

V.1. Filmes de poliéster tratados com corona

Figura 36: ângulo de contato ($^{\circ} \theta$) em função do tempo (s) de tratamento com descarga corona em filmes de poliéster mantendo a distância (d) em cm entre o eletrodo e o filme de poliéster.

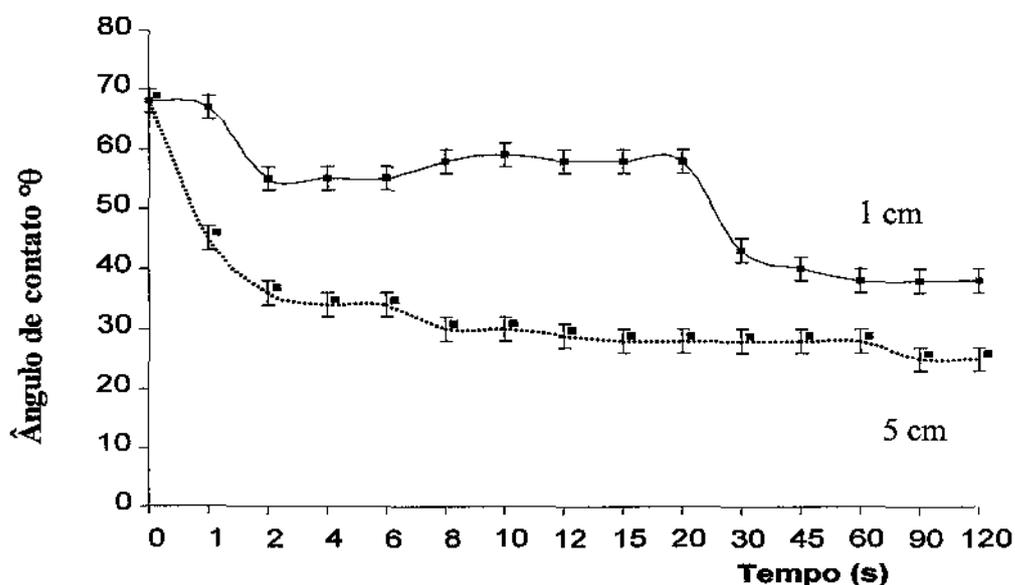


Figura 36: gráfico de ângulo de contato em função do tempo (s) de tratamento com descarga corona para distância $d = 1$ e $0,5$ cm em filmes de poliéster.

Inicialmente foi medido o ângulo de contato da superfície do poliéster sem sua limpeza, obteve-se $\theta = 75^\circ$ (todas as medidas de ângulo de contato foram realizadas em triplicata). Limparam-se as amostras com álcool isopropílico e mediu-se o ângulo de contato da superfície sem tratamento, obteve-se $\theta = 68^\circ$, verificando que a limpeza da amostra diminui o ângulo de contato, ou seja, aumenta a molhabilidade da superfície do polímero; portanto é essencial a limpeza das amostras de poliéster para se obter uma superfície com maior molhabilidade e adesão.

Após a limpeza das amostras, estas foram submetidas ao tratamento corona com os eletrodos distantes de $0,5$ cm, variando o tempo de tratamento.

Observa-se através da figura 36 que com o aumento do tempo de tratamento da superfície do poliéster, diminui-se o valor do ângulo de contato da superfície com a água, ou seja, aumenta-se a molhabilidade da superfície. O

decréscimo do ângulo não é linear, sendo mais acentuado para tempos pequenos e menos acentuado para tempos maiores. Desde que esteja ocorrendo à formação de grupos polares na superfície do filme é de se esperar que a partir de certo tempo ocorra a saturação, isto poderia ser provado junto a ensaios de IR-ATR. Verifica-se que depois de determinado tempo de tratamento o ângulo de contato não varia com aumento do tempo, nesse caso esse tempo crítico é de 20s. Ou seja, tratando a amostra durante 20s ou mais se obtém um ângulo de contato constante, que nesse caso é de aproximadamente 28° . A descarga corona insere grupos oxigenados na superfície do polímero. Isto explicaria o aumento da molhabilidade, porque com grupos oxigenados na superfície a possibilidade de pontes de hidrogênio entre o filme tratado e água fortalecem as interações entre ambos.

Nesse caso observa-se que com o aumento do tempo de tratamento, diminui-se o ângulo de contato, como no primeiro caso. Porém observa-se uma variância nos valores entre 10s e 20s. O ângulo de contato passa a assumir um valor constante após dois minutos aproximadamente. Esse valor do ângulo de contato após dois minutos ou mais é de aproximadamente 38° .

Vemos que quanto menor à distância dos eletrodos, menor o ângulo de contato medido, ou seja, maior a molhabilidade da superfície. Verifica-se também que a estabilização do ângulo de contato para $d=0,5\text{cm}$ ocorreu após 20s, já para $d=1,0\text{cm}$ ocorreu após 120s; ou seja, quanto maior à distância dos eletrodos, maior o tempo para a estabilização do ângulo de contato. Isso era esperado já que com os eletrodos mais próximos a descarga é mais ativa.

V.2. Tecidos de poliéster tratados com descarga corona

As micrografias possuem aumento de 100 X



Fig.37: Micrografia de poliéster tratado com corona por 10s e aplicado pigmento vermelho.



Fig.38: Micrografia de poliéster aplicado pigmento vermelho, secagem e tratado com corona por 10s.

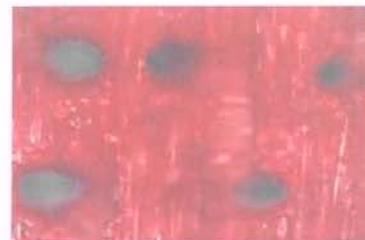


Fig.39: Micrografia de poliéster tratado com corona antes e após aplicação de pigmento vermelho

As micrografias foram obtidas para amostras tratadas a uma distância de 3 mm e com o tempo de 10s. Nota-se que houve aparecimento de micros furos no tecido (degradação), principalmente onde se tratou por duas vezes, porém ao realizar o ensaio de solidez a lavagem, observou-se que regiões vizinhas aos furos que também sofreram ataque tiveram bons resultados.



Fig.40: Micrografia de poliéster tratado com corona por 5s e aplicado pigmento azul.

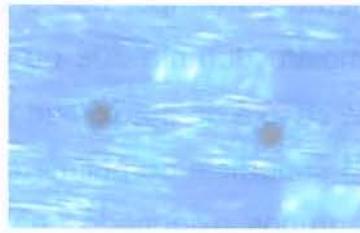


Fig. 41: Micrografia de poliéster aplicado pigmento azul e após seco tratado com corona por 5s



Fig.42: Micrografia de poliéster aplicado pigmento azul e ainda úmido tratado com corona por 5s

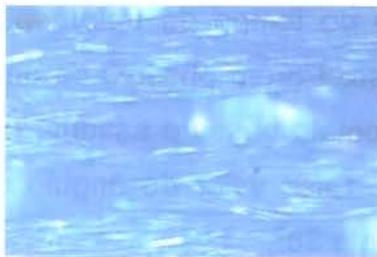


Fig. 43: Micrografia de poliéster tratado com corona por 2s e aplicado pigmento azul



Fig 44: Micrografia de poliéster aplicado pigmento azul e após seco tratado com corona por 2s



Fig 45: Micrografia de poliéster aplicado pigmento azul e ainda úmido tratado com corona por 2s

Nestes ensaios diminuiu-se o tempo de tratamento mantendo a mesma distância (3mm), observou-se que houve diminuição da intensidade de furos e o tamanho dos mesmos, e alguns nem apresentaram degradação do material, aqui também amostras foram feitos ensaio de solidez à lavagem, com resultados satisfatórios nas regiões tratadas.



Fig.46: Micrografia de poliéster tratado com corona por 3s aplicado pigmento amarelo.

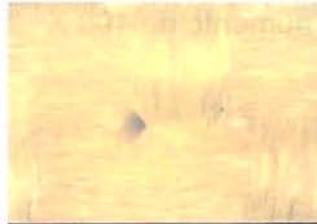


Fig. 47: Micrografia de poliéster aplicado pigmento amarelo e após seco tratado com corona por 3s.



Fig.48: Micrografia de poliéster aplicado pigmento amarelo e ainda úmido tratado com corona por 3 s.

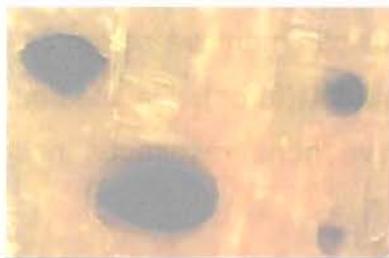


Fig.49: Micrografia de poliéster tratado com corona por 5s e aplicado pigmento amarelo e ainda úmido tratado por 5 seg. com corona.

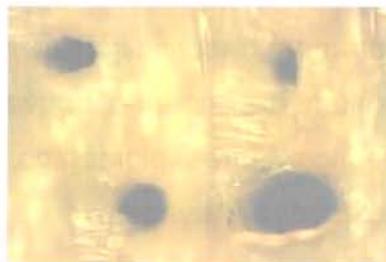


Fig.50: Micrografia de poliéster tratado com corona por 5s e aplicado amarelo e após seco aplicado corona por 5 seg.

Aqui se observa que o tratamento feito em duas etapas é danoso ao material, apresentando grande intensidade de furos, já em etapa única, tratando por 3s a uma distância de 3mm, se obteve material com aspecto melhor tanto nas micrografias como nos resultados de solidez à lavagem.



Fig. 51: Micrografia de poliéster tratado com corona por 3s e aplicado pigmento preto. Distância 6 mm aplicado corona novamente por 3s.



Fig.52: Micrografia de poliéster aplicado pigmento preto e ainda úmido tratado com corona por 3s. distância 6 mm novamente corona por 3s.



Fig. 53: Micrografia de poliéster aplicado pigmento preto e depois de seco tratado com corona por 3s. distância 6 mm.



Fig. 53: Micrografia de poliéster aplicado pigmento preto e depois de seco tratado com corona por 3s. distância 6 mm.

Nestas micrografias variou-se à distância de exposição de 6 e 3mm, onde não ocorreram mudanças significativas. O tempo de exposição manteve-se em 3s, assim nenhum experimento houve degradação do material (furos). Da mesma forma que nos outros pigmentos, aqui também se teve bons resultados nos ensaios de solidez à lavagem.

Com o objetivo de verificar se houve aumento da molhabilidade do tecido, tentou-se medir o ângulo de contato, utilizando como líquido a água para produção da gota. Porém não foi possível medir o ângulo, devido aos espaços vazios do tecido, nos quais a gota fluirá instantaneamente, impedindo a medição do ângulo contato.

Os tratamentos corona realizados nos tecidos foram numa área pontual, ou seja, uma pequena superfície do tecido foi tratada, sendo assim, no momento de aplicação dos pigmentos, houve regiões pigmentadas que não sofreram tratamento, sendo que estas regiões não tratadas tiveram resultado não satisfatório no momento do teste de solidez à lavagem.

V.3. Tecido de algodão:

V.3.1. Características do tecido:

A tabela a seguir mostra as características físicas dos tecidos de algodão no estado engomado com goma de amido, parcialmente desengomado, totalmente desengomado.

Tabela 8: Características físicas dos tecidos de algodão

Características	Tecido engomado	Tecido Lavado	Tecido Desengomado
Gramatura (g/m ²)	77,81	84,54	81,00
Densidade de fios (fios /cm)	u = 26	u = 27	u = 27
	t = 20	t = 22	t = 22
Título de fios (Tex)	t = 17,56	t = 14,20	t = 15,20
	u = 15,76	u = 14,80	u = 14,50

t = trama; u = urdume

Nota-se que houve aumento da gramatura nos tecidos lavados e desengomados, embora tenha ocorrido perda de massa pela eliminação de goma. Observa-se, no entanto, que o aumento da gramatura decorre do encolhimento do tecido, pois o algodão sendo fibra natural é de se esperar que ocorra encolhimento em contato com água, ainda mais a temperatura de ebulição, este fenômeno (encolhimento) é percebido pelo fato que houve aumento na densidade de fios por cm, ou seja, na mesma área o tecido passou a ter mais fios, conseqüentemente aumento da gramatura.

V.3.2. Absorção de água em função do tempo de tratamento corona:

O gráfico apresenta os resultados da absorção de água de amostras de tecido em estado engomado, lavado e desengomado tratadas com descarga corona em função do tempo de tratamento:

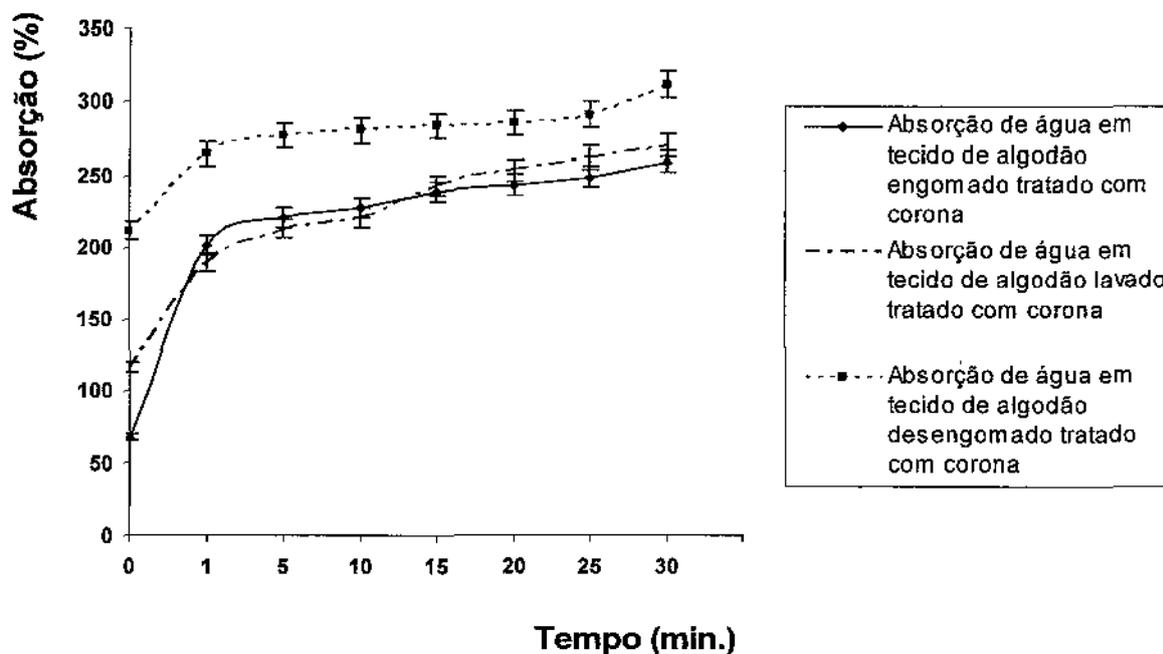


Figura 55: Absorção de água (%) em função do tempo (min.) de tratamento corona em amostras de tecido de algodão engomado, lavado e desengomado.

Observa-se no gráfico da figura 55 que as amostras não tratadas (tempo 0) apresentam menor absorção de água que as amostras tratadas com corona, Desde o 1º min. já se nota esta alteração, sendo mais evidente a partir de 5 min.

Entre 15 e 30 min. ocorre discreta alteração na absorção, chegando ao máximo de 300%. A absorção pelo tecido de algodão está condicionada à eliminação da goma introduzida ao fio no processo de tecelagem a fim de aumentar a resistência dos fios ao atrito que ocorre nos teares e também pela eliminação de óleos e ceras naturais da própria fibra de algodão. Neste sentido, se ocorre o aumento de hidrofiliabilidade do algodão, estes elementos (goma, óleos e ceras) estão sendo eliminados dos tecidos, portanto o tratamento com descarga corona está afetando estes elementos, primeiramente agindo sobre a camada de goma (amido) que reveste os fios das amostras de tecidos engomados e em seguida agindo sobre os óleos e ceras naturais da própria fibra das amostras de tecidos desengomados. Nos processos convencionais (desengomagem e purga) o tecido adquire hidrofiliabilidade semelhante às que foram conseguidas com o tratamento corona, assim neste caso o tratamento corona em tecidos que já sofreram tratamentos convencionais não altera mais a hidrofiliabilidade, pois ocorre saturação, ou seja, o tecido atinge o máximo de absorção de água. É de se esperar que com o aumento da dosagem do tratamento corona ocorra maior eliminação destas substâncias contidas nas fibras de algodão. Estas substâncias prejudicam nos tratamentos posteriores tais como tingimento, estamparia e aplicação de amaciantes, pois nestes processos há necessidade de se ter boa hidrofiliabilidade do material para absorção de corantes e os outros produtos como amaciantes e resinas.

A absorção de água em função do tempo de tratamento corona é mais evidente nos tecidos engomados, pois estes apresentam baixa absorção, inicial de aproximadamente 60% e com o tratamento corona chega a atingir até 240% ou seja, 4 vezes maior; já o tecido desengomado, por não apresentar goma, possui sem tratamento corona certa hidrofiliabilidade em torno de 200%, com o tratamento corona passa a ter uma absorção de 300%, esta diferença está ligada exclusivamente ao ataque da descarga corona às ceras e óleos naturais da fibra, porém com valores maiores em relação aos tecidos engomados, pois nestes tecidos existem goma, os óleos e ceras que dificultam a penetração de água e o tratamento corona terá que atacar as duas camadas (goma e ceras) para obter boa hidrofiliabilidade. Os tecidos que foram apenas lavados (baixo teor de amido), mas ainda com cera e óleos apresentam sem tratamento apresentam maior hidrofiliabilidade que os tecidos

engomados, com o tratamento corona os tecidos lavados apresentam comportamento semelhante aos tecidos engomados, com ligeiro aumento da hidrofiliidade, sugerindo que esta diferença está relacionada à quantidade de amido que foi eliminada nas lavagens. Conseqüentemente à absorção de água nos tecidos lavados são menores que nos tecidos desengomados, pois os tecidos lavados ainda apresentam goma, óleos e ceras que dificultam a penetração do tratamento corona.

Desta forma pode-se concluir que o tratamento corona tem potencial para substituir os tratamentos convencionais (desengomagem e purga) na preparação de tecidos de algodão para tingimento posterior, constituindo um processo único, menos poluente e provavelmente economicamente mais viável, pois não se utilizam agentes químicos e água.

Tabela 9: absorção de água em função do tempo de tratamento corona em amostras de tecidos de algodão engomados, lavados e desengomados.

Tempo tratamento (min.)	% de absorção de água em algodão engomado	% de absorção de água em algodão lavado	% de absorção de água em algodão desengomado
0	67,9	115,83	211,19
1	201,72	189,15	264,77
5	220,85	212,61	276,7
10	227,51	220,46	280,49
15	238,62	242,7	283,47
20	243,14	253,51	285,37
25	248,71	261,63	291,18
30	259,65	270,67	311,92

V.3.3 Estabilidade do efeito corona:

O gráfico da figura 56 mostra a absorção de água num intervalo de 24 horas de amostras tratadas com descarga corona em função do tempo de tratamento:

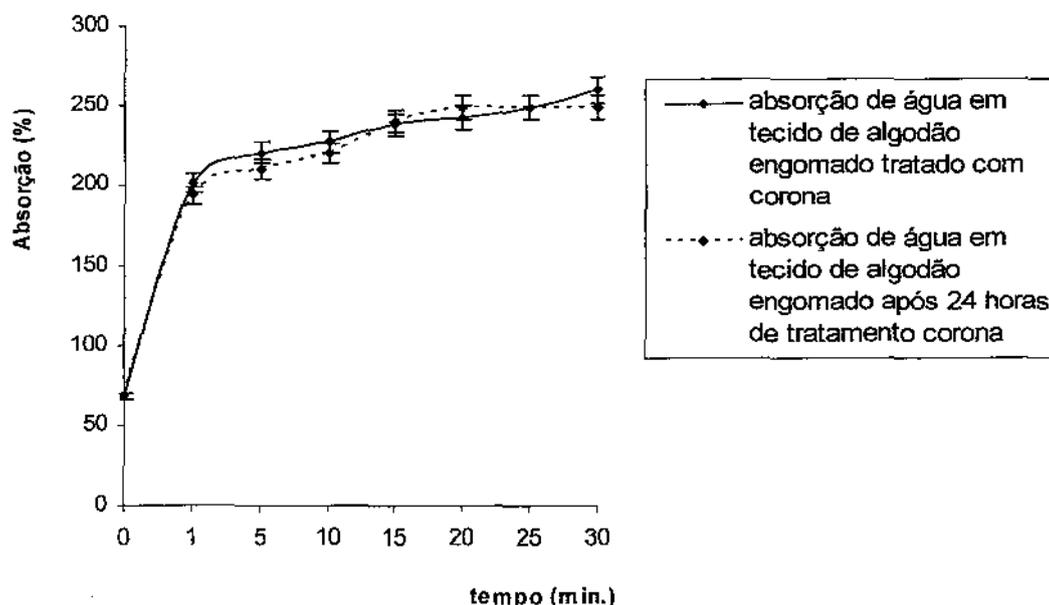


Figura 56: Absorção de água (%) em função do tempo (min.) de tratamento corona de tecidos de algodão engomado, medidas num intervalo de 24 horas de uma amostra para outra.

Nota-se através do gráfico que a absorção de água tanto na amostra tratada com corona e feito teste de absorção imediatamente e aquelas amostras tratadas com corona e realizados os ensaios de absorção depois de 24 horas, não tiveram alterações significativas. Isto sugere que houve alterações estruturais nas fibras de algodão e que estas alterações são irreversíveis e benéficas ao tratamento destes materiais. A tabela abaixo apresenta os dados referentes ao gráfico da figura 56.

Para melhor visualização dos resultados construiu-se a tabela 10 que mostra os resultados do gráfico da figura 56, e nota-se que não houve alterações

significativas nos resultados dos ensaios de absorção de água em amostras tratadas e efetuados os ensaios de absorção num intervalo de 24 horas.

Tabela 10: Resultados de Absorção de água (%) de tecidos de algodão engomados tratados com corona num intervalo de 24 horas do tratamento.

Tempo de tratamento corona min.	Absorção de água (%)	Absorção (%) de água após 24 horas de tratamento corona
0	67,9	67,9
1	201,72	193,65
5	220,85	210,22
10	227,51	220,36
15	238,62	240,63
20	243,14	248,83
25	248,71	249,42
30	259,65	248,36

V.3.4. Absorção de água: balança hidrostática:

A figura 57 exibe o gráfico da massa (g) aparente de amostras de tecido engomado, lavado e desengomado tratadas por 20 min. com descarga corona e não tratadas em função do tempo (min.) imerso em água.

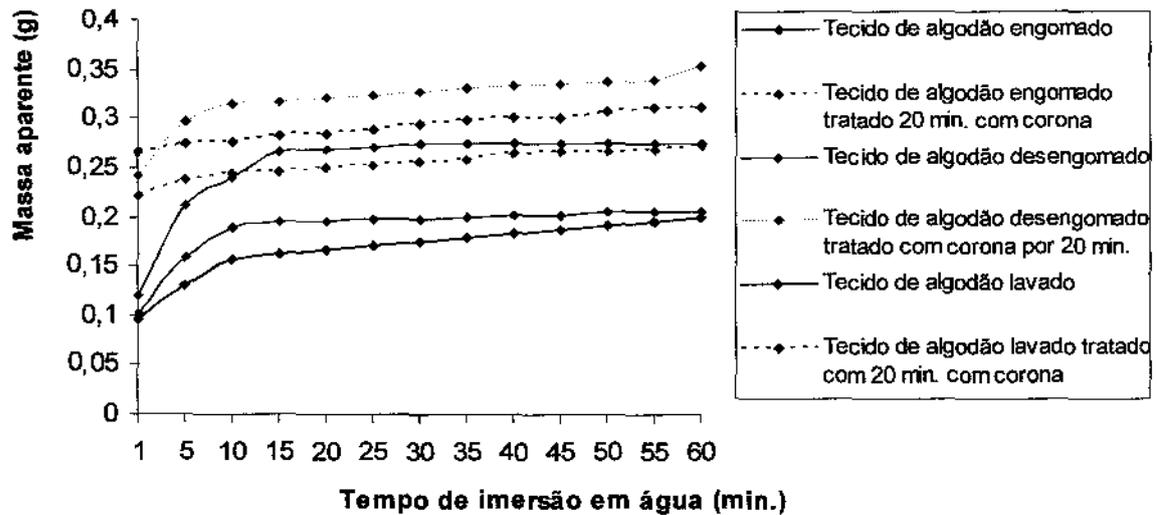


Figura 57: Gráfico de massa aparente (g) de amostras de tecido engomado, lavado e desengomados não tratados e tratados com descarga corona em função do tempo imersão em água.

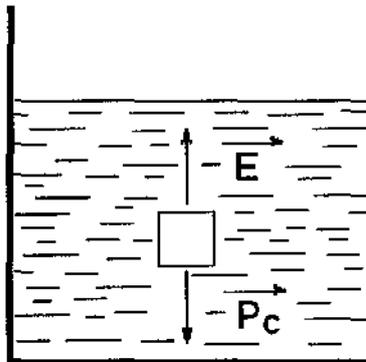


Figura 58: Ação do empuxo num corpo totalmente imerso em água.

No sentido de observar melhor a absorção de água de amostras tratadas com corona, utilizou-se a técnica da balança hidrostática.

$$\text{Sabendo que } E \text{ (empuxo)} = d_l \cdot v_l \cdot g \quad (3)$$

d_l = densidade do líquido

v_l = volume do líquido

g = gravidade

$$\text{e que } P_c \text{ (peso do corpo)} = m_c \cdot g \quad (4)$$

m_c = massa do corpo

Quando o corpo totalmente imerso tem-se o peso do corpo (P_c) e em sentido contrário a força do empuxo (E). Assim a força resultante R sobre o corpo é dada pela equação, sendo R denominado Peso aparente P_{ap} .

$$R = E + P_c \quad (5)$$

Neste caso, as amostras submersas em água sofrem à ação da força de empuxo contrário, porém como todos os pares (tratados e não tratados) possuem a mesma massa e o mesmo volume, porém diferentes entre si, ou seja, tecido lavado tratado e não tratado com a mesma massa e mesmo volume (m_1 e v_1), tecido desengomado tratado e não tratado com outra massa e outro volume (m_2 e v_2) e ainda o tecido engomado tratado e não tratado com m_3 e v_3 . Assim esta força de empuxo se iguala, porém tanto as amostras sem tratamento como as amostras tratadas absorvem água, no entanto as amostras tratadas com corona absorvem mais água (aumento de hidrofiliidade), então o que realmente se mediu e o que se observa no gráfico é a quantidade de água que as amostras tratadas absorveram a mais do que as amostras não tratadas.

O objetivo deste experimento é verificar a diferença de absorção de água das amostras tratadas em relação às amostras não tratadas. Neste sentido observam-se no gráfico que amostras tratadas apresentam maior absorções de água que as amostras não tratadas já no primeiro minuto submersas em água. Nos tecidos lavados e desengomados nota-se que mesmo após 1 hora de imersão em água o tecido não tratado não absorveu a mesma quantidade de água que os tecidos tratados. Já nos tecidos engomados a diferença foi maior nos primeiros minutos de imersão em água, após 5 min. praticamente tiveram a mesma absorção, isto se deve ao fato que o tratamento não foi suficiente o bastante para remoção completa da goma e óleos e ceras naturais da fibra de algodão, já nos tecidos lavado e desengomado a absorção é maior, pois os tecidos estão mais suscetíveis à descarga corona.

Observa-se no gráfico que as amostras tratadas (comparando-se o pares de tecidos) apresentam maior absorção do que as amostras não tratadas. A absorção ocorre imediatamente nas amostras tratadas, ou seja, nos primeiros minutos de imersão em água e se mantém praticamente inalterada ao longo do

tempo. Nas amostras não tratadas a absorção ocorre mais lentamente não atinge os níveis de absorção das tratadas.

Para melhor entender os fenômenos causados pela ação da água em tecidos de algodão tratados com descarga corona, construiu-se o gráfico apresentado na figura 59 que mostra a relação massa aparente/massa seca em função do tempo submerso em água e assim sendo, nota-se no gráfico que todas as amostras tratadas (curvas pontilhadas) estão num patamar maior que as amostras não tratadas, isto indica que as amostras tratadas absorvem mais água que as amostras não tratadas. Observa-se também que as amostras tratadas absorvem quase que instantaneamente a quantidade de água e a atinge o equilíbrio nos primeiros minutos submerso em água, já as amostras não tratadas além da quantidade de água absorvida ser menor, levam maior tempo para que atinjam o equilíbrio, o qual ocorre ao redor dos 15 min.

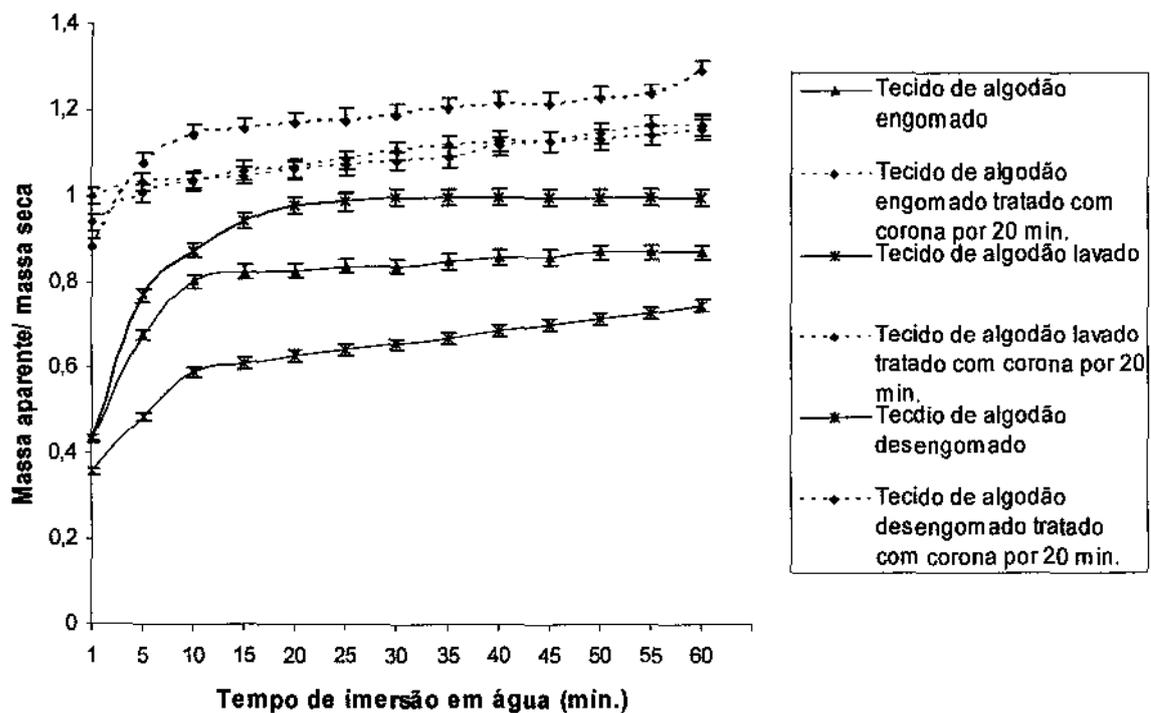


Figura 59: Massa aparente/massa seca de tecidos de algodão engomados, lavados e desengomados tratados com corona por 20 min. não tratados submersos em água por 60 min.

Para outra visualização destes resultados, os dados deste gráfico da fig. 56 são apresentados nas tabelas 11-13. Os dados foram divididos pelo tipo de tecido tratado, sendo que as tabelas 11, 12 e 13 referem-se respectivamente aos tecidos engomado, lavado e desengomado.

Tabela 11: Massa (g) aparente de algodão engomado e massa aparente/massa seca de algodão engomado tratado com corona por 20 min. e não tratados em função do tempo (min.) de imersão em água.

Tempo de imersão em água (min.)	Massa aparente de algodão engomado (g)	Massa aparente/massa seca de algodão engomado	Massa aparente de algodão engomado tratado por 20 min. com corona (g)	Massa aparente/massa seca de algodão engomado tratado por 20 min. com corona
1	0,102	0,434	0,221	0,940
5	0,159	0,676	0,237	1,008
10	0,189	0,804	0,243	1,034
15	0,194	0,825	0,246	1,046
20	0,195	0,829	0,250	1,063
25	0,197	0,838	0,252	1,072
30	0,197	0,838	0,255	1,085
35	0,200	0,851	0,257	1,093
40	0,202	0,859	0,263	1,119
45	0,202	0,859	0,266	1,131
50	0,205	0,872	0,267	1,136
55	0,205	0,872	0,269	1,144
60	0,205	0,872	0,272	1,157
Massa seca (g)	0,235	0,235	0,235	0,235

Tabela 12: Massa (g) aparente de algodão lavado e massa aparente/massa seca de algodão lavado tratado com corona por 20 min. e não tratados em função do tempo (min.) de imersão em água.

Tempo de imersão em água (min.)	Massa aparente de algodão lavado (g)	Massa aparente/massa seca de algodão lavado	Massa aparente de algodão lavado tratado por 20 min. com corona (g)	Massa aparente/massa seca de algodão lavado tratado por 20 min. com corona
1	0,095	0,357	0,266	1,000
5	0,129	0,485	0,275	1,033
10	0,157	0,590	0,276	1,037
15	0,162	0,609	0,282	1,060
20	0,167	0,627	0,284	1,067
25	0,171	0,642	0,289	1,086
30	0,174	0,654	0,295	1,109
35	0,178	0,669	0,298	1,120
40	0,183	0,688	0,301	1,131
45	0,187	0,703	0,301	1,131
50	0,191	0,718	0,306	1,150
55	0,194	0,729	0,310	1,165
60	0,199	0,748	0,311	1,169
Massa seca (g)	0,266	0,266	0,266	0,266

Tabela 13: Massa (g) aparente de algodão desengomado e massa aparente/massa seca de algodão desengomado tratado com corona por 20 min. e não tratados em função do tempo (min.) de imersão em água.

Tempo de imersão em água (min.)	Massa aparente de algodão desengomado (g)	Massa aparente/massa seca de algodão desengomado	Massa aparente de algodão desengomado tratado por 20 min. com corona	Massa aparente/massa seca de algodão desengomado tratado por 20 min. com corona
1	0,119	0,434	0,242	0,883
5	0,211	0,770	0,296	1,080
10	0,240	0,875	0,314	1,145
15	0,267	0,944	0,317	1,156
20	0,269	0,981	0,321	1,171
25	0,271	0,989	0,323	1,178
30	0,274	1,000	0,326	1,189
35	0,274	1,000	0,330	1,204
40	0,274	1,000	0,333	1,215
45	0,274	1,000	0,335	1,215
50	0,274	1,000	0,337	1,229
55	0,274	1,000	0,339	1,237
60	0,274	1,000	0,354	1,292
Massa seca (g)	0,274	0,274	0,274	0,274

V.3.5. Resistência à tração e alongamento: NBR 11912 – Determinação da Resistência à Tração e Alongamento de Tecido Plano;

A tabela mostra os resultados de ensaios de resistência à tração e alongamento de amostras de tecido de algodão engomado, tratadas por 20 min. com descarga corona, tanto no sentido de trama (t) como no sentido de urdume (u).

Tabela 14: Resistência à tração e alongamento de amostras de algodão engomado não tratadas e tratadas por 20 min. com descarga corona tanto no sentido de trama como no urdume.

	Urdume sem tratamento		Urdume com tratamento		Trama sem tratamento		Trama com tratamento	
	Tração de ruptura (Kgf)	Along. (%)						
	11,00	4,0	10,00	3,5	6,00	4,0	5,50	3,0
	10,50	3,0	10,50	3,5	6,75	3,5	6,25	3,5
	10,00	3,5	9,75	3,5	6,25	2,5	6,00	3,0
	10,00	3,0	10,00	3,0	6,00	3,0	5,75	3,0
	9,75	3,5	9,75	3,5	6,25	3,0	6,50	3,5
	10,25	4,0	10,00	3,0	6,50	3,5	6,00	3,0
	10,00	3,0	9,5	3,0	6,25	4,0	5,25	3,0
	9,500	3,5	10,75	3,0	6,50	3,0	5,50	3,5
	10,00	3,5	10,50	3,5	6,25	3,0	6,00	2,5
	9,50	3,5	10,00	3,0	6,00	2,5	6,00	2,5
Máximo	11,00	4,0	10,75	3,5	6,75	4,0	6,50	3,5
Mínimo	9,50	3,0	9,50	3,0	6,00	2,5	5,25	2,5
Média	10,05	3,45	10,08	3,25	6,75	3,2	5,88	3,05
CV(%)	4,5	10,6	3,8	8,1	3,9	16,7	6,4	12

Os resultados dos ensaios de resistência à tração e alongamento do tecido tratado e não tratado, tanto no sentido de trama como no sentido urdume, não apresentam alterações significativas nestas propriedades aqui estudadas, ou seja, o tratamento corona aparentemente não interfere nas propriedades mecânicas do tecido. Estes resultados também colaboram para a estabilidade dos efeitos corona sobre os tecidos de algodão, pois os ensaios de resistência a

tração e alongamento foram realizados após uma semana que as amostras foram tratadas com corona.

V.3.6. Ensaio de hidrofildade

Método norma ABNT (NBR 13000 - Determinação da Hidrofildade do Tecido)

A figura a seguir mostra a hidrofildade de amostras de tecido de algodão engomado, lavado e totalmente desengomado, tratados por 20 min. com corona e não tratados.

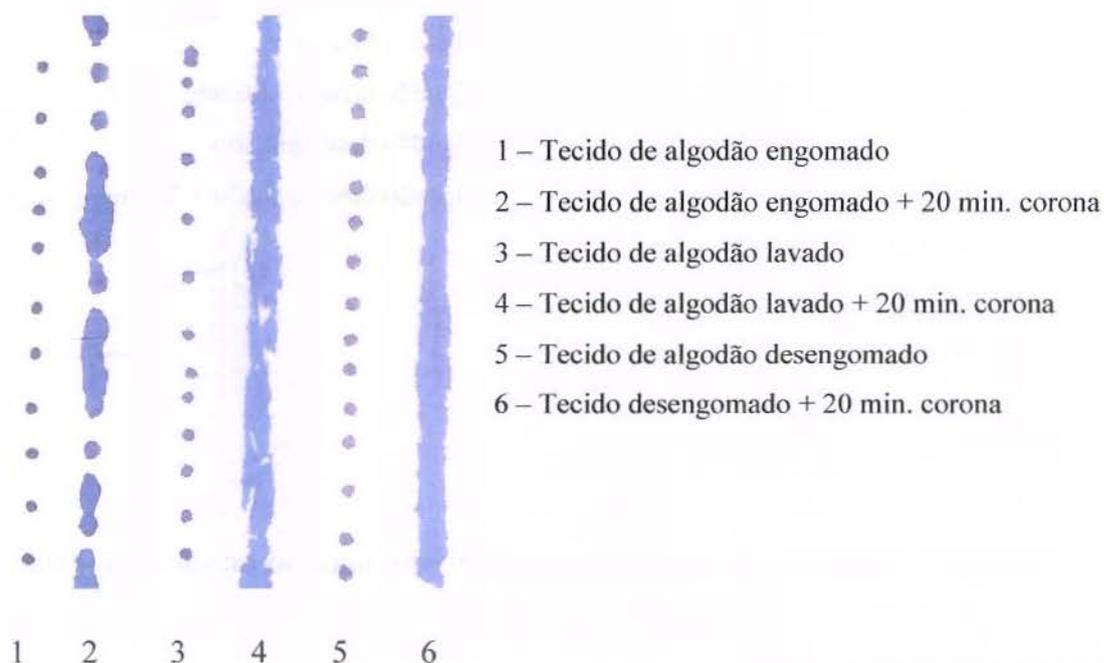


Figura 60: Teste de hidrofildade de tecidos de algodão engomado, lavado e desengomado tratados e não tratados com descarga corona, utilizando solução de corante azul reativo. Método ABNT

De acordo com a figura 60, observa-se que amostras não tratadas apresentam baixa hidrofildade, a gotas de solução de corante não penetram no

tecido. As gotas permanecem na superfície até secagem completa da gota. No tecido lavado e desengomado, ainda apresentam baixa hidrofiliabilidade. Com o tratamento corona, nota-se que as gotas de solução de corante se espalham pelo tecido, indicando maior hidrofiliabilidade nesta região. O efeito do tratamento corona é mais evidente na amostra desengomada, visto que existe maior uniformidade de absorção da solução do corante.

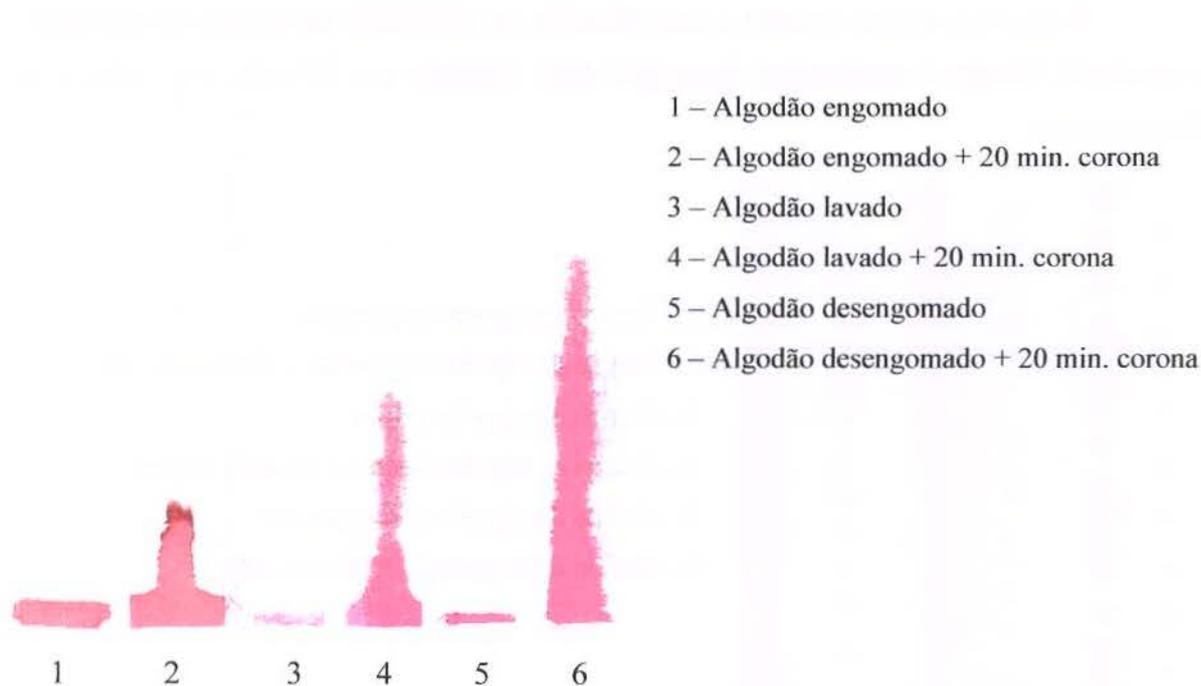


Figura 61: Teste de hidrofiliabilidade em tecido de algodão engomado, lavado e desengomado tratados com corona por 20 min. e não tratados. Método IPT baseado na norma JIS L1004.

Observa-se claramente na figura 61 que na amostra tratada houve maior absorção de água, a coluna de solução penetrou com mais intensidade em relação à amostra não tratada.

V.3.7. Tingimentos com corantes reativos em tecidos tratados com corona

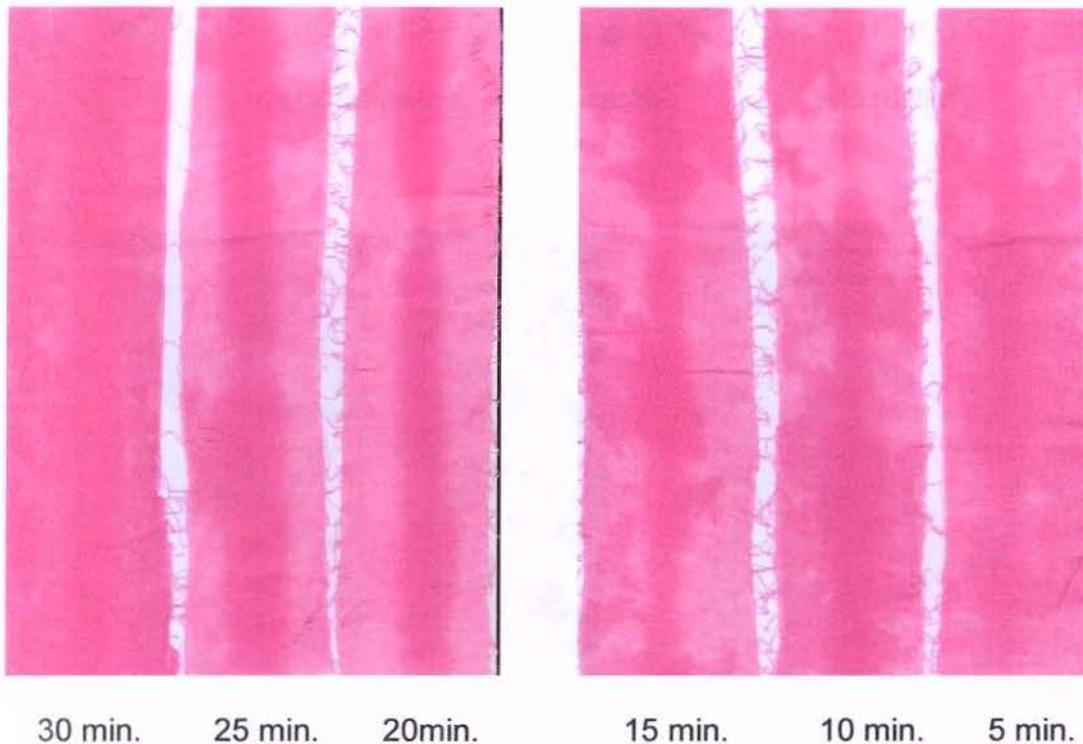
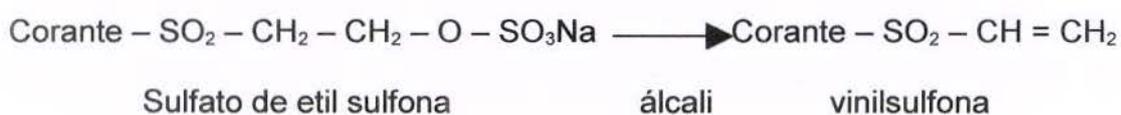


Figura 62: Amostras de tecido de algodão desengomado tratadas com descarga corona e em seguida tingidas com corante reativo vermelho processo *pad dry termofix*.

Observa-se na figura que houve melhor absorção e fixação de corante na região central das amostras, onde ocorreu com maior incidência o tratamento corona. O corante reativo reage com os grupos hidroxílicos da fibra de celulose em meio alcalino, como mostra a reação abaixo, sendo assim nas regiões tratadas houve o aumento de deste grupo, possibilitando maior fixação do corante nestas regiões. Entre os tempos de tratamento de 15 a 25 min, ocorreram poucas alterações no tingimento. Houve maior absorção em 30 min. de tratamento, por outro lado, tempos de 5 a 10 min. ocorreu menor área de fixação e menor regularidade do que nos outros tempos de tratamento.



Reação com a fibra de celulose:

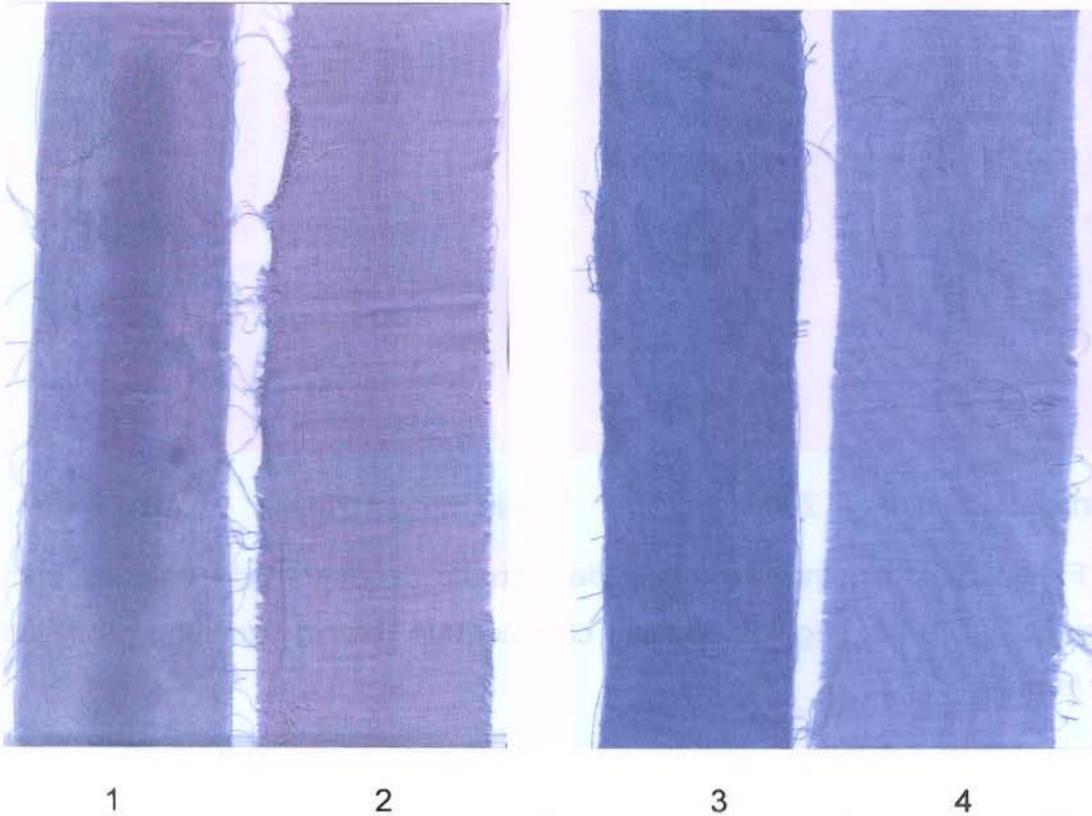


Figura 63: Amostras de tecido de algodão tratadas com corona por 20 min. e em seguida, tingidas com corante reativo azul. (1): Algodão desengomado tinto pelo processo *pad-dry-termofix*; (2): algodão engomado tinto pelo processo *pad-dry-termofix*; (3): algodão desengomado tinto pelo processo *pad-batch*; (4): Algodão engomado tinto pelo processo *pad-batch*

A figura 63 mostra que no processo de tingimento *pad-dry-termofix* (1 e 2) os efeitos da descarga corona são mais evidentes que nas amostras tratadas com corona do que no processo *pad-batch* (3 e 4), isto deve-se ao fato que no processo *pad-dry-termofix*, o tecido é impregnado com a solução do tingimento de corante reativo e imediatamente já sofre secagem e fixação através de ar

aquecido, por outro lado no processo *Pad-Batch*, o tecido é impregnado com a solução do tingimento e, em seguida é mantido em repouso por 24 horas, tempo suficiente para o produtos químicos da solução de tingimento ajam sobre o tecido, mascarando o efeito descarga corona. Os resultados também são melhores em amostras desengomadas (1 e 3) , mas mesmo em amostras engomadas percebe-se que houve maior fixação do corante nas regiões tratadas com corona.

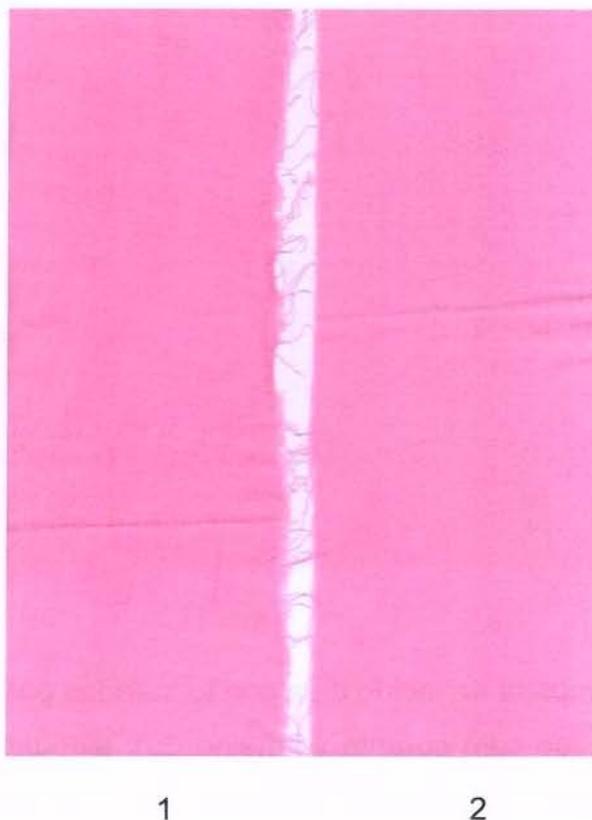


Figura 64: Amostras de tecido de algodão engomado (1) e algodão desengomado tratadas por 20 min. com descarga corona e em seguida tingidas com corante reativo pelo processo *pad-batch*.

A figura 64 mostra que houve num discreto aumento de fixação do corante na região central onde ocorreu o tratamento corona. Neste processo de tingimento, no qual o tecido fica em repouso por 24 horas, os próprios insumos utilizados no tingimento (carbonato de sódio, uréia e hidróxido de sódio), além da água, fazem com que o efeito da corona se minimize.



Figura 65: Amostra de tecido de algodão tratadas por 20 min. com corona e em seguidas tingidas com corante vermelho. (a): algodão desengomado tinto pelo processo *pad-batch*; (b): algodão desengomado tinto pelo processo *pad-dry-termofix* e (c): algodão engomado tinto pelo processo *pad-dry-termofix*.

A figura 65 mostra a diferença do efeito corona em tecidos tintos pelo processo *pad-batch* (a) e pelo processo *pad-dry-termofix* (b), assim, é evidente que no processo *pad-dry-termofix*, o efeito corona ficou mais claro, já no processo *pad-batch*, houve melhor fixação do corante em toda área do tecido, impedindo uma melhor visualização do efeito corona. Na amostra (c) algodão engomado tingida pelo processo *pad-dry-termofix*, nota-se também que na região central (tratamento corona), ocorreu também melhor fixação do corante, porém menor do que na amostra desengomada (c).

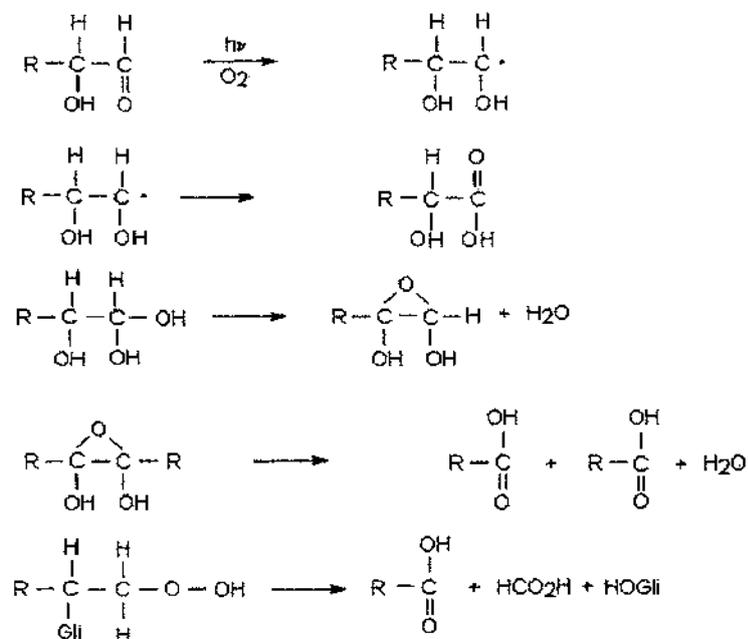
V.3.8. Propostas de possíveis mecanismos de reações da descarga corona nas fibras têxteis.

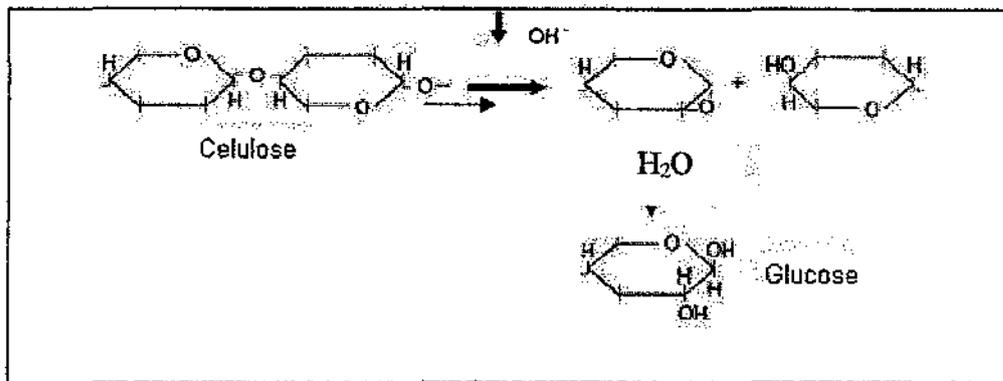
A seguir são propostos os mecanismos das principais reações químicas provocadas pela à ação da descarga corona nas fibras têxteis estudadas neste trabalho.

V.3.8.1. Mecanismos para fibra de algodão

Nesta fibra utilizou-se, tecido de algodão engomado com goma de amido, assim, inicialmente a descarga corona tem como objetivo, atacar as moléculas de amido, tal qual na desengomagem por oxidação, aqui também ocorrerá a oxidação da molécula de amido, ocorrendo a despolimerização. Em seguida a descarga corona atuará sobre os óleos e ceras naturais da fibra, transformando estes agentes em substâncias solúveis pela ação da oxidação destes óleos ceras e pela ação de grupos hidroxilas (OH) que são comumente formados quando se aplica descarga corona. As formações destes grupos também são responsáveis pelo aumento de absorção e fixação dos corantes reativos na fibra de algodão, visto que estes corantes se ligam com as fibras de algodão através de grupamentos hidroxilas.

Oxidação do amido: DIAS (2001)

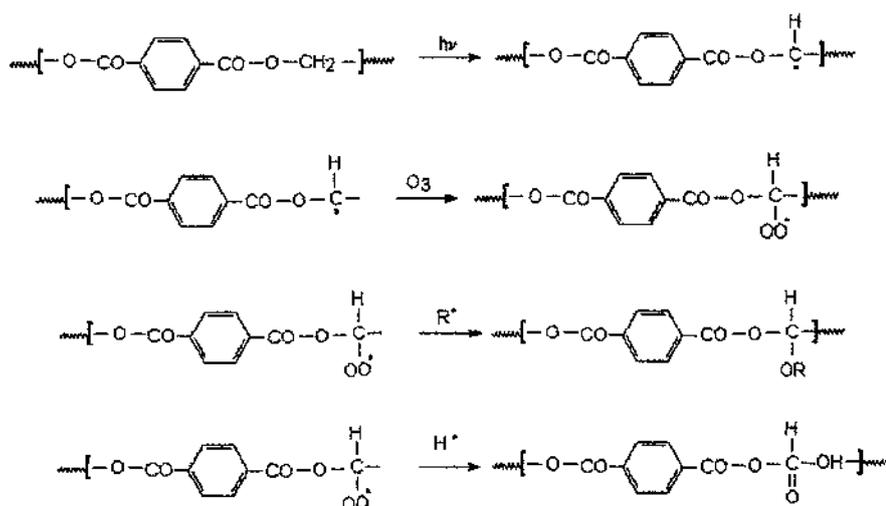




As reações da celulose com as hidroxilas favorecem o aumento de absorção fixação de corantes reativos nas fibras de algodão, isto se justifica pelo aumento de corante fixado nas regiões tratadas com corona conforme ilustra as figuras referentes aos tingimento, tendo em vista que estes corantes reagem com as fibras através dos grupamentos hidroxílicos, deste modo com o aumento de grupos hidroxílicos na celulose sugere que também aumente a quantidade de corante fixado.

V.3.8.2. Mecanismos para fibra de poliéster

Na fibra poliéster ocorre a formação de grupos carboxílicos, isto se justifica pelo aumento da molhabilidade nos filmes de poliéster, pois se observa nestes materiais diminuição do ângulo de contato após o tratamento com descarga corona e também ocorre aumento de grupos que propiciam melhor ancoragem dos pigmentos nos tecidos de poliéster.



CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES

Filmes de poliéster:

1. O tratamento corona diminui o ângulo de contato em filmes de poliéster;
2. À distância de exposição do tratamento de 0,5 cm a diminuição do ângulo de contato é maior.

Tecido de poliéster:

1. O tratamento corona provoca perfurações em tecidos de poliéster, quando estes são tratados numa distância entre a ponta e o plano menor que 0,5 cm, devido a faíscas que sem forma, abaixo desta altura;
2. Nas regiões tratadas com corona (pontual), apresentam maior solidez de pigmentos aplicados;

Tecidos de algodão:

1. O tratamento corona aumenta a hidrofiliidade (absorção de água) do algodão, principalmente em tecidos desengomados;
2. As modificações ocorridas nas fibras são estáveis por pelo menos 24 horas;
3. O tempo de tratamento corona influi na hidrofiliidade, sendo que acima de 5 min. os resultados são mais evidente;
4. As propriedades de resistência à tração e alongamento não apresentam aparentemente modificações com o tratamento corona;
5. O tratamento corona aumenta a absorção e fixação de corante reativo em tingimentos de tecidos de algodão.

A seguir é mostrado o fluxograma da cadeia têxtil com o tratamento corona, ou seja, substituindo os tratamentos prévios com agentes químicos pelo

Trabalhos Futuros:

1. Ensaio de infravermelho em amostras de tecidos tratados e não tratados com descarga corona;
2. Estampagem com corantes reativos sobre tecidos de algodão tratados com corona;
3. Tratamento corona em outras fibras têxteis tais como: poliamida, polipropileno, poliacrilonitria, acetato, viscose entre outras.
4. Tratamento corona em tecidos acabados.

CAPITULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, MÁRIO de CASTRO, E. M. de Melo. *Manual De Engenharia Têxtil*. V.2. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. Portugal, 1986. 948 P..

AMOROUX, J. *Modification of the Wettability of a Poly(ethylrne Terephthalate) Film Treated by Corona Discharge in Air*. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, v.19, p. 1373-1387, 1982.

BARRICHELO, L.E.G. & BRITTO, J.O. - *Química da Madeira - Manual Didático* - Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz". USP - Piracicaba. 1989.

BILLMEYER, F.W. *Textbook of Polymer Science*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984, 578p.

BIRD, C.L e Boston, W.S. *The Theory Of Coloration Of Textile*. Dyers Company Publications Trust. Inglaterra, 1975. 538 P..

BRANDUP, J. et al, *Polymer Handbook*, New York: Wiley – Interscience, 1975

BRIGGS, D.; KENDALL, C. R.; BLYTHE, A.R.; WOOTON, A.B. *Electrical Discharge Treatment of Polypropylene Film*. Polymer, v.24, p.47, 1983.

BRISTON, J. H., KATAN, L.L., *Plastics Films*, John Wiley & Sons, N. Y., 1989. Cap.13: Surface Modification Engineering, p.285-312.

BROWNING, B.L. - *Methods of Wood Chemistry - Vol I e Vol II*, Interscience Publ. New York, 1967.

CARLEY,J,F., KITZSE, P. T., *Polymer engineering and science*, v.18, 4 march, 1978.

CEGARRA J., *Aplicaciones Del Plasma n el Acabado Têxtil*. *Revista de la Industria Têxtil*, nº 358, 51-68. (1988)

CHIMELO, J.P. Anatomia da madeira. In: LEPAGE, Ennio Silva.

Manual de preservação de madeiras. 2.ed. São Paulo: IPT. 1989. v.1. p.41-67.

COLTRO, L., ALVES, R. M. V., *Tratamento Superficial de filmes Flexíveis por plasma*. *Informativo CETEA*, V.13, N.2.

CHAN, C. M., *Polymer Surface Modification and Characterization*. Munich:Hanser. Gardner Publications INC., 1994, p.285.

CHAN, C. L., BAI, H. N. *Experimental Study on the Performance of Single Discharge Wire-plate Eletrostatic Precipitador With Backcorona*. Journal of Aerosol Science, v.30, n.3,p. 325-340, 1999.

COEN, M.C., DIETLER, G., KASAS, S., GRÖNING, P. *AFM Measurements of the Topografy and the Roughness of ECR Plasma treated polypropylene*. Applied Surface Science, v.103, p.27-34, 1996.

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

COSTA, A. C. *Modificação de Superfície de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1982. Dissertação (Mestrado).

DIAS, A.R.G. *"Efeito de oxidante de ácidos graxos e da fração solúvel em água de expansão do amido de mandioca fermentado"* 185f. (tese de doutorado) Faculdade de Engenharia de Alimentos. Unicamp. 2001

DOTTO, M.E., KLEINKE, M. U., Physics Review B, 65, 245323 (2002).

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. Jonh Wiley & Sons, 1988, New York, USA, v.12, p.118-193

EKTESSABI, A. M., YAMAGUCHI, K. *Changes in chemical states of PET films due to low and hig energy oxygen íon beam*. Thin solids films, v. 377-378, p.793-797, 2000.

ESRON, H., KOGELSCHATZ, U., *Thin Solid Films*, 218, p.231-246, 1992 .

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

FEDERSON, F.M.; *Contribuição ao estudo da relação entre processamento, estrutura e comportamento de filamentos de poliéster*, Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP; 1997

FENGEL, D. & WEGENER, G. - *Wood. Chemistry. Ultrastructure. Reactions.* Walter de Gruyter. Berlin, 1989.

FOURCHE, G. N. *Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion. Part II: Application to Surface Treatments.* Polymer Engineering and Science, v.35, n.12, p.986-975, june 1995.

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

FUCHS H., BOCHMAN R., POLL H.U., SCHREITER S., *Textilveredlung*, 3-4, 23, (1999).

GARBASSI, F., M., OCCHIELLO, E., *Polymer Surface – from physics to technology.* Chichester, John Wiley & Sons, 1994, 462p. 1.

GIORDANO, J.B.; *Resinas Poliméricas Aplicadas na Indústria Têxtil – Caracterização Físico – Química*”, Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP; 2002

GIORDANO, J.B.: *Apostila de beneficiamento têxtil.* Faculdade de Tecnologia de Americana. 2005

GRUNDY, P. J. & JONES, G. A. *Electron Microscopy in the Study of Materials* Ed. Edward Arnold, 1976

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

HART, K., HIBIST, H. *Surface Modification of Polypropylene in Oxygen and Nitrogen Plasmas*, *Surface and Coatings Technology*, v. 59, p. 350-355, 1983.

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.

KOGOMA, M., OKASAKI, S., TANAKA, K., INOMATA. *Ozone, Ammonia and Nox Destruction in Corona Discharge Tubes Coated with Ozone Catalyst.* *Thin Solid Films*, v. 386, n.2,p.200-203, 2001.

KOSSOWSKY, R., *Surface Modification Engineering.* Press, 1980, p.285.

JANES, R.L. - *The Chemistry of Wood and Fibres. In: The Pulping of Wood.* Joint

- Textbook Committee of the Paper Industry. Second edition, Vol. I. McGraw-Hill Book Company. New York. 1999.
- MAGALHÃES, M. J. e PACHECO, *Indução plasmática da mercerização em materiais celulósicos*. Tese de Doutorado. Universidade do Minho. Portugal. Julho de 2007.
- MARRA, A.A. *Technology of wood Bonding – Principles in Practice*. Van Nostrand Reinhold. New York, 1992
- 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.
- MARTINEZ. P.; *Química y física de los altos polímeros y materias plásticas*, Editorial Alhambra, 1972, p.160-165
- MEAKIN, P., *Fractals, Scaling and Growth Far From Equilibrium*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- NIE, H. Y., WALZAK, M., MCINTYRE, N. S., EL-SHERIK, A. M. *Application of lateral force imaging to enhance topographic features of polypropylene film and photo-cured polymer*. *Applied Surface Science*, v.144-145, p.633-637, 1997.
- NOVÁK, I. *effect of Pretreatment on Wettability of Polypropylene*. *Journal of Materials Science Letters*, v. 15, p. 1137-1138, 1996.
- OWENS, D.K., *The Mechanism of Corona and Ultraviolet Light-Induced Self-Adhesion of Poly(ethylene terephthalate) Film*. *Journal Applied Polymer Science*, v.19,p.3315-3326, 1975.
- OWENS, E.I., WENDT, R.C., *Estimation of the Surface Free Energy of Polymers*. *Journal Applied Polymer Science*, v.13, p. 1741-1747, 1969.
- PACHECO, N.M.R.A. C., *Irradiação corona de materiais de algodão e hidrofilição de produtos de amaciamento*. Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil. Universidade do Minho, Portugal, 2000.
- PADILHA, A.F. & AMBROSO FILHO, F. *Técnicas de Análise Microestrutural*, Ed. Hemus Ltda, Brasil, 1985.

- PAPIRER, E., WU, D., NANSÉ, G., SCHULTZ, J. *Modification of Poly(olefin) Surface by Flame Treatment*. Elsevier Science Publishers B.V., 1992, p.369.
- PALASANTZAS, G. *Physics Review B*. v. 48, n.19, p.1472, 1993.
- ROSA JR., M. A.. *Boletim Técnico OPP: Informações básicas sobre tratamento corona*, março de 2001, www.opp.com.br.
- RYU J.M., Wakida T. and Takagishi T., *Têxtil Research Journal*, 61, 595; 1991
- RYDHOLM, S.A. *Pulping Processes*. Interscience. New York. 1995
- SAITO, M., YABE, A. *Textile Research Institute*, p. 55-59, 1983.
- SENAI – CETIQT: *Manual de Beneficiamento Têxtil*. Escola Senai – CETIQT- Rio de Janeiro, 2002;
- SCHWARCZ, A., *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.12, p.1195-1205, 1974
- SCHULTZ, J., NARDIN, M. *Theories and Mechanisms of Adhesion*, Marcel Dekker Inc., N.Y., 1994. Cap.2: Handbook of Adhesive Technology, p.19
- 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.
- SJÖSTRÖM, E. *Wood chemistry*. Nova York: Academic Press, 1999. 223p.
- SNOGREN, R.C. *Handbook of Surface Preparation*. Palmerton Publishing, N. Y., 1974. Cap.9: Surface Modification Engineering, p.285-312.
- SPRANG, N., THEIRICH, D., ENGEMANN, J. *Plasma and Ion BEAN Surface Treatment of Polyethylene*. Surface and Coatings Technology, v.74-75, p. 689-695, 1995.
- STROBEL, M., LYONS, C. S., J. M., KAPAUN, R. S. *Analysis of Air-corona-treated Polypropylene and Poly(ethylene terephthalate) Films by Contact Angle Measurements and X- ray Photoelectron Spectroscopy*. Journal Adhesion Science and Technology, v.6, n.4,p.429-43, 1992.

UMBERTO, K. *Química da madeira*. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Departamento de engenharia e tecnologia florestal. 3ª Edição. Curitiba, PR, 2005.

VAN DER WEL, H. Et al, *Polymer*, v.34, n.10, p.2065-2071, 1993

XIAO, G. Z., *Solubility of Corona Discharge Treatment Polyolefin Surfaces*. Journal of Materils Science Letters, v. 14, p. 761-762, 1995.

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.

Y.C. Ko, B.D. Ratner, and A.S. Hoffman; "*Characterization of Hydrophilic-Hydrophobic polimeric Surfaces by Contact Angle Measurements*"; Journal of Colloid and Interface Science, 82, (1), 25-37, (1981).

WENZEL, H.F.J. *The Chemical Tecnology of Wood*. Academic Press. New York. 2001.

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