

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Fernando Ribeiro Oliveira

Tingimento da poliamida 6.6 com corantes ácidos, reactivos e directos após modificação superficial com descarga plasmática de Dupla Barreira Dieléctrica (DBD)

Tese de Mestrado
Química Têxtil

Trabalho efectuado sob a orientação do
Professor Doutor António Pedro Garcia de Valadares Souto



“Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela”

Albert Einstein



AGRADECIMENTOS

Ao *Professor Doutor António Pedro Valadares Souto* pela competência com que orientou este trabalho transmitindo-me os melhores e mais úteis ensinamentos, com paciência, lucidez e confiança. Pelas oportunidades científicas e culturais que me proporcionou nestes quase dois anos de convivência e principalmente pela grande amizade estou-lhe muito, muito grato.

A *Professora Doutora Noémia Carneiro* pela amizade pelas histórias, pelas alegrias e é claro pelo tempo que generosamente me dedicou.

A minha família, meu pai *Selvio*, minha mãe *Doris* minha irmã *Janaina*, meu afilhado *Nicolas* e a *Fernanda* pela longa espera e compreensão durante todo este tempo que estive longe, pelo apoio e pelo grande amor que tenho certeza, não cessam de crescer.

Eu quero agradecer também a todos vocês, meus queridos e grandes amigos, agradeço de coração, por estarem sempre juntos comigo, me dando força e incentivo. Em especial não posso deixar de agradecer ao amigo *Heriberto* pela ajuda, dicas científicas e pela convivência quotidiana nos diversos laboratórios na Universidade do Minho. Também especiais são os meus amigos *Rafito*, *Ignácio* e *Su Yeon* que dividem comigo além de uma grande amizade o mesmo tecto.

Aos amigos do futebol, que me proporcionaram momentos agradabilíssimos, (*Nelson “la gazela”*, *Jim “Bartez”*, *Ribeiro “Ravaneli”*, *José “Tasquilhado”* e *Franklin “Pepe”*).

Por fim e é claro não poderia deixar de agradecer a Deus por ter conduzido minha vida colocando sempre pessoas especiais no meu caminho.



Essa Dissertação e respectivo Mestrado decorreram no âmbito do Programa Alban – Programa de bolsas de alto nível da Comunidade Europeia para a América Latina, bolsa n.º E07M401658BR.

RESUMO

O tingimento de fibras de poliamida é muito comum com corantes ácidos; entretanto o uso de outras classes de corantes, como reactivos e directos, podem oferecer grandes oportunidades para o desenvolvimento de novos produtos com melhores propriedades como esgotamento, fixação, níveis de solidez, brilho, uma maior gama de cores, podendo inclusivamente gerar soluções energeticamente mais favoráveis, mais económicas, e ambientalmente mais sustentadas.

Tecidos de Poliamida 6.6 foram tratados com diferentes dosagens de descarga plasmática obtidas em condições atmosféricas num protótipo de descarga de dupla barreira dielétrica SOFTAL/Universidade do Minho. Modificações químicas e físicas na poliamida foram avaliadas, nomeadamente detecção de mudanças na temperatura de transição vítrea de segunda ordem por Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), modificação da energia superficial através da medição do ângulo de contacto, caracterização da superfície química por Infra-Vermelho através da transformada de Fourier – ATR e Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS).

Além disso, foram avaliadas a rugosidade e a modificação superficial pela Microscopia de Força Atómica (AFM) e Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).

Óptimos resultados com a formação de ligações fortes entre o corante e a fibra foram obtidos para o tingimento com corantes ácidos, directos e reactivos na poliamida após o tratamento plasmático. Os efeitos químicos e físicos da descarga plasmática contribuíram para os excelentes resultados obtidos nas solidez do corante e no rendimento colorístico do tingimento.

Estes promissores resultados significam menos corantes nos efluentes, menos tempo para a realização do processo de tingimento, maior satisfação dos consumidores devido aos melhores níveis de solidez e a possibilidade de obter cores mais intensas em tingimentos de poliamida, mesmo a temperaturas mais baixas.



ABSTRACT

Dyeing of polyamide fibers is very common with acid dyes; however the use of other classes of dyes, like reactive and direct, can give the best opportunities for development of new products with the most desirable properties like brightness, a larger gamut of colors, good exhaustion, better fixation and high washing fastness levels.

Very positive results were obtained for both acid and reactive dyeing in polyamide after plasmatic treatment, especially concerning strong covalent bonding of reactive dyes on the fiber. Chemical and physical effects of plasmatic discharge both contribute to excellent results obtained in yield, leveling and fastness of reactive and acid dyeing.

Polyamide 6.6 fabrics were treated with different dosages of plasmatic discharge obtained at atmospheric conditions in DBD prototype SOFTAL/Universidade do Minho. Chemical and physical modifications in polyamide were evaluated, namely detection of changes in second order glass transition by Differential Scanning Calorimetry (DSC), surface energy modification by contact angle measurement, and chemical surface characterization by Fourier Transform Infra-red Spectroscopy (FTIR) and X-Photon Spectroscopy (XPS). Besides, roughness and changes in surface by Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electronic Microscopy (SEM) were analysed.

These promising results mean less dyes in effluents, less time for dyeing processes, more consumer's satisfaction regarding fastness of dyeing, the possibility to extend reactive dyeing to more intense colors in polyamide, even using lower temperatures.



ÍNDICE

Agradecimentos.....	v	
Resumo	vii	
Abstract	ix	
Abreviaturas	xv	
Índice de Figuras.....	xvii	
Índice de Tabelas	xix	
Índice de Gráficos	xxi	
1	INTRODUÇÃO	1
2	ESTADO DA ARTE	3
2.1	Descarga Plasmática	5
2.1.1	Descarga Plasmática de Dupla Barreira Dielétrica.....	8
2.1.1.1	História	8
2.1.1.2	Definições	9
2.2	Poliamida	10
2.2.1	Propriedades das Fibras de Poliamida 6 e 6.6.....	12
2.3	Corantes	14
2.3.1	Corantes Reactivos	15
2.3.2	Corantes Directos	18
2.3.3	Corantes Ácidos.....	19
2.3.4	Mecanismo de Tingimento para a Poliamida 6.6	20
2.4	Medição da Cor	22
2.4.1	Espectrofotómetro de Reflexão.....	22
2.4.2	O Espaço CIELAB	23
2.4.3	Reflectância, absorbância e dispersão – O modelo de Kubelka- Munk.....	24
2.5	Propriedades e caracterização de superfície	25
2.5.1	Molhabilidade e ângulo do contacto	25
2.5.2	Calorimetria Diferencial de Varrimento	26
2.5.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Atenuada	26
2.5.4	Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X.....	27
2.5.5	Microscopia Electrónica de Varrimento.....	28
2.5.6	Microscopia de Força Atómica	28
2.5.7	Microscopia de Fluorescência	28

3	EXPERIMENTAL	29
3.1	Materiais	29
3.1.1	Tecido	29
3.1.2	Corantes	30
3.1.3	Auxiliares.....	31
3.2	Equipamentos	31
3.2.1	Protótipo SOFTAL DBD	31
3.2.2	Máquinas de Tingimento.....	32
3.2.3	Espectrofotómetro de Reflexão.....	32
3.2.4	Linitest e Crockmeter.....	33
3.2.5	Accelerated Weathering Tester modelo QUV	33
3.2.6	Dinamómetro	33
3.2.7	Goniómetro	33
3.2.8	Calorímetro	34
3.2.9	Espectrofotómetro de Infravermelho com Transformada de Fourier	34
3.2.10	Espectrofotómetro Foelectrónico de Raio-X.....	34
3.2.11	Microscópico Electrónico de Varrimento	34
3.2.12	Microscópico de Força Atómica.....	35
3.2.13	Microscópico de Fluorescência.....	35
3.3	Metodologia.....	35
3.3.1	Estudos Preliminares.....	35
3.3.2	Dosagem Plasmática Aplicada	36
3.3.3	Grau de Branco	36
3.3.4	Resistência à Tracção	36
3.3.5	Análise Estrutural.....	37
3.3.6	Método de Tingimento	37
3.3.7	Medição da Cor	38
3.3.8	Estudo Preliminar da Uniformidade.....	39
3.3.9	Estudo Preliminar da Repetitividade	40
3.3.10	Estudo do decaimento do tratamento plasmático	41
3.3.11	Solidez à lavagem.....	41
3.3.12	Solidez à fricção	41
3.3.13	Solidez à Luz.....	41
3.3.14	Optimização do Processo de Tingimento	42
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	43
4.1	Dosagem plasmática óptima.....	43
4.2	Grau de Branco	44
4.3	Resistência à Tracção	45
4.4	Análise Estrutural	46
4.4.1	Ângulo de Contacto Estático.....	46
4.4.2	Ângulo de Contacto Dinâmico	47

4.4.3	Calorimetria Diferencial de Varrimento	48
4.4.4	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	49
4.4.5	Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X.....	50
4.4.6	Microscopia Electrónica de Varrimento.....	52
4.4.7	Microscopia de Força Atómica	53
4.5	Comportamento Tintorial	54
4.5.1	Corante Reactivo para Algodão.....	54
4.5.2	Corante Reactivo para Lã.....	57
4.5.3	Corantes Directos	59
4.5.4	Corantes Ácidos.....	62
4.5.5	Corantes Básicos.....	63
4.6	Estudo dos Parâmetros: Temperatura, pH e Concentração no Tingimento	65
4.6.1	Estudo da força colorística com diferentes temperaturas	65
4.6.2	Estudo da força colorística (K/S) com diferentes concentrações	69
4.6.3	Estudo da força colorística (K/S) com diferentes valores de pH	71
4.7	Estudo Preliminar da Uniformidade.....	73
4.8	Estudo Preliminar da Repetitividade	74
4.9	Estudo do decaimento do tratamento plasmático	75
4.10	Solidez à lavagem e solidez à fricção.....	77
4.11	Solidez à luz – Degradação da cor (QUV)	79
4.12	Microscopia de Fluorescência	80
4.13	Optimização do Processo.....	81
5	CONCLUSÃO	85
6	TRABALHOS FUTUROS	87
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
8	ANEXOS	95



ABREVIATURAS

- AFM** \Rightarrow Atomic Force Microscopy - Microscopia de Força Atómica.
- At (%)** \Rightarrow Percentual Atómico.
- CT** \Rightarrow Com Tratamento.
- DSC** \Rightarrow Diferencial Scanning Calorimetry - Calorimetria Diferencial de Varrimento.
- DBD** \Rightarrow Double Barrier Dielectric – Dupla barreira Dielétrica.
- ESCA** \Rightarrow (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - Espectroscopia Eléctrica para Análise Química).
- ΔE_{rpt}** \Rightarrow Delta E Repetitividade.
- ΔE_{uni}** \Rightarrow Delta E Uniformidade.
- FTIR** \Rightarrow Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.
- K/S** \Rightarrow Razão da Constante de Kubelka e Munk; (K) Coeficiente de absorção (S) Coeficiente de dispersão.
- SEM** \Rightarrow Scanning Electronic Microscopy - Microscopia Electrónica de Varrimento.
- ST** \Rightarrow Sem Tratamento.
- XPS** \Rightarrow X-Ray Photoelectronic Spectroscopy - Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X.



Índice de Figuras

Figura 1 – a) gás: composto de átomos e moléculas, b) plasma : gás ionizado com electrões e partículas carregadas.....	5
Figura 2 – Princípio da descarga de dupla barreira	10
Figura 3 - Produção da poliamida 6.6.....	11
Figura 4 - Formação da Poliamida 6.....	11
Figura 5 - Estrutura geral de um corante reactivo.....	16
Figura 6 - Funcionamento do espectrofotómetro de reflexão (Berns, 2000)	22
Figura 7 - Coordenadas cartesianas do espaço psicométrico CIELAB (Judd e Wyszecki, 1975, p. 256) ..	23
Figura 8 - Representação das Coordenadas Colorimétricas (Minolta, 1998).....	23
Figura 9 - Modelo Kubelka e Munk	24
Figura 10 - Ângulo de contacto.....	25
Figura 11 - Esquema do processo fotoeléctrico de interacção fóton-átomo, XPS	27
Figura 12 – Protótipo da Máquina de Plasma Softal [Pat. PCT/PT 2004/ 000008(2004)]	32
Figura 13 – Máquinas de tingimento utilizadas no decorrer do trabalho.	32
Figura 14 – Aparelho Goniómetro utilizado para medição do ângulo de contacto.....	34
Figura 15 - Equipamento de AFM.	35
Figura 16 – Representação esquemática da medição de uniformidade	40
Figura 17 - Banho residual dos tingimentos com diferentes dosagens aplicadas a) Reactivo para lã (Lanasol Blue) , b) Reactivo para algodão (Remazol Golden).	43
Figura 18 – Comparação do banho residual dos tingimentos com corantes reactivo e directo (soluções mais claras = efluentes das amostras com tratamento, soluções escuras = efluentes das amostras sem tratamento plasmático).	44
Figura 19 - Contacto de uma gota de água numa amostra sem tratamento plasmático a) instante inicial e b) depois de 30 segundos.	46
Figura 20 - Contacto de uma gota de água numa amostra com tratamento plasmático a) instante inicial e b) depois de 30 segundos.	46
Figura 21 - Resultados da análise de SEM do tecido de poliamida a) sem tratamento e b) com tratamento plasmático.	52
Figura 22 - Resultados da análise de AFM do tecido de poliamida a) sem tratamento e b) com tratamento plasmático.	53
Figura 23 - Resultados de Microscopia de Fluorescência – Corante Levafix Red EBA a) poliamida controlo em campos claro b) poliamida controlo campo de fluorescência c) poliamida sem tratamento tingida e d) poliamida com tratamento tingida.	80
Figura 24 - Resultados de Microscopia de Fluorescência – Corante Sirius Directo Orange 3GDL a) poliamida controlo em campos claro b) poliamida controlo campo de fluorescência c) poliamida sem tratamento tingida e d) poliamida com tratamento tingida.....	81



Índice de Tabelas

Tabela 1 – Colisões no estado plasmático (Roth, 1995).....	6
Tabela 2 - Características físicas das fibras de poliamida 6 e 6.6.....	13
Tabela 3 – Classe de corantes e tipo de fibra	15
Tabela 4 – Corantes utilizados na execução do trabalho.	30
Tabela 5 - Dosagens utilizadas para verificação do ponto óptimo de descarga	36
Tabela 6 – Diferentes parâmetros utilizados no processo de tingimento	38
Tabela 7 - Resistência à tracção do tecido de poliamida.....	46
Tabela 8 – Dados de DSC obtidos antes e após tratamento plasmático.....	48
Tabela 9 – Dados de FTIR obtidos nas amostras antes e após tratamento plasmático.....	50
Tabela 10 – Composição elementar (%) e razão atómica para as amostras tratadas e não tratadas.....	51
Tabela 11 – Dados de AFM obtidos antes e após tratamento plasmático.	53
Tabela 12 - Amostras tingidas com corantes reactivos para algodão com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento / K/S amostra sem tratamento).....	55
Tabela 13 - Amostras tingidas com corantes reactivos para lã com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S Amostra com tratamento / K/S Amostra sem tratamento)	58
Tabela 14 - Amostras tingidas com corantes reactivos para lã com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S Amostra com tratamento / K/S Amostra sem tratamento)	60
Tabela 15 - Amostras tingidas com corantes ácidos com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S Amostra com tratamento / K/S Amostra sem tratamento)	62
Tabela 16 - Amostras tingidas com corantes básicos com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento / K/S amostra sem tratamento).....	65
Tabela 17 - Amostras tingidas com corantes aniónicos com diferentes temperaturas e variação da razão de K/S (K/S Amostra com tratamento / K/S Amostra sem tratamento)	68
Tabela 18 – Resultados da uniformidade de três partidas DE*uni para duas classes de corantes	74
Tabela 19 – Resultados da repetitividade de três partidas ΔE^*_{rpt} para duas classes de corantes.....	75
Tabela 20 – Resultados de solidez a lavagem norma ISO 105 C06 – N° A1S - Solidez do tingimento as lavagens domésticas e Industriais	77
Tabela 21 – Resultados de solidez a lavagem norma ISO 105 C06 – N° C1S - Solidez do tingimento as lavagens domésticas e Industriais	78
Tabela 22 – Resultados da degradação da cor (Delta E) ao longo do tempo de irradiação.	79
Tabela 23 – Comparação do esgotamento máximo dos processos de tingimento.....	82
Tabela 24 – Resultados de solidez à lavagem norma ISO 105 C06 – N° A1S - Solidez do tingimento as lavagens domésticas e Industriais	84



Índice de Gráficos

Gráfico 1 – Processo de tingimento utilizado.	38
Gráfico 2 - Valores de K/S das amostras tingidas após tratamento plasmático DBD com diferentes dosagens.....	43
Gráfico 3 - Grau de branco das amostras de poliamida com diferentes dosagens aplicadas.....	44
Gráfico 4 - Gráfico de resistência a tracção do tecido de poliamida (trama e teia) valores médios.	45
Gráfico 5 - Ângulo de contacto versus dosagem aplicada.	47
Gráfico 6 - Ângulo de contacto dinâmico vs tempo – Amostra tratada com descarga de 2400 W.min/m ²	47
Gráfico 7 - DSC do tecido de poliamida com tratamento (a) e sem tratamento plasmático (b).....	49
Gráfico 8 - Refletância total atenuada do espectro de infravermelho do tecido de poliamida sem tratamento e com tratamento plasmático.	49
Gráfico 9 - Análise de XPS com amostra de poliamida a) sem tratamento e b) com tratamento.	50
Gráfico 10 - Análise dos picos de carbono C _{1s} a) amostra com tratamento e b) amostra sem tratamento	51
Gráfico 11 - Análise dos picos de carbono N _{1s} a) amostra com tratamento e b) amostra sem tratamento	51
Gráfico 12 - Análise dos picos de carbono O _{1s} a) amostra com tratamento e b) amostra sem tratamento.	51
Gráfico 13 - Resultados da análise de XPS do tecido de poliamida com e sem tratamento plasmático. ..	52
Gráfico 14 – Valores de K/S corantes reactivos Remazol antes e após tratamento plasmático.....	54
Gráfico 15 – Valores de K/S dos corantes reactivos Procion antes e após tratamento plasmático.....	54
Gráfico 16 – Valores de K/S dos corantes reactivos Levafix antes e após tratamento plasmático.....	54
Gráfico 17 Esgotamento do corante reactivo para o algodão Levafix Red RB e Remazol Red BRA na poliamida 6.6 sem tratamento e após tratamento plasmático.	57
Gráfico 18 – Valores de K/S para corantes reactivos para lã sem tratamento e após o tratamento DBD.	58
Gráfico 19 - Valores de esgotamento do corante reactivo para lã na poliamida 6.6 (amostra com e sem tratamento).....	59
Gráfico 20 – Valores de K/S dos corantes directos sem tratamento e após tratamento DBD.	60
Gráfico 21 - Esgotamento dos corantes directos na poliamida 6.6 (amostras com e sem tratamentos). ..	61
Gráfico 22 - Valores de K/S dos corantes ácidos antes e após tratamento DBD.....	62
Gráfico 23 - Esgotamento do corante ácido na poliamida 6.6 (amostra com e sem tratamento).....	63
Gráfico 24 - Valores de K/S dos corantes básicos antes e após tratamento DBD.....	64
Gráfico 25 – Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Reactivo.....	66
Gráfico 26 – Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Reactivo.....	66
Gráfico 27 - Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Directo.....	66
Gráfico 28 - Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Ácido.	66
Gráfico 29 – Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Reactivo p/ lã.	67

Gráfico 30 - Comparação de K/S com diferentes concentrações do corante Reactivo Levafix.....	69
Gráfico 31 - Comparação de K/S com diferentes concentrações do corante Reactivo Remazol.....	70
Gráfico 32 - Comparação de K/S com diferentes concentrações do corante Directo.....	70
Gráfico 33 - Comparação de K/S com diferentes concentrações do corante Ácido.....	70
Gráfico 34 - Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Reactivo p/ lâ.....	70
Gráfico 35 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Levafix Red E-BA.....	72
Gráfico 36 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Remazol Red RB.....	72
Gráfico 37 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Sirius Orange 3GDL.....	72
Gráfico 38 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Telon Blue M-GLW.....	72
Gráfico 39 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Remazol Red RB.....	73
Gráfico 40 – Variação das coordenadas colorimétricas das amostras, com o tempo após tratamento....	76
Gráfico 41 – Valores de K/S das amostras sem tratamento e com tratamento com o tempo decorrido após a descarga.....	76
Gráfico 42 – Degradação da cor ao longo do tempo (ΔE) amostra com a) e b) sem tratamento plasmático.....	80
Gráfico 43 – Gráfico do processo para a optimização do tingimento da poliamida 6.6.....	82
Gráfico 44 – Esgotamento dos vários corantes nos processos optimizados.....	83
Gráfico 45 – Comparação dos gráficos de esgotamento dos processos de tingimento 70°C e 98°C dos corantes: a) Directo Sirius, b) Reactivo Remazol c) Ácido Telon e d) Reactivo Levafix.....	83

1 Introdução

A indústria têxtil mundial está a passar por uma reestruturação. Diversas unidades fabris estão tendo que se adaptar às novas tecnologias emergentes. Nos tempos actuais os tecidos e os produtos confeccionados chegam às lojas a preços cada vez mais baixos, variando as colecções com muita frequência e com níveis de qualidade cada vez maiores. Perante esta realidade, é obrigatório as empresas inovarem e/ou procederem à modernização de seus processos produtivos. A descarga plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD) surge como uma inovação tecnológica, apresentando diversas vantagens que proporcionam modificações no substrato têxtil, capazes de promover qualidade, diminuir custos de processo e aumentar os níveis de sustentabilidade energética e ambiental. Diversos estudos e aplicações industriais já foram relatados na literatura, e a cada dia novas oportunidades surgem através da aplicação desta tecnologia.

Neste trabalho pretende-se estudar o tingimento da fibra de poliamida 6.6 após o tratamento plasmático com diferentes classes de corantes, nomeadamente: ácidos, directos, reactivos para lã e para o algodão, e o comportamento tintorial de cada um dos corantes envolvidos, tendo como objectivo as vantagens inerentes obtidas no processamento industrial.

O desenvolvimento deste trabalho será dividido nas seguintes etapas:

- Revisão bibliográfica sobre os estudos que foram realizados nesta área.
- Estudo da descarga plasmática de dupla barreira dielétrica (DBD), relativamente as diferenças físicas e químicas obtidas com este tratamento sobre os materiais têxteis.
- Abordagem à produção das fibras de poliamida, principalmente poliamida 6.6, passando por uma análise às suas características físicas e químicas, fazendo ressaltar os parâmetros que influenciam o seu tingimento.
- Abordagem sobre as classes de corantes utilizadas no decorrer do trabalho (ácidos, reactivos e directos), bem como suas aplicações para o tingimento da poliamida 6.6.
- Desenvolvimento experimental do trabalho onde serão descritas as características dos materiais, equipamentos e metodologias utilizadas e ainda o estudo da particularidade das diferentes técnicas de análise superficial tais como: XPS (X-Photon Spectroscopy - Espectroscopia Fotelectrónica de Raios-X), FTIR (Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier), SEM (Scanning Electronic Microscopy - Microscopia Electrónica de



Varrimento) e AFM (Atomic Force Microscopy - Microscopia de Força Atómica), aplicadas no material em estudo.

- Serão ainda apresentados os resultados obtidos, com uma análise crítica dos mesmos e por fim serão apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para pesquisas futuras.

2 Estado da Arte

O interesse despertado pela aplicação da descarga plasmática ou outras fontes de energia para a modificação da superfície dos materiais têxteis, a fim de lhes conferir novas propriedades, é muito grande e são numerosos os trabalhos, tanto científicos como de aplicação industrial (Sánchez, 2004).

Segundo Shishoo, o pré-tratamento e acabamentos de materiais têxteis por meio da tecnologia de plasma frio tornam-se cada vez mais populares como uma técnica de modificação superficial, podendo oferecer numerosas vantagens sobre os processos químicos convencionais. Através da descarga plasmática, a modificação superficial é realizada sem o uso da água e de produtos químicos, tendo por resultado um processo mais económico e mais ecológico (Shishoo, 2007).

Os plasmas frios são particularmente aplicados ao processamento de materiais têxteis porque a maioria desses materiais são sensíveis ao calor. Além disso é uma técnica versátil, podendo ser incorporada na superfície do substrato uma grande variedade de grupos funcionais quimicamente activos (Morent et al., 2007a).

A Descarga Plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD) obtida em condições atmosféricas é a técnica mais utilizada, dentre outras alternativas não térmicas de plasmas para modificar as propriedades físicas e químicas de diferentes polímeros têxteis (Morent et al., 2007a). Seu impacto ambiental no processamento dos têxteis é um aspecto essencial, assim como a diminuição dos custos no tingimento, inerentes a economias no tempo de processo, nos reagentes químicos utilizados bem como, nos recursos humanos, na água e na energia (Morent et al. 2007b).

Todas as fibras, das naturais às sintéticas, podem ser submetidas a diversos métodos de irradiação em diferentes áreas do processamento de substratos têxteis (Sparavigna, 1993). Os efeitos na superfície são relatados para as fibras celulósicas (Carneiro et al., 1995), lã (Rakowski 1989), poliéster (Oktem 2000) e poliamida (Papas et. al 2006) e até mesmo para o couro (AALA Asghar et al., 2008), sendo a rugosidade, microporosidade e a criação de polaridade as modificações principais induzidas pelos diversos tipos de técnicas de irradiação.

Os corantes ácidos, reactivos e directos têm carácter aniónico e assim a substantividade com os grupos protonados nas fibras da poliamida é aumentada. O tingimento de fibras de poliamida com corantes ácidos é baseado em sua composição química em que os grupos terminais aminas, são

altamente determinantes. Este tipo de tingimento é o mais comum para a poliamida, mas existem problemas muito conhecidos tais como dificuldades para conciliar a uniformidade e a solidez. O pH necessário para se conseguir um bom esgotamento do corante na fibra deve ser cuidadosamente controlado e é algumas vezes excessivamente baixo.

Os corantes reactivos para a celulose são similares aos corantes ácidos em sua estrutura cromófora, mas possuem os grupos reactivos capazes de reagir quimicamente com a fibra na presença de álcali. Somente alguns corantes foram desenvolvidos para serem aplicados à poliamida e desta forma reagem com os grupos aminados sem a necessidade da fixação alcalina. Stanalan (Dystar) e Eriofast (Ciba) são corantes conhecidos com esta finalidade (Soleiman & Taylor 2006).

Corantes reactivos para o algodão como Procion, Kayacelon e Drimarene foram testados em poliamida à temperatura de ebulição com diversos valores de pH, obtendo-se distintos resultados (Soleiman & Taylor 2006). O pH 4 foi definido como o mais conveniente devido a alta protonação nucleofílica dos grupos amino, contribuindo para a atracção electrostática entre o corante aniónico e a fibra com carga positiva. Para os corantes Procion na poliamida, foi encontrada uma relação entre o número de grupos reactivos e as propriedades tintoriais, sendo que à medida que o número de grupos reactivos do corante aumenta o rendimento de cor e a fixação diminuem. O grau de sulfonação, mais elevado, ou seja um teor superior de grupos sulfónicos na molécula, possibilita uma atracção mais elevada com grupos aminos protonados, e consequentemente um K/S mais elevado e uma ligação covalente mais intensa (Soleiman & Taylor, 2006).

O tratamento plasmático com vários tipos de gases, (oxigénio, tetrafluoreto de carbono- CF_4 e amónia), foi utilizado para modificar fibras como a lã e a poliamida 6. Estas fibras modificadas foram tingidas com corantes naturais e a razão do tingimento da lã tratada com plasma aumenta consideravelmente (Yip, 2002).

Poliamida 6 foi tratada com um plasma de baixa temperatura com tetrafluorometano e então foi tingida com corantes ácidos e dispersos comercialmente disponíveis. O tingimento mostra que o tratamento plasmático faz com que o esgotamento ocorra mais lentamente sem contudo reduzir a quantidade de corante ácido absorvida (Wakida et al., 1998).

Liao realizou um estudo com a poliamida 6.6 utilizando-se um corante disperso-reactivo amarelo e foi comprovada a formação de uma ligação covalente entre a fibra e o corante (Liao, 2000). Yip e seus colaboradores irradiaram um substrato de poliamida com um laser de ArF de 193 nm. Os

resultados revelaram que as propriedades de tingimentos de todos os corantes testados neste tipo de tecido mudaram notavelmente após o tratamento (Yip et al., 2002).

Análises superficiais foram utilizadas para verificar as alterações ocorridas no substrato têxtil. Souto verificou através de resultados obtidos com AFM e XPS que a cutícula da fibra de algodão foi parcialmente removida após aplicação da descarga plasmática, tendo havido além disso a criação de diversos grupos polares como hidroxilo, carboxílicos e grupos aminos (Souto et al., 1996). Borcia e seus colaboradores estudaram, através da técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X (XPS), a alteração química ocorrida após a aplicação de plasma DBD em tecidos de poliéster e nylon. A partir desta técnica comprovou um aumento significativo da molhabilidade, devido ao aumento do índice de oxidação e a criação de grupos funcionais polares sobre a superfície do tecido (Borcia et al., 2002). Tais características na fibra de algodão melhoram a absorção de produtos químicos nos processos de acabamento têxtil. Outras técnicas de análise de superfície como DSC, FTIR/ATR, ângulo de contacto e energia livre superficial podem ser utilizadas para caracterizar diversos polímeros após tratamento Corona (Sellin, 2002).

2.1 Descarga Plasmática

A matéria pode ser encontrada em três estados: sólido, líquido e gasoso, sendo que neste último as moléculas possuem forças intermoleculares mais fracas, sem que percam as propriedades intrínsecas à sua estrutura molecular (Carneiro et al., 2005). O plasma é uma mistura de electrões, partículas carregadas negativamente e positivamente, átomos e moléculas neutras. O plasma é considerado como sendo um estado mais activado que o sólido, líquido ou o gás.

Desta forma, o estado plasmático é frequentemente apelidado de quarto estado da matéria.

Esquemáticamente pode ser representado conforme a figura 1.

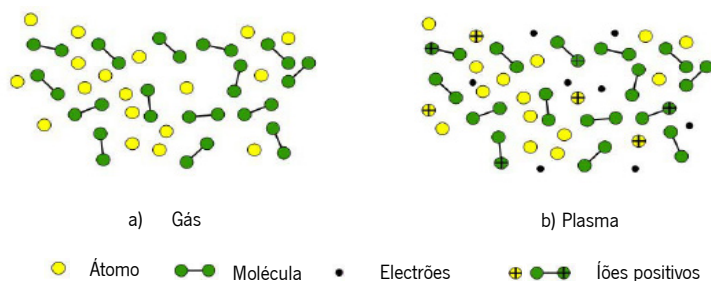


Figura 1 – a) gás: composto de átomos e moléculas, b) plasma : gás ionizado com electrões e partículas carregadas.

Irving Langmuir em 1928 foi o responsável pela introdução do termo plasma. Trata-se de um gás excitado constituído por átomos e moléculas neutras, iões, radicais livres, radiação UV e radiação visível (Roth, 1995).

O plasma é então caracterizado por um alto nível energético e pela combinação destes factores desenvolveram-se processos únicos de síntese de compostos inorgânicos (ozono, gases nobres, CF_4), polimerização, modificação superficial de polímeros, tecidos, semicondutores, metais, entre outros (Polak, 1998).

A grande gama de equipamentos e processos que incorporam radiações plasmáticas operam a baixa pressão e ou pressão atmosférica, com as partículas e gases a velocidades diferentes. Desta forma estas espécies vão interagir e as suas energias vão ser distribuídas dentro de determinados valores descritos pela função de Maxwell-Boltzmann (Roth, 1995). Esta função, assenta nas colisões entre as partículas individuais do gás existente no plasma. A tabela abaixo mostra alguns destes tipos de colisões que podem ocorrer entre electrões, iões, átomos neutros e ou moléculas (Roth, 1995).

Tabela 1 – Colisões no estado plasmático (Roth, 1995).

Electrões	
$e + A \longrightarrow A^+ + 2e$	Ionização
$e + A \longrightarrow A^* \longrightarrow e + A + h\nu$	Excitação
$e + A^+ \longrightarrow 2e + A^+$	Ionização de “Penning”
$e + A \longrightarrow e + A$	“Scattering” elástico
$e + AB \longrightarrow e + A + B$	Dissociação
$e + AB \longrightarrow 2e + A^+ + B$	Ionização dissociativa
$e + AB \longrightarrow A + B$	Anexação dissociativa
$e + A^+ + B \longrightarrow A + B$	Recombinação

Iões	
$A^+ + B \longrightarrow A + B^+$	Transferência de carga
$A^+ + B \longrightarrow A^+ + B$	“Scattering” elástico
$A^+ + B \longrightarrow A^+ + B^+ + e$	Ionização
$A^+ + B \longrightarrow A^+ + B \longrightarrow A^+ + B + h\nu$	Excitação
$A^+ + e + B \longrightarrow A + B$	Recombinação
$A^+ + BC \longrightarrow A^+ + B + C$	Dissociação
$A + BC \longrightarrow C + AB$	Reacção Química

Marimba em seus estudos definiu dois tipos de tratamentos plasmático que dependem das condições de operação utilizadas:

- Descargas eléctricas de baixa pressão: este tratamento é efectuado a baixas pressões, entre 1 e 100 mBar, utilizando uma baixa voltagem (450 – 850 V) e uma alta frequência (1Mhz – 2,4 Ghz). As partículas que se formam têm uma energia cinética muito elevada, uma densidade de 10^{13} partículas/cm³, e ainda uma distribuição uniforme. Neste tipo de descarga o processo é descontínuo e há a possibilidade de mudar a composição química do plasma utilizado pela alteração do gás. A pressão é outra variável que pode ser modificada para atingir-se uma grande variedade de efeitos (Marimba, 1998; Rakowski, 1997).

- Descarga plasmática de pressão atmosférica: como o nome já indica este tratamento é efectuado em condições atmosféricas de pressão e temperatura, em voltagens elevadas acima de 20KV e a frequência de corrente alternada entre 20 e 40 KHz. Com este processo pode-se trabalhar em contínuo, as partículas formadas têm uma energia cinética elevada e uma densidade de 10^{19} partículas/cm³.

Neste tipo de descarga temos a descarga Corona, a descarga dielétrica de dupla barreira, a descarga brilhante uniforme, plasma de arcojet e plasmas de torcha acoplada indutiva (Roth, 1995).

2.1.1 Descarga Plasmática de Dupla Barreira Dielétrica

2.1.1.1 História

A Descarga de Dupla Barreira Dielétrica, ou simplesmente DBD, é um tipo de plasma já conhecido há mais de um século. As primeiras investigações foram relatadas pela SIEMENS, em 1857. Eles concentraram suas investigações na geração de ozono. Isto foi conseguido submetendo um fluxo de oxigénio ou de ar atmosférico num espaço estreito entre dois tubos de vidro coaxiais, os quais possuíam um campo eléctrico alternado de grande amplitude. A característica nova deste instrumento de descarga era que os eléctrodos foram posicionados fora da câmara e não estavam em contacto com o plasma. Nos seus últimos anos Werner Von Siemens considerou sua configuração da descarga para a geração de ozono, como uma de suas invenções mais importantes (Ulrich, 2003).

É interessante notar que ele nunca requereu uma patente para esta configuração, embora obtivesse muitas patentes em outros temas. Alguns anos após a publicação original de Siemens, Andrews e Tait, em 1860, propuseram o nome “descarga silenciosa” a qual é ainda frequentemente usada pela literatura científica inglesa, francesa e alemã (Ulrich, 2003).

A formação de óxido de nitrogénio e ozono em plasmas DBD tornou-se uma fonte importante de pesquisas por muitas décadas (Hautefeuille & Chappuis, 1881; Warburg & Leitha 1909). No início do século vinte, Emil Warburg conduziu extensivas investigações em laboratório sobre a natureza deste tipo de descarga (Warburg, 1904, 1925). Becker na Alemanha e Otto (Otto, 1929) na França fizeram contribuições importantes para projectos dos geradores industriais de ozono que utilizam DBDs (Becker, 1920).

Em 1943 T. C. Manley propôs um método para determinação da energia dissipada em plasmas do tipo DBD, através de uma equação diferencial que ficou conhecida como **“Fórmula para Ozonadores”**.

A geração do ozono era a principal aplicação industrial de DBDs, e era utilizada principalmente no tratamento da água. Por este motivo a descarga de dupla barreira é referida às vezes como a descarga do ozonizador. Ocasionalmente, este tipo de descarga também pode ser chamada de CORONA, embora a maioria dos autores prefiram usar este termo somente para descargas entre os eléctrodos de metal sem estarem revestidos com material dielétrico.

As actividades de pesquisa extensivas que empregam ferramentas de diagnóstico e modeladoras começaram em torno de 1970. Estes esforços de pesquisa conduziram, para além das melhorias nos geradores de ozono, a um número de aplicações adicionais do plasma de dupla barreira, tais como: modificação de superfície, deposição de vapor, controlo de poluição, excitação de lasers de CO₂, dentre outras. Estas novas aplicações alcançaram valores de mercado substancialmente maiores do que o original mercado do ozono (Ulrich, 2003).

2.1.1.2 Definições

A descarga de dupla barreira (DBD) pertence à classe de plasma de baixa temperatura. De forma sucinta a formação desta descarga pode ser descrita como o fez Stegmaier. Inicialmente um campo eléctrico é criado. Portadores de cargas livres são acelerados pelas forças de Coulomb neste campo. Mesmo uma pequena quantidade de electrões livres de uma fonte natural é suficiente para iniciar o processo de descarga. Estes portadores de cargas são acelerados dentro do campo e geram novos pares de iões-electrões através de colisões com partículas de gases neutras. Principalmente os electrões são acelerados e absorvem energia térmica. A avalanche gera uma nuvem portadora de cargas que se movem em direcção ao eléctrodo carregado positivamente. A emissão característica de luz visível e UV da descarga plasmática resultam da colisão induzida electronicamente do estado excitado dos gases, átomos e moléculas. O campo eléctrico entre o eléctrodo e a nuvem electrónica torna-se mais forte, enquanto o campo entre o eléctrodo carregado negativamente e a nuvem é interrompido. Então a nuvem de electrões alcança o eléctrodo carregado positivamente, a voltagem completa é aplicada no eléctrodo revestido com o isolante.

Segundo Stegmaier, a descarga plasmática está relacionada com diversas variáveis, nomeadamente: tipo de gás, distância de abertura, pressão e natureza do gás e tipo de revestimento do dieléctrico (Stegmaier, 2007, p. 133 e 134).

Desta forma um plasma DBD é definido como uma descarga filamentada entre dois eléctrodos com pelo menos um dieléctrico, com uma alta frequência, de excitação, principalmente no intervalo entre 1 e 100Khz (Figura. 2).

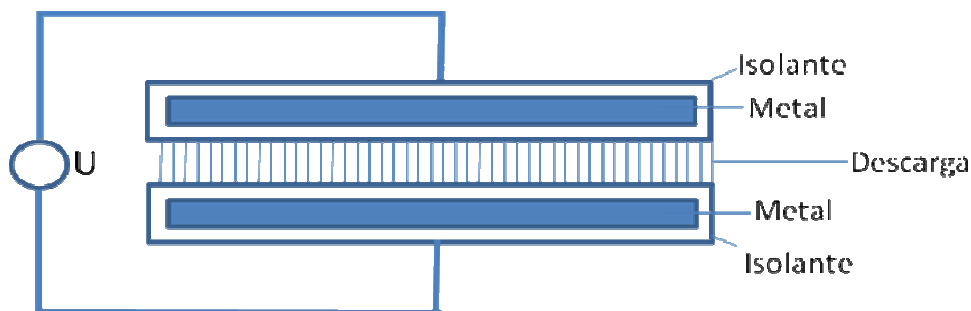


Figura 2 – Princípio da descarga de dupla barreira

2.2 Poliamida

Fibra química de polímero sintético, também conhecida pelo seu nome comercial "Nylon", foi a primeira a ser produzida industrialmente e é considerada uma das mais nobres das fibras sintéticas. A poliamida, entre outras características, apresenta uma elevada resistência mecânica o que a torna adequada à fabricação de dispositivos de segurança (para-quedas, cintos de segurança para veículos dentre outros), além disso as fibras de poliamida são usadas num grande número de aplicações tais como: na fabricação da roupa, de forramentos de tapetes, cordas, reforço pneumático dentre outras (Guillen, 1987; Reimschuessel 1989, Stevens 1999). A poliamida é uma fibra leve, macia, não encolhe nem deforma, tem elevada elasticidade, é resistente ao uso, aos fungos e às traças. É de fácil tratamento e seca rapidamente, tem uma baixa condutividade térmica e uma moderada capacidade para absorver a transpiração do corpo. Tem tudo o que é preciso para se integrar na roupa desportiva (Guillen, 1987). Outras propriedades importantes são a possibilidade de texturização e a boa aceitação de acabamentos têxteis, o que permite a obtenção de tecidos com aspectos visuais diferenciados. A principal utilização da poliamida na área têxtil ocorre na fabricação de tecidos de malha apropriados para a confecção de moda íntima, roupas de banho, meias e artigos para desporto (Ruscher, 2004). Sua utilização em misturas com o algodão oferece um produto bastante confortável e com óptima absorção de humidade.

Para distinguir os diversos tipos de poliamida usa-se o número de átomos de carbono que existem nos monómeros que reagiram para a sintetizar (Guillen, 1986). Desde a II Guerra Mundial, as poliamidas 6 e 6.6 têm-se distinguido no mercado mundial como sendo duas das fibras têxteis sintéticas mais importantes. Dentre todas as poliamidas a 6 e a 6.6 são as produzidas em maior escala, representando quase a totalidade da produção de fibras de poliamida. No entanto, nos

últimos anos, tem aumentado a importância comercial da poliamida 11, da 6.10 e de novos tipos de fibras de poliamida aromática especialmente concebidas para aplicações técnicas (Silva Sá, 2002, Ruscher, 2004).

A poliamida 6.6 é obtida por policondensação de ácido adípico e hexametileno diamina, sendo referido como 6.6, pelo facto de cada um destes produtos de reacção ter seis átomos de carbono. A reacção entre os grupos carboxílicos e aminas elimina uma molécula de água e implica a formação de uma cadeia longa e repetida de unidades de poliamida 6.6, como se pode ver abaixo (Mark, 1992). A produção da fibra é mostrada na figura 3.

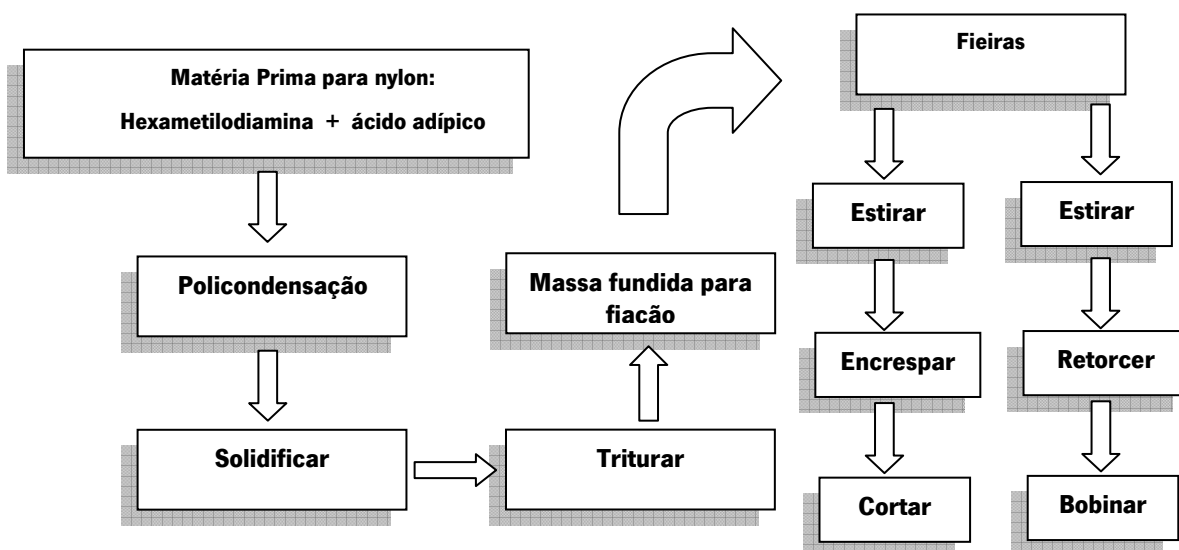
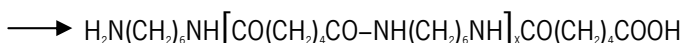


Figura 3 - Produção da poliamida 6.6.

A poliamida 6 pode ser produzida por polimerização de lactamas (abertura de anéis), como a caprolactama.

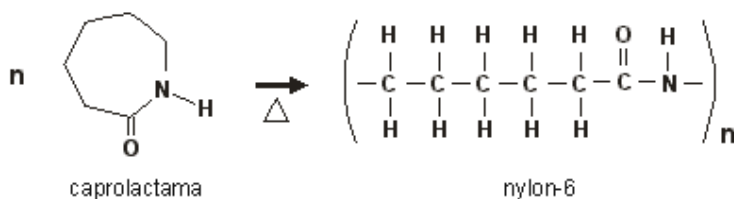
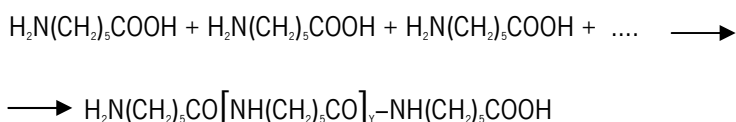


Figura 4 - Formação da Poliamida 6

Diferentemente ao que acontece com a poliamida 6.6, a policondensação e a fiação na poliamida 6 realizam-se em contínuo. A caprolactama é aquecida a 250°C, em presença de água e de um catalisador a fim de abrir a cadeia de anidrido interno. Em seguida o polímero fundido vindo dos autoclaves é levado pelas bombas que alimentam directamente as feiras (Silva, 2002).

A reacção, envolvida no fabrico da poliamida 6 pode ser assim esquematizada:



A principal e mais relevante diferença entre as poliamidas no processo de tingimento é a absorção de corante, que vai reagir com os grupos amino existentes na fibra. Na poliamida 6 o número de grupos amino pode chegar a 98 mmol.kg⁻¹ enquanto que na poliamida 6.6 não ultrapassa 50 mmol.kg⁻¹. A estiragem efectuada nos fios de poliamida 6.6 quando texturizada, pode ordenar ainda mais as cadeias poliméricas, diminuindo o número destes grupos até 35 mmol.kg⁻¹. (Rosa, 2003).

Além das fibras de poliamida 6.6 e poliamida 6 que são seguramente as mais importantes, existem outras que têm alguma aplicação têxtil, embora na maioria dos casos com aplicação em não tecidos e em têxteis técnicos. São elas a poliamida 11, a qiana e as aramidas (Silva, 2002).

2.2.1 Propriedades das Fibras de Poliamida 6 e 6.6

A secção transversal das fibras de poliamida é geralmente circular, podendo também apresentar-se na forma triangular ou poligonal, dependendo do formato das feiras. Os filamentos trilobal e multilobal são também muito utilizados pois dão aos artigos produzidos um aspecto brilhante.

A tenacidade da poliamida é muito elevada, muito maior que a das fibras naturais, da ordem de 40 a 85 g/tex (Sá Silva, 2002). O alongamento, o qual depende da estiragem realizada, é também notável pois atinge 16 a 32%. A sua elasticidade é elevada, podendo ser alongada até 8 % do seu comprimento inicial, voltando a readquirir a dimensão inicial.

Quando comparadas com as fibras naturais ou regeneradas, as fibras de poliamida são bastante mais leves, a densidade que apresentam é de 1,14 g/cm³, enquanto que por exemplo o algodão apresenta uma densidade de 1,52 g/cm³.

Esta fibra possui ainda uma óptima resistência à abrasão, o que pode ser comprovado pelo seu emprego generalizado nas meias de senhora e calcanhares das peúgas. Além disso os artigos de poliamida apresentam uma secagem rápida, retêm apenas cerca de 15% de água em relação ao seu peso, e possuem condutividade calorífica extremamente baixa.

Com relação à acção do calor existe uma diferença de comportamento entre a poliamida 6 e poliamida 6.6. A primeira quando exposta ao calor funde à temperatura de 220°C, já a última necessita de uma temperatura de 260° C para amarelecer e fundir completamente.

As poliamidas não são atacadas pelos ácidos e álcalis fracos, são solúveis nos ácidos sulfúrico e fórmico a 40% e são insolúveis nos solventes orgânicos.

São fibras que apresentam uma excelente resistência ao enrugamento, apresentam-se altamente indeformáveis, por isso os tecidos de poliamida não necessitam de serem passados a ferro.

Outra propriedade que também é atribuída à pequena retenção de humidade das fibras de poliamida é a elevada resistência eléctrica, o que proporciona a formação e retenção de cargas eléctricas nas fibras ou no vestuário com elas confeccionado, ocasionando o inconveniente de atrair partículas e poeiras.

A tabela abaixo resume algumas características importantes das fibras de poliamida 6 e 6.6 (Burkinshaw, 1995).

Tabela 2 - Características físicas das fibras de poliamida 6 e 6.6

Propriedades	Poliamida 6	Poliamida 6.6
Temperatura de Transição Vítrea-Tg (65% HR)	60	74
Recuperação de Humidade % (21°C e 65% de HR)	4,0 – 4,5	3,5 – 4,0
Encolhimento % (15 minutos a 98°C)	10	5,3
Ponto de Fusão (°C)	215 – 220	260
Ponto de Amolecimento (°C)	170	235

2.3 Corantes

Desde os primórdios, nossos ancestrais utilizavam pigmentos naturais nas suas formas de expressão. Em 2500 a. C. na China, foram encontrados os primeiros escritos utilizando tintas (Zanoni & Carneiro, 2001).

Em 715 a. C., já se dominava, em Roma, o processo para o tratamento de fios de lã com corantes naturais, como o púrpura, típico dos uniformes de guerreiros romanos, que era obtido a partir de um molusco marinho chamado Murex (Brito, 2004). Os corantes utilizados eram naturais, de origem animal ou vegetal, obtidos de folhas, ramos, raízes, frutos ou flores de várias plantas e de substâncias extraídas de animais (Karkmaz, et al., 2004).

Os relatos históricos revelam que os corantes e pigmentos foram objecto de grande actividade comercial e considerados bens extremamente valiosos.

Em 1856, foi produzido o primeiro corante sintético por William Henry Perkin, revolucionando o mercado desses produtos. Ao fazer uma reacção entre a anilina e dicromato de potássio, observou-se a formação de um precipitado não conhecido de coloração avermelhada (Karkmaz, et al., 2004; Brito, 2004).

Com a descoberta dos corantes sintéticos, os naturais foram sendo substituídos desde o início do século XX, por não serem competitivos economicamente. Os corantes e pigmentos comerciais, disponíveis actualmente no mercado, são substâncias sintéticas, com excepção de alguns pigmentos inorgânicos importantes (Zanoni e Carneiro, 2001, Daneshvar, et al., 2004).

Estimam-se que actualmente existam milhares de corantes disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade pode ser justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas. Os corantes são divididos em diversas classes, cada qual utilizada para determinado tipo de fibra, conforme se pode ver na tabela 3. Dentro de cada classe há diferentes corantes aptos a serem aplicados por processos distintos.

Tabela 3 – Classe de corantes e tipo de fibra

Classe de Corante	Tipo de Fibra
Ácido	Protéica (lã, seda), Poliamida
Mordente	Protéica, Poliamida
Reactivo	Celulósica, Protéica
Directo	Celulósica
Sulfuroso	Celulósica
À cuba	Celulósica
Básico	Acrílico
Disperso	Poliéster, Poliamida, Acrílica e Acetato de Celulose

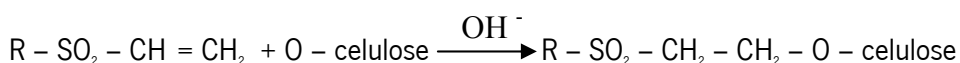
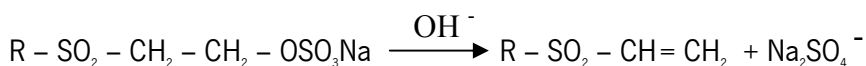
A forma de fixação da molécula do corante às fibras têxteis geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interacções: ligações covalentes, iónicas, pontes de hidrogénio e interacções de Van Der Walls (Burkinshaw, 1995).

2.3.1 Corantes Reactivos

É provável que a história venha a colocar o desenvolvimento de corantes reactivos como sendo a mais significativa inovação na tecnologia do tingimento no século vinte (Christie, 2001). As vantagens dos corantes reactivos podem ser resumidas em: ampla gama de cores, tons vivos e brilhantes, métodos de operações simples, alta produtividade, segurança no trabalho, fácil manipulação, óptimo grau de solidez e inúmeras possibilidades de aplicação (Carbona, 1983).

Esta classe de corante, depois de aplicada na fibra, é induzida a reagir quimicamente para formar ligações covalentes entre o corante e a fibra. Esta ligação é formada entre um átomo de carbono da molécula do corante e um átomo de oxigénio, azoto ou enxofre de um grupo hidroxilo, amino ou tiol do polímero. Por se tratar de uma ligação forte o substrato têxtil adquire óptimas propriedades de solidez (Christie, 2001).

Esta gama de corantes contém um grupo electrofílico (reactivo) capaz de formar ligação covalente com os grupos hidroxilo das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxilo e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas (Cláudia, 2000). Os principais corantes reactivos contém a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazina e vinil sulfónico como grupos reactivos. Neste tipo de corante, a reacção química se processa directamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxilo da celulose (Cláudia, 2000). Um exemplo pode ser observado na reacção química abaixo, cuja adição do corante à fibra requer apenas a prévia eliminação do grupo sulfato em meio alcalino gerando o composto vinilsulfónico.



Inicialmente, corantes reactivos foram introduzidos comercialmente para serem aplicados em fibras celulósicas, e é hoje o tipo de corante mais aplicado para este fim, embora corantes específicos também tem sido desenvolvidos para serem aplicados em fibras proteicas e poliamida (Christie, 2001).

Estruturalmente o corante reactivo pode ser representado como na figura 5.

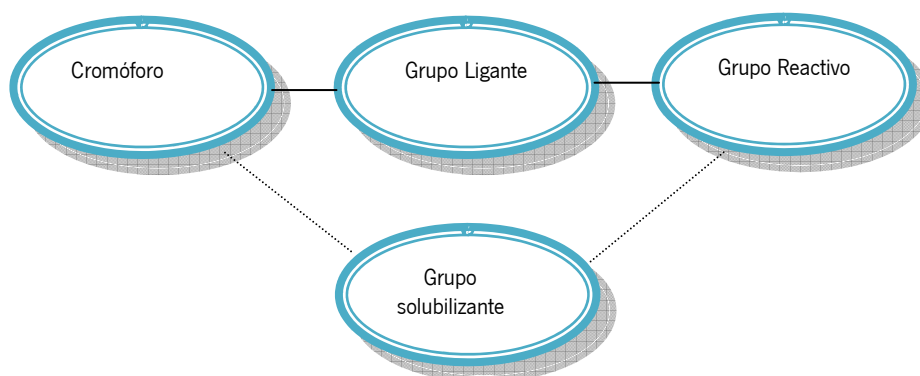


Figura 5 - Estrutura geral de um corante reactivo

O processo de tingimento com corantes reactivos para fibras celulósicas pode ser dividido em três etapas (Cunha, 2002):

- 1) Absorção do corante pela fibra em meio neutro, com adição de sal;

- 2) Reacção do corante com a fibra e com a água, em meio alcalino, simultaneamente com nova absorção. É nesta etapa que o corante se liga covalentemente à fibra;
- 3) Eliminação do corante hidrolisado e portanto não fixado covalentemente à fibra.

Dentre os factores que podem influenciar o processo de tingimento com corantes reactivos podem citar-se (Rocha, 2007):

- 1) Reactividade do corante.

Uma maior reactividade permite tingir a temperaturas mais baixas. Contudo, pode ser mais complicado durante o tingimento controlar a fixação do corante à fibra, havendo o risco do corante fixar antes de ser distribuído uniformemente pelo substrato.

- 2) Temperatura de tingimento

Um aumento de temperatura proporciona um aumento na velocidade de difusão do corante para o interior da fibra e uma consequente maior migração e uniformização da cor no substrato.

- 3) Razão de banho

A relação entre razão de banho e esgotamento é inversa, portanto, quanto menor for a razão de banho, maior será o esgotamento.

- 4) Concentração de electrólito

Como afecta directamente a substantividade do corante, uma adição de electrólito significa um aumento na velocidade de tingimento e um maior esgotamento final.

- 5) pH do banho

Para o tingimento do algodão, um valor de pH mais alto promove a reacção entre o corante e a fibra e resulta num aumento do grau de fixação. Contudo, a valores muito altos, acima de pH 12, pode ocorrer uma transferência do corante da fibra para o banho de tingimento, quando a fibra se encontra saturada de corante, devido à ionização da celulose que tende a repelir o corante.

- 6) Pré-tratamento

São operações efectuadas no substrato antes de tingir que aumentam a hidrofiliidade do material e melhoram o rendimento e a fixação do corante. Operações como a mercerização, através do inchamento que causam na fibra, também aumentam o rendimento colorístico, além da resistência e do brilho.

Conforme relatado anteriormente a grande maioria dos corantes reactivos são aplicados para fibras celulósicas, contudo, alguns podem igualmente ser aplicados na lã e poliamida. A temperatura usada para o tingimento da poliamida ronda os 95°C, e é feito em meio ácido (pH entre 4 – 6),

para que haja adequada substantividade entre os corantes e os grupos terminais aminos protonados da fibra. No entanto estes corantes são sensíveis a variações químicas ou mesmo físicas no substrato, além de possuir um baixo poder de migração. Desta forma deve haver um controlo cuidadoso do esgotamento do corante no banho do tingimento, o que normalmente é feito por meio da temperatura (Burkinshaw, 1995).

Um dos factores que condiciona o uso de corantes reactivos na poliamida é a dificuldade de se obter tons escuros, o que pode ser explicado pelo facto de que existem poucos grupos aminos nestas fibras, devido ao valor de pH a que o tingimento é realizado. O meio ácido utilizado, que será responsável por protonar os grupos amino, é ineficiente, não conseguindo protonar o número de grupos suficientes, resultando num baixo número de ligações corante-fibra, e consequentemente num baixo grau de fixação (Silva Sá, 2002).

Os corantes reactivos, quando aplicados na poliamida em cores pálidas, apresentam geralmente bons níveis de solidez aos tratamentos húmidos. Cores médias e escuras também são possíveis de obter, mas com baixos níveis de solidez (Burkinshaw, 1995).

2.3.2 Corantes Directos

Os corantes directos são corantes aniónicos substantivos para a celulose quando aplicados num banho aquoso contendo electrólito (NaCl , Na_2SO_4 ou $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).

A descoberta do Corante Vermelho Congo em 1884 por Bottiger foi um marco, porque este foi o primeiro corante para celulose onde se usou apenas uma operação de tingimento isto é, o substrato foi tingido directamente, sem o uso de um mordente, por isso o termo “Corante directo”. (Wilfred, 1993).

Esta gama de corantes pode ser classificada consoante as características de tingimento que apresenta, como (Cunha, 2002, Society of Dyer and Colorists):

Corantes directos da Classe A: Corantes auto reguláveis; possuem boas características de igualização e são capazes de tingir uniformemente mesmo quando o electrólito é adicionado no início da operação de tingimento.

Corantes directos da Classe B: Corantes controláveis pelo sal; estes têm características de igualização ou migração relativamente pobres, podendo tingir uniformemente através da adição controlada de sal.

Corantes directos da Classe C: Corantes controláveis pela temperatura; estes corantes apresentam propriedades de igualização relativamente pobres e sua substantividade aumenta muito rapidamente com o aumento da temperatura. A velocidade de tingimento é controlada regulando-se a taxa de aumento da temperatura do banho de tingimento como também controlando-se a adição de sal. Este grupo de corantes caracteriza-se como compostos solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo e etc.) (Cláudia, 2000).

Os corantes directos quando aplicados a poliamida 6.6 têm um comportamento muito similar aos ácidos. No entanto, esta classe de corantes tem uma importância muito limitada para a poliamida, seja pela sua extrema sensibilidade às variações físicas da fibra, ou por apresentarem desvantagens significantes em relação aos corantes ácidos (Silva Sá, 2002). Contudo corantes directos seleccionados que possuam boa afinidade para as fibras de poliamida, sob condições neutras ou fracamente ácidas podem revelar-se economicamente mais atractivos que os corantes ácidos (Nunn, 1979).

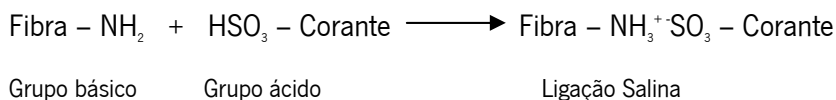
2.3.3 Corantes Ácidos

Os corantes ácidos, assim como os reactivos e directos, são corantes aniónicos. Quimicamente a sua base cromófora é formada por grupos azóicos; antraquinónicos, tri-fenilmetánicos, nitro e ftalocianina. São solúveis em água devido à presença de grupos sulfónicos (Perkins, 1996).

Esta classe de corante é utilizada para tingir fibras proteicas (lã, seda) e também poliamidas. Para a lã os corantes ácidos são de fácil aplicação e com vasta gama de cores. Têm elevado brilho, boa solidez à luz, mas a solidez aos tratamentos a molhado nem sempre é satisfatória.

Como as poliamidas possuem nos extremos das macromoléculas os mesmos grupos que as fibras proteicas, mas em número muito menor, podem aplicar-se também esta gama de corantes. Entretanto, o nível de saturação (quantidade máxima de corante que a fibra pode absorver) para as poliamidas é relativamente baixo.

As ligações formadas entre o corante e a fibra de poliamida são ligações iónicas e podem ser assim representadas (Perkins, 1996):



Uma boa igualação no tinto depende do tipo de corante, do pH, da temperatura e da presença de auxiliares como por exemplo um agente retardador, sendo o sulfato de sódio um dos mais utilizados.

Quanto menor for o pH mais rapidamente se dá a fixação do corante na fibra, devido a maior carga positiva da fibra.

Relativamente à temperatura, quanto mais elevada esta for, mais inchada se mostra a fibra e mais rapidamente é a penetração do corante. Normalmente a lã e outras fibras de pêlos de animais tingem-se a uma temperatura próxima da ebulição. No caso da lã é possível tingir sobre pressão mas não é aconselhável ultrapassar os 105-110°C.

2.3.4 Mecanismo de Tingimento para a Poliamida 6.6

As fibras de poliamida possuem uma capacidade de absorção para os corantes aniónicos, que está relacionada com os grupos aminos terminais desta fibra, as cadeias moleculares da poliamida 6.6 são lineares e, ao contrário da lã, não têm tantos sítios para reagirem com os corantes (Perkins, 1996).

A absorção dos corantes aniónicos para as fibras de poliamida pode ocorrer por dois mecanismos simultâneos:

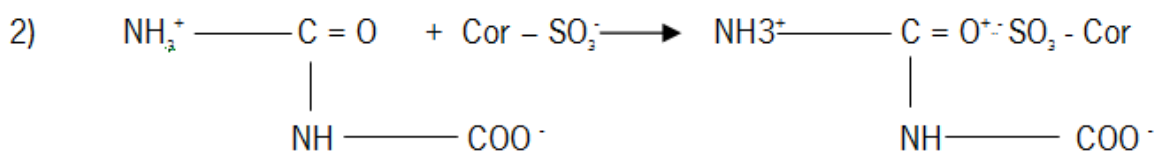
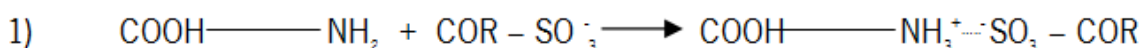
- 1) Absorção do corante pelos grupos aminos terminais (reação primária);
- 2) Absorção do corante pelos grupos amida, o que acontece quando a molécula do corante é de elevado peso molecular e quando a cristalinidade e efeitos estéricos, influenciam a formação da ligação (Nunn, 1979).

Na poliamida 6.6 os sítios para os corantes aniónicos são os grupos aminos, os quais se encontram na extremidade da cadeia. Por exemplo, um grupo sulfónico do corante ácido, pode reagir com um grupo amino da fibra. Uma vez ocupado o grupo químico amino por um grupo sulfónico ele é obstruído e não está mais disponível para juntar-se a outro grupo sulfónico.

A poliamida possui no máximo dois grupos terminais por cadeia, o que implica haver poucos sítios para absorção do corante ácido. Portanto, a competição entre as moléculas de corante presentes no banho e o problema de compatibilidade dos corantes na receita podem ser críticos durante o processo de tingimento desta fibra com corantes ácidos. O tingimento de tons escuros também podem ser dificultado pelo pequeno número de sítios disponíveis (Nunn, 1979).

Alguns corantes ácidos podem ser absorvidos pelo hidrogénio ligado ao grupo amida, se bem que este mecanismo é conseguido apenas a pH inferior a 3, onde os grupos químicos amida são protonados e tornam-se sítios para absorção das moléculas dos corantes ácidos. Porém, a fibra de poliamida degrada-se em meio muito ácido, logo tingem-se normalmente com pH entre 4 e 6, mas deve ter-se em conta o fenómeno da saturação, especialmente grave quando se misturam corantes com comportamentos diferentes (Silva Sá, 2002).

Esquemáticamente os principais mecanismos que conduzem à formação da ligação iónica entre os corantes aniónicos e a poliamida podem ser assim representados:



O mecanismo número dois não é observado para todos os tipos de corantes. É necessário que o corante tenha boa afinidade para a poliamida a valores baixos de pH.

De facto as pesquisas na área dos corantes para o tingimento da poliamida têm sido realizados a valores de pH entre 4 e 6 (Perkins, 1996; Silva Sá, 2002, Burkinshaw, 1995).

2.4 Medição da Cor

2.4.1 Espectrofotómetro de Reflexão

O espectrofotómetro de reflexão é um equipamento que mede a reflectância de uma superfície opaca como as amostras têxteis, em função do comprimento de onda, podendo ser usado por exemplo para formulação de uma receita de tingimento ou para o controlo da qualidade de tintos por avaliação de diferenças de cor. A figura 6 apresenta seu funcionamento: primeiramente, a luz policromática difusa ilumina a amostra posicionada na abertura de medição da esfera de integração (esfera branca). A luz reflectida atravessa um prisma ou grade, sofrendo uma difracção e os componentes monocromáticos chegam até aos detectores espectrais que enviam um sinal correspondendo à energia relativa recebida naquele determinado comprimento de onda. Por fim, o factor de reflectância fica registado.

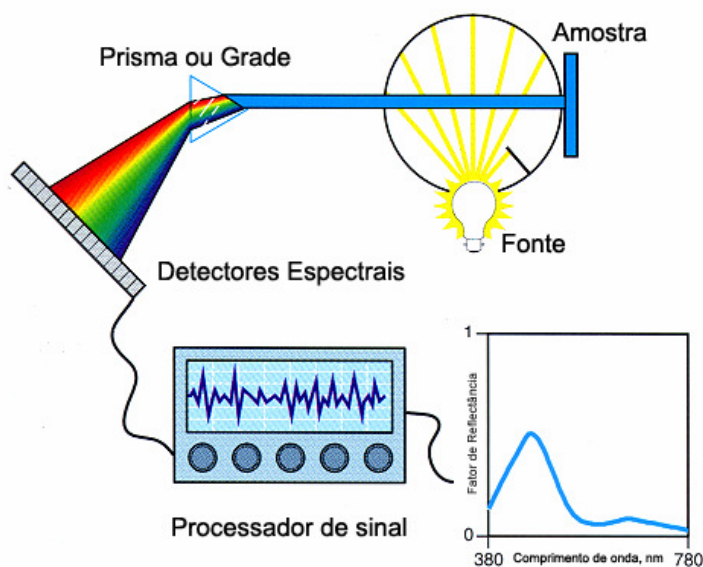


Figura 6 - Funcionamento do espectrofotómetro de reflexão (Berns, 2000)

Atualmente, este tipo de instrumento é factor de suma importância dentro da rotina das empresas, onde a cor deve ser controlada. Tradicionalmente a cor era avaliada visualmente por profissionais da área de controlo da qualidade, entretanto hoje a utilização desta ferramenta já é muito comum. As decisões visuais são influenciadas pela subjectividade dos avaliadores, falta de rastreabilidade e ausência de definições claras na avaliação das amostras. Com a crescente exigência do consumidor, este tipo de avaliação tornou-se ultrapassada. Diante disso, a evolução na metodologia

é sem dúvida essencial para que as deficiências sejam supridas pela medição da cor como ferramenta de decisão.

2.4.2 O Espaço CIELAB

No espaço psicométrico CIELAB, as cores podem ser descritas por luminosidade (L^*), seu conteúdo de vermelho-verde (a^*) e de amarelo-azul (b^*); ou pelo uso de coordenadas cilíndricas de Luminosidade (L^*), tonalidade (h°) e croma (C^*), relacionadas directamente com as coordenadas Munsell.

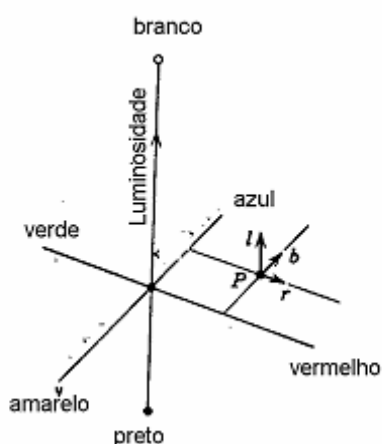


Figura 7 - Coordenadas cartesianas do espaço psicométrico CIELAB (Judd e Wyszecki, 1975, p. 256)

Geometricamente esse conjunto de coordenadas colorimétricas pode ser representados de acordo com a figura 8.

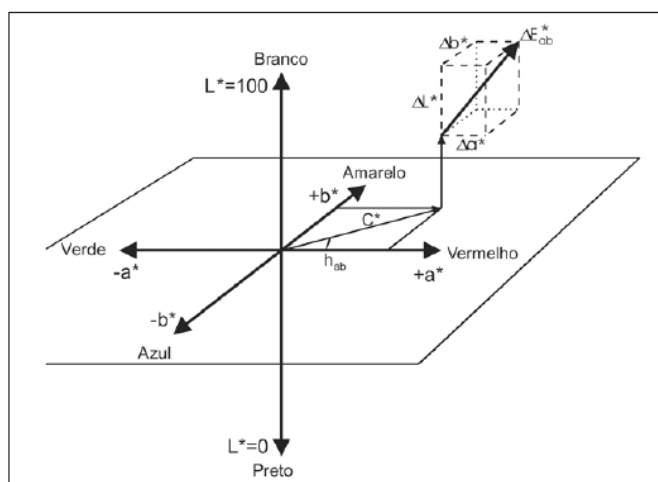


Figura 8 - Representação das Coordenadas Colorimétricas (Minolta, 1998).

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

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Onde:

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão}$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão}$$

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão}$$

2.4.3 Reflectância, absorbância e dispersão – O modelo de Kubelka- Munk

Ao estudar o assunto reflectância em materiais têxteis a maioria das referências são do modelo de Kubelka e Munk, o qual pode ser assim explicado (Kuehni, 1995):

O fluxo de luz I entra numa camada com cor de espessura dy . As fracções absorvidas (K), dispersas (S) e transmitidas ($1 - S - K$) são proporcionais ao fluxo I e à espessura da camada dy . Para uma camada de espessura tendendo para o infinito (ou seja, quando toda a luz é ou absorvida ou reflectida) chega-se à seguinte equação:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Apesar de ter algumas críticas com relação a aplicação para têxteis (Allen e Goldfinger, 1972), a teoria de Kubelka e Munk é actualmente aplicada por todos os softwares de formulação de receitas.

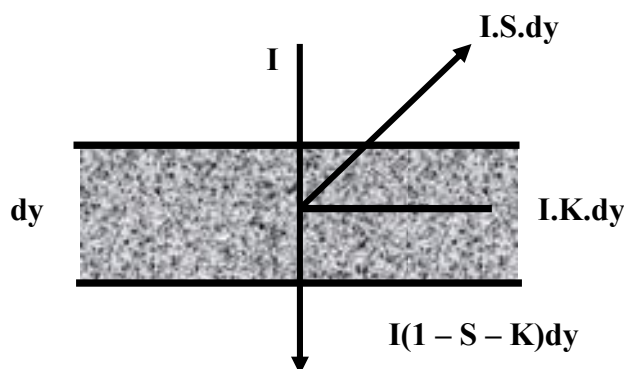


Figura 9 - Modelo Kubelka e Munk

2.5 Propriedades e caracterização de superfície

Para verificar a eficiência do tratamento da superfície de um substrato, diversas técnicas podem ser utilizadas. Dentre as mais indicadas encontram-se: ângulo de contacto, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – Reflexão Total Atenuada, Microscopia Electrónica de Varrimento, Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios-X, Microscopia de Força atómica, Microscopia Electrónica Auger dentre outras, (Comyn, 1997; Chan; 1994).

2.5.1 Molhabilidade e ângulo do contacto

A molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser melhor entendida através do estudo do ângulo de contacto. Diversos são os métodos de medida de ângulo de contacto e existe uma vasta literatura sobre o assunto (Zisman, 1984; Marmur, 1996; Comyn, 1997).

Young, em 1805, tratou o ângulo de contacto de um líquido como o resultado do equilíbrio mecânico de uma gota depositada numa superfície plana e sólida sob a acção de três forças de superfície, conforme mostrado na figura 10.

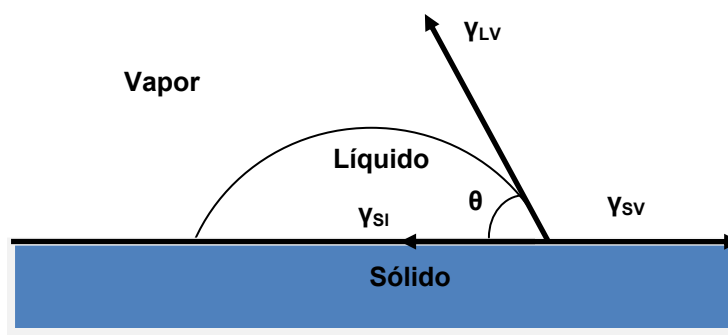


Figura 10 - Ângulo de contacto

γ_{LV} : Energia interfacial entre as fases líquido e vapor (mN/m);

γ_{SV} : Energia interfacial entre as fases sólido e vapor (mN/m);

γ_{SL} : Energia interfacial entre as fases sólido e líquido (mN/m).

Chegando a seguinte equação:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \times \cos\theta$$

O valor do ângulo pode variar entre 0° e 180° , sendo que quando $\theta = 0^\circ$ o líquido molha a superfície do sólido completamente, quando $\theta > 0^\circ$ o líquido não se distribui completamente sobre a superfície (Chan, 1994).

2.5.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica de análise térmica que regista o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É um método de variação entálpica, no qual a diferença no fornecimento de energia calorífica entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância em estudo e a referência são submetidas a um mesmo programa de aquecimento, ou arrefecimento, rigorosamente controlado (Casimiro et al, 2000). Estas medidas fornecem dados qualitativos e quantitativos em processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (libertação de energia calorífica), permitindo obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas tais como: temperatura de fusão, cristalização e vítrea, grau de cristalinidade de um polímero, entalpias de transição de fase e de reacção, estabilidade térmica e oxidativa, grau de pureza e cinética de reacções. (Vladimir & Victor, 1994).

2.5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier com Reflectância Atenuada

A Espectroscopia no infravermelho na forma de reflexão interna tem sido muito utilizada para verificar alterações nas composições químicas da superfície de polímeros.

Reflectância total atenuada (ATR) é um tipo de espectroscopia de reflexão interna utilizada para análise rápida e fácil obtenção de espectros de infravermelho de materiais que são espessos e fortemente absorventes para serem analisados por espectroscopia de transmitância. É importante para dar informações sobre as características de um determinado material, incluindo identificação, modificação e adsorção em superfícies (Coleman, 1993).

Segundo Mirabela (1985), através da análise de FTIR/ATR pode-se obter espectros de materiais líquidos, sólidos e viscosos para diversos tipos de amostras, nomeadamente: filmes, resíduos, papel, revestimentos sobre papel, pós, tintas, tecidos, espumas, minerais, vidros dentre outros.

2.5.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X

O XPS é uma técnica também conhecida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - Espectroscopia Eléctrica para Análise Química). Trata-se de uma técnica de análise de superfícies usada para obter informação química sobre as superfícies de materiais sólidos, condutores ou isolantes (Molde et al., 1992).

O processo de excitação da amostra pode ser feito pela incidência de um feixe de Raios-X sobre a amostra em estudo. Nesse processo de excitação do átomo são emitidos fótons devido ao processo fotoeléctrico.

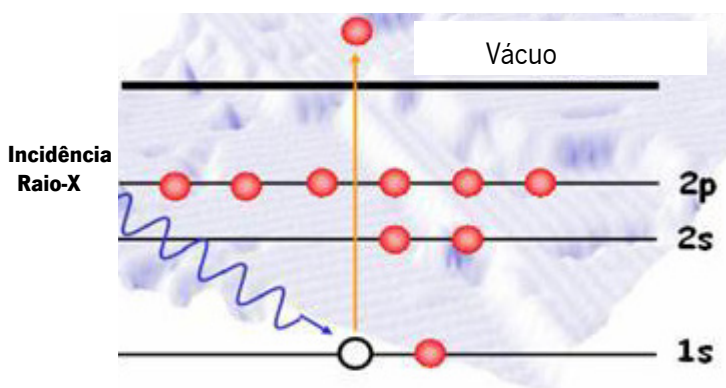


Figura 11 - Esquema do processo fotoelétrico de interação fóton-átomo, XPS

A análise é feita através da medição da energia de electrões (fotoelectrões) emitidos na amostra atingida pelos raios-x monoenergéticos. Um fóton de energia conhecida incide num material e é absorvido por um electrão preso a um átomo do material. Estes fotoelectrões têm a energia cinética dada pela equação abaixo (Sabbatini & Zambonin, 1993):

$$KE = hv - BE - \theta - S$$

Sendo: KE = energia cinética; hv = energia do fóton; BE = energia de ligação; θ = a função trabalho do espectrofotómetro e S = termo de correcção para a carga superficial do espectrofotómetro.

A energia do fotoelectrão é característica de cada elemento pelo que a análise do espectro informa quais elementos que estão presentes na superfície da amostra, excepção apenas para o H e o He. (Molder et al., 1998, Ohring, 1992).

2.5.5 Microscopia Electrónica de Varrimento

A microscopia electrónica de varrimento permite a observação e caracterização de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica ou micrométrica. Através do SEM pode-se obter imagens de superfície de um grande número de materiais (Yip, et al., 2004; Canal, et al., 2007).

2.5.6 Microscopia de Força Atómica

A microscopia de força atómica tem sido muito utilizada nos últimos anos, devido às grandes vantagens que possui quando comparada às microscopias electrónicas de varrimento (SEM) e de transmissão. A análise de AFM permite obter imagens em 3 dimensões, uma maior resolução, estudar amostras isolantes condutoras e semicondutoras, não havendo necessidade de se fazer recobrimento condutivo. Permite ainda a medida de espessura de filmes ultrafinos sobre substratos (Van der Vegte, 1997; Poletti et al., 2003). Através desta análise pode-se verificar quantitativamente a rugosidade de uma dada amostra, entre os diversos parâmetros de rugosidade descritos na literatura, destacam-se R_a , R_q e R_{max} . A rugosidade média R_a (roughness average) é a média aritmética das distâncias entre a linha média (eixo x) e cada ponto do perfil de rugosidade da superfície, R_q representa o desvio médio quadrático sendo um parâmetro correspondente ao R_a . A rugosidade máxima, R_{max} , é o maior valor das rugosidades parciais, que se apresenta no percurso de medição.

2.5.7 Microscopia de Fluorescência

A evolução tecnológica ligada a microscopia de fluorescência assume carácter multidisciplinar uma vez que se cruza com a física, a óptica, a química, a engenharia genética e a biologia (Vonesch et al., 2006). A microscopia de fluorescência é uma das técnicas de imagem mais utilizada para o estudo da dinâmica de células vivas. A marcação de diferentes moléculas com fluorocromos distintos (diferentes cores), permite a avaliação simultânea de vários tipos de moléculas. A combinação destes factores confere à microscopia de fluorescência uma clara vantagem sobre outras técnicas observação estrutural, nomeadamente microscopia óptica (Rost, 1995). Esta análise permite obter para materiais têxteis imagens que definam se o corante se encontra distribuído uniformemente no interior da fibra.

3 *Experimental*

O procedimento experimental deste trabalho dividiu-se em várias etapas, tendo como objectivo principal verificar o tingimento da poliamida 6.6 com diferentes classes de corantes, após realização de modificações superficiais com descarga plasmática de dupla barreira dielétrica.

Estas etapas podem ser assim resumidas:

- Lavagem do tecido de poliamida, com detergente não iónico;
- Tratamento superficial com descarga plasmática com o objectivo de verificar as condições óptimas para realização dos tingimentos;
- Avaliação química e física das amostras tratadas;
- Verificação da uniformidade e repetitividade do tingimento após o tratamento;
- Tingimento da fibra de poliamida 6.6, com o estudo das taxas de esgotamento, rendimento tintorial, solidez à lavagem, à luz e à fricção;
- Análise comparativa dos tingimentos realizados, amostras sem e com tratamento plasmático, verificando a influência dos seguintes parâmetros: pH, temperatura e concentração (%) do corante;
- Estudo da possibilidade de optimização do processo de tingimento da poliamida 6.6, com corantes reactivos, ácidos e directos após o tratamento plasmático.

3.1 *Materials*

Na realização da parte experimental deste trabalho, foram utilizados os materiais descritos no ponto seguinte, nomeadamente os tecidos, corantes e produtos auxiliares.

3.1.1 *Tecido*

Os tecidos utilizados neste estudo foram tecidos planos de poliamida 6.6 cuja estrutura de debuxo é um tafetá. Um tecido com gramagem de 58 g/m² foi utilizado para realização de todos os testes preliminares. Para o estudo comparativo e para optimização do processo foi utilizado um de 105 g/m² e contextura de 48 fios/cm à teia e 32 fios/cm à trama. As amostras foram previamente lavadas com uma solução a 1% de um detergente não iónico à temperatura de 30°C durante 30 minutos, com o intuito de minimizar a possibilidade de quaisquer contaminações.

3.1.2 Corantes

Os corantes utilizados neste trabalho são listados na tabela 4.

Tabela 4 – Corantes utilizados na execução do trabalho.

Classes de Corantes	Nome Comercial	Número CI
Reactivo para Algodão	Remazol Yellow	Reactive Yellow 15
	Remazol Blue Billiant BB	Reactive Blue 220
	Remazol Red RB	Reactive red 198
	Procion Yellow H-EXL	Reactive Yellow 138:1
	Procion Red H-EXL	Reactive Red 58
	Procion Navy H-EXL	–
	Levafix Yellow Golden	Reactive Yellow 27
	Levafix Yellow	Reactive Yellow 26
	Levafix Red Brilliant CA	–
	Levafix Blue BRA	Reactive Blue 114
Reactivo para Lã	Realan Yellow EHF	–
	Realan Blue EHF	–
	Realan Red EHF	–
	Lanasol Blue 3G	Reactive Blue 69
Directos	Orange 3GDL	Direct Orange 57
	Violet RL	Direct Violet 47
	Brown 3RL	–
	Scarlet KCF	–
	Yellow KCFN	–
	Blue KCFN	–

Classes de Corantes	Nome Comercial	Número CI
Ácidos	Telon Blue M-GLW	–
	Telon Red M6BW	–
	Telon Rot A2FR	–
Básicos	Astrazon Red	Basic Red 46
	Astrazon Blue	Basic Blue 159
	Astrazon Yellow	Basic Yellow 11

3.1.3 Auxiliares

Hospital MRZ : Detergente não iónico comercializado pela Clariant.

Ácido Acético: Solução a 10% utilizado para modificar o banho a pH ácido.

3.2 Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias comuns aos laboratórios, foram usados para a execução deste trabalho os seguintes equipamentos:

3.2.1 Protótipo SOFTAL DBD

O equipamento utilizado para efectuar a descarga plasmática de dupla barreira foi um protótipo denominado LISBOA (figura 12). Trata-se de um equipamento composto por um eléctrodo metálico revestido de cerâmica e um contra eléctrodo metálico recoberto com silicone, um gerador eléctrico e um transformador de alta tensão e com largura útil (l) de 50 cm. A velocidade e a potência são variáveis, sendo o tecido passado pelos eléctrodos de forma contínua.

A equação matemática que define a dosagem plasmática aplicada é:

$$Dosagem = \frac{N \times P}{v \times l} \left(\frac{W \times \text{min}}{m^2} \right)$$

N = N° de Passagens

P = Potência

v = Velocidade

l = Largura (0,5 m)

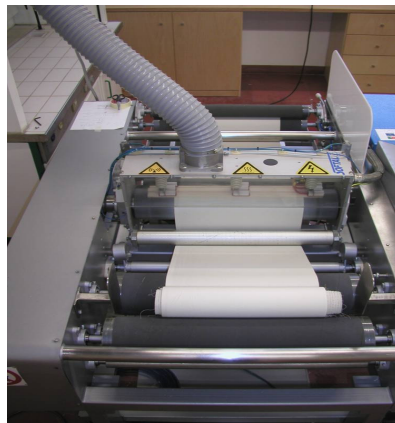


Figura 12 – Protótipo da Máquina de Plasma Softal [Pat. PCT/PT 2004/ 000008(2004)]

3.2.2 Máquinas de Tingimento

Para a escolha dos melhores processos de tingimento e para verificação do rendimento colorístico foi utilizada a Máquina de tingir da marca Ibelus IL 720 com controlador programável de temperatura (gradiente de subida e descida) tempo e rotações para promoção da agitação. Para verificação do processo de esgotamento, foi utilizada uma máquina de tingir que possui um sistema automático para quantificar o esgotamento ao longo do tempo (Programa SIMCOR).



Figura 13 – Máquinas de tingimento utilizadas no decorrer do trabalho.

3.2.3 Espectrofotómetro de Reflexão

O equipamento utilizado para fazer a avaliação colorimétrica (medição das coordenadas da cor L^* a^* b^* e K/S) foi um espectrofotómetro da marca comercial DATACOLOR SF 600 PLUS CT,

monocromático, com uma gama espectral de 400nm a 700nm, precisão de $\pm 0,03\text{nm}$ e repetibilidade de $\pm 0,05\text{nm}$.

3.2.4 Linitest e Crockmeter

O Linitest foi utilizado para realização de teste da solidez à lavagem de acordo com a norma ISO 105 C06.

O Crockmeter foi usado para realização do teste de solidez à fricção usando a norma ISO 105 – X12:1993. A alteração da cor do material a testar e o manchamento do tecido testemunho foram avaliados por comparação através do espectrofotómetro e com as escalas de cinzentos, numa caixa de luz.

3.2.5 Accelerated Weathering Tester modelo QUV

O equipamento QUV *Program Mode Schematic* foi utilizado para estudar a degradação da cor das amostras tingidas ao longo do tempo. Foram utilizadas lâmpadas fluorescentes aptas a simular o efeito da luz solar, principalmente a lâmpada UVA- 340nm, que simula comprimentos de onda que variam entre 295 e 365nm.

3.2.6 Dinamómetro

O equipamento da marca HOUNSFIELD modelo H10KS foi utilizado para estudar a propriedade de resistência a tracção do material antes e após o tratamento plasmático.

3.2.7 Goniómetro

O equipamento Goniometer “Dataphysics” usando o software OCA, com sistema de vídeo para a captação de imagens em estado estático e/ou dinâmico, foi usado para medida do ângulo de contacto e da energia superficial do tecido de poliamida 6.6 em estudo.



Figura 14 – Aparelho Goniómetro utilizado para medição do ângulo de contacto

3.2.8 Calorímetro

O equipamento DSC Mettler Toledo DSC822 foi usado com o objectivo de avaliar alterações estruturais na poliamida antes e após o tratamento plasmático, sendo o varrimento utilizado de 20°C/min.

3.2.9 Espectrofotómetro de Infravermelho com Transformada de Fourier

Para caracterizar e identificar cadeias químicas e estruturas moleculares de compostos orgânicos na amostra em estudo foi utilizado o equipamento Nicolet-Avatar 360 com o software OMNIC 5.2 da Nicolet.

3.2.10 Espectrofotómetro Foelectrónico de Raio-X

O VG Scientific ESCALAB 200A foi o equipamento usado para obter a análise sobre os elementos químicos das amostras antes e após tratamento plasmático.

3.2.11 Microscópio Electrónico de Varrimento

Para observar o efeito do tratamento plasmáticos aplicado, pequenas amostras foram retiradas do tecido de poliamida e a modificação morfológica analisada no Microscópio de alta resolução da marca Schottky FEI Quanta 400FEG / EDAX Genesis X4M. As amostras foram colocadas num dispositivo de alumínio e foram revestidas com uma camada de ouro.

3.2.12 Microscópico de Força Atómica

A modificação superficial em escala nano das amostras de poliamida foi investigada com o equipamento Veeco Metrology Multimode / Nanoscope IVA (Figura 15).

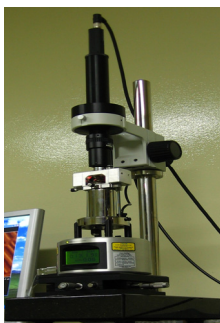


Figura 15 - Equipamento de AFM.

3.2.13 Microscópico de Fluorescência

A fim de determinar o grau de penetração do corante no interior da fibra foi utilizado o microscópio da marca LEICA modelo DM 5000B com uma ampliação de 40 vezes. A amostra foi preparada com uma resina Epoxi e foram feitos cortes transversais de 15 μ m de espessura utilizando-se do Microtomo da marca LEITZ.

3.3 Metodologia

3.3.1 Estudos Preliminares

Nesta parte do trabalho estudou-se os comportamentos no tingimento das amostras de poliamida com os corantes reactivos e directos a fim de serem otimizados. Utilizaram-se ainda os corantes ácidos, uma vez que estes são os normalmente usados para o tingimento da poliamida, tendo como objectivo avaliar possíveis alterações no processo, dado o facto de se ter introduzido previamente ao tingimento o tratamento superficial com plasma DBD.

Desta forma, foi realizada uma série de ensaios com diferentes dosagens de plasma, com o intuito de se obter uma dosagem óptima a ser aplicada no tecido de poliamida.

3.3.2 Dosagem Plasmática Aplicada

Potência da descarga, velocidade, número de passagens do tecido entre os eléctrodos são as variáveis que podem ser utilizadas para se calcular a dosagem.

A tabela 5 mostra as diversas dosagens utilizadas para se verificar o tratamento óptimo a ser utilizado no tingimento.

Os corantes Lanazol 3G, Remazol Golden Yellow RNL e Directo Scarlet foram utilizados neste estudo.

Tabela 5 - Dosagens utilizadas para verificação do ponto óptimo de descarga.

Potência (W)	Velocidade (m/min)	Número de Passagens	Dosagem (W.min/m²)
500	2,5	1	400
500	2,5	2	800
500	2,5	3	1200
1000	2,5	2	1600
1500	2,5	2	2400
1500	2,5	3	3600

3.3.3 Grau de Branco

O grau de branco das amostras tratadas com as diferentes dosagens de plasma foi determinado através da fórmula de Berger com o iluminante D65 e com ângulo de observador 10° utilizando o espectrofotómetro DATACOLOR SF 600 PLUS CT. Foram feitas cinco medições em diferentes pontos de cada amostra

3.3.4 Resistência à Tracção

O ensaio foi efectuado segundo a norma portuguesa NP EN ISO 13934-1, Propriedades de tracção dos tecidos – Parte 1: Determinação da força máxima e do alongamento à força máxima através do método da tira. Efectuaram-se dez medições para a trama e dez medições para a teia.

3.3.5 **Análise Estrutural**

Para se verificarem os efeitos causados pelo tratamento DBD na poliamida e avaliar as modificações nas propriedades físico-químicas superficiais, tais como composição química, molhabilidade, rugosidade e comportamento térmico, uma série de análises foram realizadas para caracterizar as amostras antes e após tratamento plasmático, nomeadamente:

- Ângulo de Contacto;
- Tensão Superficial;
- Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC);
- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);
- Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X (XPS);
- Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM);
- Microscopia de Força Atómica (AFM);

3.3.6 **Método de Tingimento**

O tingimento do tecido em estudo foi realizado utilizando os corantes reactivos para lã, reactivos para o algodão, directos e ácidos. Os tingimentos foram realizados na máquina IBELUS equipada com sistema de aquecimento por infra vermelho e o software SIMCORT foi utilizado para verificação automática do esgotamento do banho de tingimento. O gráfico 1 mostra o processo de tingimento realizado para verificar a diferença de cor existente entre os tecidos com e sem tratamento. Este processo foi utilizado para todos os corantes em estudo, sendo o pH utilizado de 4.5 a 5.0. Após o tingimento foi realizada uma lavagem com um detergente não iónico, seguido de um enxaguamento em água fria por cinco minutos.

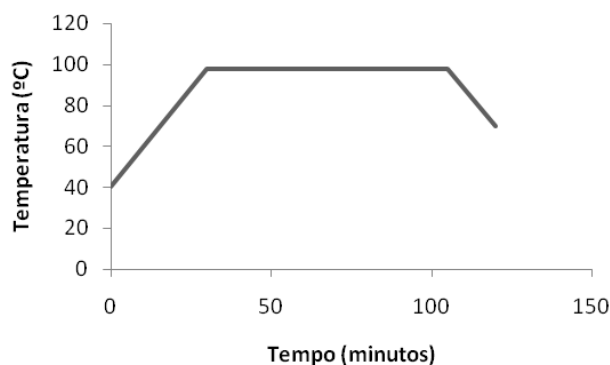


Gráfico 1 – Processo de tingimento utilizado.

Também foram realizados tingimentos variando os parâmetros pH, temperatura e concentração do corante (%). A tabela 6 mostra os parâmetros utilizados para os corantes: Ácido Telon Blue MGLW, Reactivo Levafix Brilliant Red E-BA, Remazol Red RB, Reactivo Realan Blue EHF e Directo Sirius Orange 3GDL.

Tabela 6 – Diferentes parâmetros utilizados no processo de tingimento.

Processo	Temperatura (°C)	Concentração % (w/w)	pH (±)
Variando Temperatura	50-60-70-80-90-100	1	4.5 – 5.5
Variando Concentração	98	0.05; 0.1; 1; 2 e 5	4.5 – 5.5
Variando pH	98	1	3; 4; 5; 6; 7 e 10

3.3.7 Medição da Cor

Para se realizar a medição da cor numa amostra têxtil, com o objectivo de se efectuar uma avaliação colorimétrica, deve-se levar em consideração a importância da metodologia de medição aplicada. Todos os parâmetros que podem de alguma forma influenciar na análise devem ser cuidadosamente controlados, devendo-se portanto padronizar as condições da amostra, do ambiente e do instrumento a ser utilizado.

Neste trabalho, a metodologia de medição estabelecida para o tecido de poliamida foi a seguinte:

Calibração: Antes de se iniciarem as medições foram realizadas as calibrações do espectrofotómetro com os padrões preto e branco respectivamente.

Número de pontos a serem medidos: A medição de cada amostra foi realizada em cinco pontos em diferentes posições e o mais distante possível uns dos outros.

Abertura de medição: A abertura de 6.6 mm foi utilizada.

Geometria de medição: Foi utilizada a Geometria Especular Excluída (SEX).

Preparação da amostra: Antes de iniciar as medições das amostras estas são passadas com ferro eléctrico com o intuito de deixá-las livres de todo amarrotamento. Em seguida são levadas para serem climatizadas e então estarem prontas para serem medidas.

3.3.8 Estudo Preliminar da Uniformidade

A avaliação da uniformidade consiste inicialmente em analisar a homogeneidade ao longo de uma determinada amostra.

São realizadas oito medições, em diferentes posições da amostra tingida, em seguida é calculada a média destas medições realizadas, que será então considerada como ponto de comparação.

A continuação do cálculo é feito subtraindo-se as coordenadas (L^* , a^* , b^*) desta média por cada ponto individual medido, como se pode depreender da fórmula:

$$\Delta E_{uni} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta E_i^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\left(\overline{L^*} - L_i^* \right)^2 + \left(\overline{a^*} - a_i^* \right)^2 + \left(\overline{b^*} - b_i^* \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

onde ΔE_{uni} é a diferença média de cor CIELAB de n medições que caracterizam a uniformidade de uma amostra;

ΔE é a diferença de cor CIELAB entre a i -ésima medição individual e a média das medições.

L^* , a^* , e b^* são os valores das coordenadas colorimétricas da i -ésima medição individual.

$\overline{L^*}$, $\overline{a^*}$ e $\overline{b^*}$, são os valores médios de n , utilizando 8 medições.

A figura 16 mostra a representação gráfica do cálculo realizado:

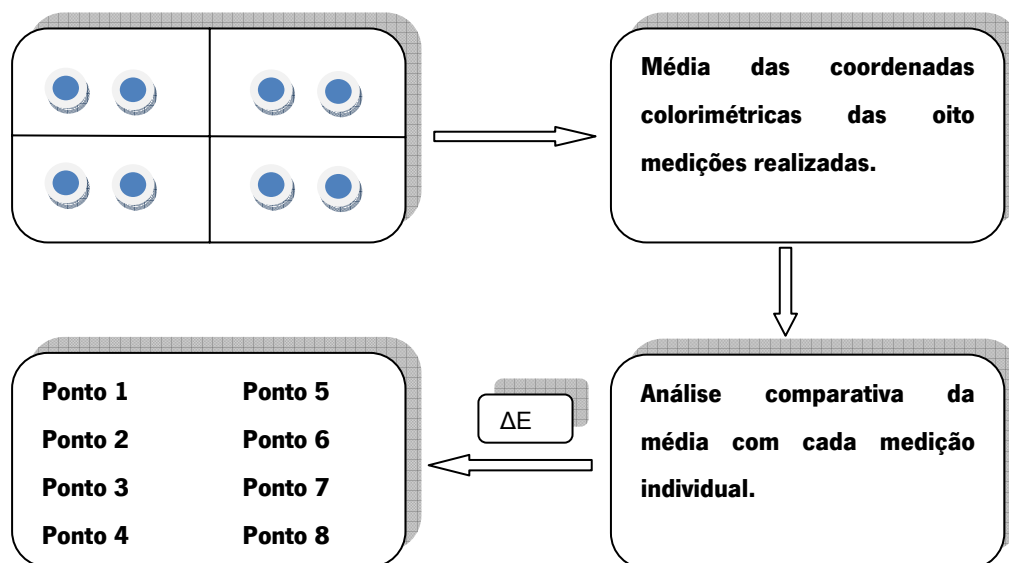


Figura 16 – Representação esquemática da medição de uniformidade

Através destes dados, pode então avaliar-se a uniformidade das amostras que foram tingidas.

3.3.9 Estudo Preliminar da Repetitividade

A avaliação da repetitividade consiste em verificar a diferença de cor entre as amostras de uma partida. Inicialmente são realizadas as medições como descreve o item 3.3.8 e desta forma encontram-se valores ($L^*a^*b^*$) para cada amostra da partida. A média dos valores $L^*a^*b^*$ de todas as amostras é considerada como o ponto de comparação. A continuação do cálculo ΔE_{rpt} é feito subtraindo-se os valores $L^*a^*b^*$ de cada amostra pela média obtida. Por fim utiliza-se a seguinte fórmula:

Onde:

$$\Delta E_{rpt} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Delta E_i^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\left(\bar{L}^* - L_i^* \right)^2 + \left(\bar{a}^* - a_i^* \right)^2 + \left(\bar{b}^* - b_i^* \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

ΔE_{rpt} é a diferença média de cor CIELAB de n medições que caracterizam a repetitividade de uma amostra;

ΔE_i^* é a diferença de cor CIELAB entre a medição de uma amostra e a média das 12 amostras.

L_i^* , a_i^* e b_i^* são valores CIELAB da i ésima medição de cada amostra individual.

\bar{L}^* , \bar{a}^* e \bar{b}^* , são os valores médios de n , utilizado em 12 amostras.

3.3.10 Estudo do decaimento do tratamento plasmático

Como o intuito de estudar o eventual decaimento do tratamento plasmático ao longo do tempo, amostras de poliamida 6.6 foram tratadas com uma dosagem de 2400 W.min/m² e foram tingidas com o corante Directo Sirius Orange 3GDL no dia do tratamento e em diferentes dias após o tratamento (1, 2, 6 e 30 dias) respectivamente. As amostras foram cobertas com um material plástico para evitar contacto com o ar atmosférico. O objectivo deste estudo é verificar se as características obtidas após tratamento são mantidas ao longo do tempo.

3.3.11 Solidez à lavagem

Os níveis de solidez à lavagem das amostras foram avaliados de acordo com o estipulado na Norma ISO 105 C06 – N° A1S e C1S - Solidez do tingimento às lavagens domésticas e Industriais, com o tecido multifibras composto por lã, acrílico, poliéster, poliamida, algodão e acetato. A mudança de cor e os manchamentos foram avaliados com o espectrofotómetro de reflexão.

3.3.12 Solidez à fricção

Os ensaios de solidez à fricção foram realizados de acordo com a norma ISO 105 – X12:1993 e a avaliação das amostras foram feitas com o espectrofotómetro de reflexão.

3.3.13 Solidez à Luz

Para simular o efeito deste tipo de teste à luz dever-se-ia ter seguido a norma NP3733, com a utilização da lâmpada de xenon, no Xenotest. Considerando o facto de não ter este equipamento disponível para realizar os testes de solidez, utilizou-se o equipamento QUV. As experiências foram realizadas para estudar a degradação da cor, com sete corantes diferentes. A irradiação aplicada foi de 0.76 W/m² em 340 nm. Foram realizadas medições das coordenadas colorimétricas nas amostras em estudo depois de 2h, 4h, 8h, 12h, 24h e 48h de irradiação. Em seguida fez-se, o cálculo da diferença de cor (Delta E) destas com a amostra padrão.

3.3.14 Optimização do Processo de Tingimento

O processo de tingimento da poliamida normalmente é realizado à temperatura de ebulição e o tempo necessário é de 100 a 120 minutos.

Nesta fase pretende-se encontrar um método de tingimento a temperaturas mais baixas e com tempos inferiores aos normalmente utilizados no processamento da poliamida.

Este processo será realizado após aplicação do tratamento plasmático optimizado ($2400\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$) e serão verificados aspectos relevantes como esgotamento, solidez à lavagem e à fricção.

O processo de tingimento utilizado para a optimização do processo inicia-se a 40°C , sendo a temperatura elevada até 70°C , com um gradiente de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, e permanece a esta temperatura por 60 minutos.

4 Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1 Dosagem plasmática óptima

Os resultados obtidos após os tingimentos do tecido de poliamida com o corante reactivo para lã Lanazol Blue 3G, com o corante reactivo para o algodão Remazol Golden Yellow e com o corante directo Sirius Scarlet usando diferentes dosagens plasmáticas podem ser observados no gráfico 2. Os valores de (K/S) obtidos mostram que o tingimento da poliamida é mais intenso quanto maior é a dosagem aplicada.

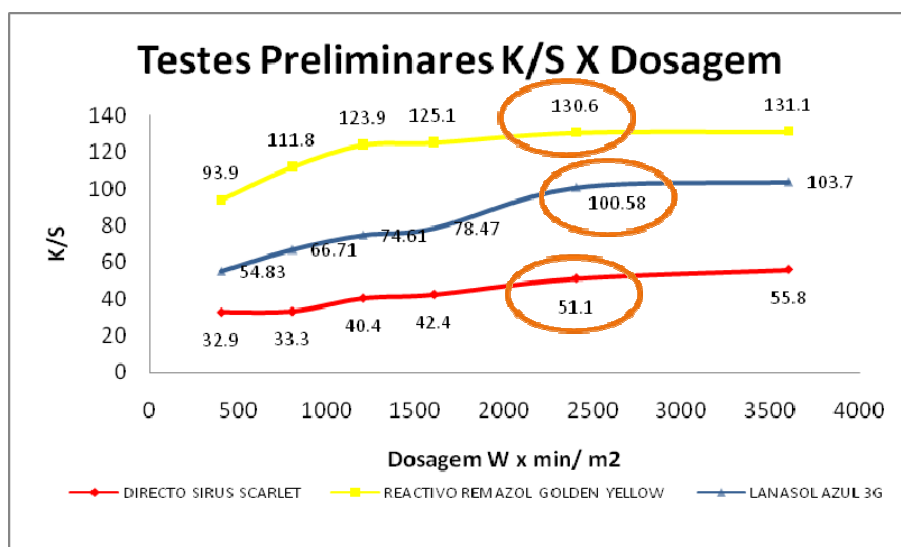


Gráfico 2 - Valores de K/S das amostras tingidas após tratamento plasmático DBD com diferentes dosagens.

De acordo com a figura 17, pode-se verificar que o banho residual dos tingimentos realizados tem uma diferença significativa na quantidade de corante a ser enviado para o efluente, inversamente a dosagem aplicada ao substrato de poliamida.

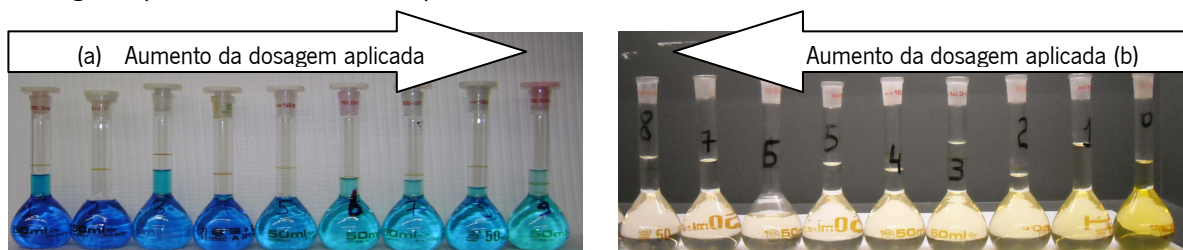


Figura 17 - Banho residual dos tingimentos com diferentes dosagens aplicadas a) Reactivo para lã (Lanasol Blue), b) Reactivo para algodão (Remazol Golden).



Figura 18 – Comparação do banho residual dos tingimentos com corantes reactivo e directo (soluções mais claras = efluentes das amostras com tratamento, soluções escuras = efluentes das amostras sem tratamento plasmático).

De acordo com os resultados obtidos, a dosagem de 2400 W.min/m² foi escolhida para realização do trabalho, e os parâmetros utilizados no protótipo DBD foram os seguintes: Potência da Descarga -1500 W; Velocidade - 2,5 m/min; Número de passagens – 2. É importante ressaltar que apesar de se obter melhor resultado de K/S com a dosagem de 3600 W.min/m², optou-se por trabalhar com a dosagem inferior. De acordo com o gráfico 2 obtém-se uma redução de energia de 50% e a diferença da força colorística (K/S) entre os dois tratamentos não é muito significativa.

4.2 Grau de Branco

O gráfico 3 mostra os resultados obtidos para o grau de branco após o tratamento plasmático com diferentes dosagens.

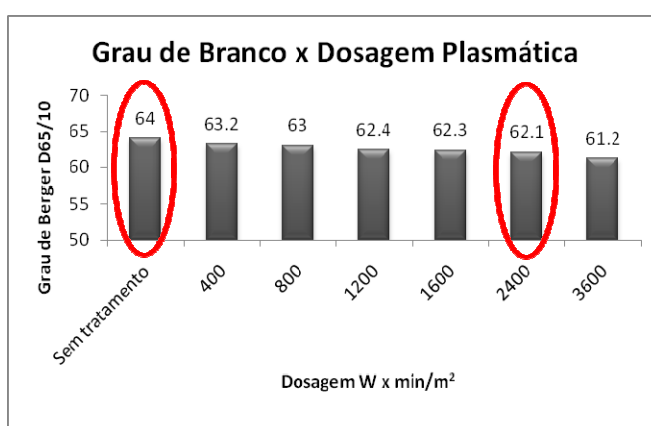


Gráfico 3 - Grau de branco das amostras de poliamida com diferentes dosagens aplicadas

Observa-se uma diminuição do grau de branco da amostra à medida que se aumenta a dosagem aplicada. A diferença entre a amostra sem tratamento e amostra com tratamento de 2400 W.min/m² é de apenas 3% ou 1,9 valores de grau de branco pela fórmula de Berger. Este resultado mostra um pequeno amarelecimento da amostra.

4.3 Resistência à Tracção

O gráfico 4 mostra a diferença existente na propriedade resistência a tracção entre a trama e teia do substrato com e sem tratamento plasmático DBD. Observa-se nos valores médios obtidos um acréscimo de 10% no sentido da trama e de 3% no sentido da teia nas amostras após tratamento.

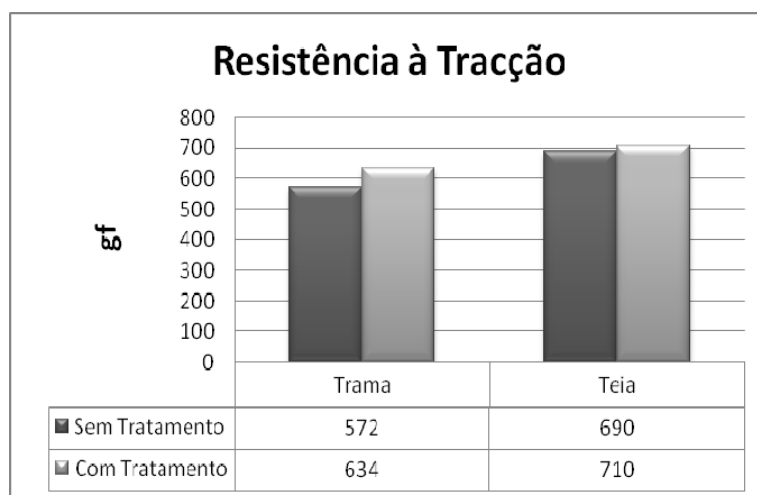


Gráfico 4 - Gráfico de resistência a tracção do tecido de poliamida (trama e teia) valores médios.

A tabela 7 mostra os resultados individuais obtidos para o tecido com e sem tratamento plasmático. Pode-se concluir que com o tratamento plasmático, obtêm-se um pequeno aumento da resistência à tracção, principalmente no sentido da trama. Isto pode ser explicado pelo aumento da rugosidade na superfície da fibra após o tratamento realizado. Estes resultados estão de acordo com o que é referido por Thorsen et al., 1971, Mccord, et al., 2002 e Sun & Stylios 2004, que relatam um aumento na propriedade de resistência à tracção e à fricção nos substratos algodão, lã, mohair e nylon após tratamentos plasmáticos.

Tabela 7 - Resistência à tracção do tecido de poliamida.

Amostras	Teia		Trama	
	Sem Tratamento	Com Tratamento	Sem Tratamento	Com Tratamento
1	706	692	533	641
2	668	745	553	656
3	702	699	543	607
4	690	697	617	668
5	684	716	616	596
Média	690	710	572,4	633
Desvio	15,2	21,6	39,8	35,6
CV(%)	2,2	3,1	6,9	5,6

4.4 Análise Estrutural

4.4.1 Ângulo de Contacto Estático

As propriedades de hidrofiliidade ou molhabilidade dos tecidos naturais e sintéticos são melhoradas quando o tratamento plasmático é aplicado, o que está de acordo com publicações de vários autores (Carneiro et al., 1995, Oktem et al., 2000, Soleimani & Taylor 2006, Wakida et al., 1998). Isto ocorre devido às modificações superficiais ocorridas, seja pela criação de novos grupos polares ou mesmo de microrrugosidades.

**Figura 19 - Contacto de uma gota de água numa amostra sem tratamento plasmático a) instante inicial e b) depois de 30 segundos.****Figura 20 - Contacto de uma gota de água numa amostra com tratamento plasmático a) instante inicial e b) depois de 30 segundos.**

A modificação superficial realizada pelo tratamento com plasma DBD aumentou consideravelmente a molhabilidade de uma fibra hidrofóbica, o que é o ponto-chave para a absorção das soluções aquosas de corantes.

O gráfico 5 mostra a diminuição do ângulo de contacto da água com o tecido à medida que se aumenta a dosagem aplicada sobre o substrato de poliamida 6.6.

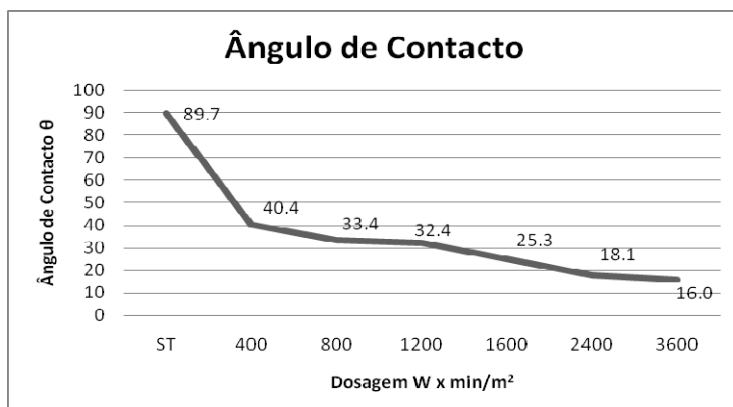


Gráfico 5 - Ângulo de contacto versus dosagem aplicada.

4.4.2 Ângulo de Contacto Dinâmico

O gráfico 6 mostra o ângulo de contacto de uma gota de água, avaliado de forma dinâmica, no tecido de poliamida sem tratamento e com tratamento de 2400 W.min/m². Os resultados mostram o aumento da molhabilidade do tecido após o tratamento plasmático otimizado. Isto pode ocasionar um aumento de absorção do corante pela fibra e também um processo de tingimento mais rápido.

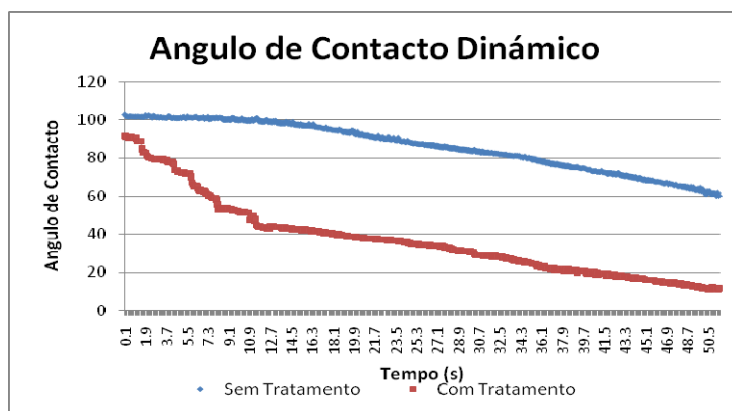


Gráfico 6 - Ângulo de contacto dinâmico vs tempo – Amostra tratada com descarga de 2400 W.min/m².

4.4.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento

Os resultados obtidos após a análise térmica do tecido de poliamida sem tratamento e com tratamentos plasmático são apresentados na tabela 8.

Tabela 8 – Dados de DSC obtidos antes e após tratamento plasmático.

Amostra	Temperatura de Transição Vítrea Tg (°C)	ΔH de fusão (J/g) *	Pico de Temperatura de fusão (°C)	Grau de Cristalinidade (%)
Sem tratamento	70.6	101.9	258	53
Com Tratamento	66.5	108.8	259,2	57

* ΔH de fusão para uma poliamida 6.6 ideal 100% cristalino = 191 (J/g) “ Manich et. al., 2008”

Os resultados mostram um aumento de 7.5% no grau de cristalinidade da amostra após o tratamento plasmático, este aumento pode ser atribuído devido a um lento processo de aquecimento o qual confere movimento suficiente para as moléculas do polímero se arranjam ordenadamente (Yip, et al., 2004). Uma outra possibilidade é relatada para a cisão das cadeias na região amorfa durante o bombardeamento dos iões (Abdou & Mohamed, 2002). A redução na temperatura de transição vítrea depois do tratamento plasmático também pode ser observada na tabela 8. Tal como as modificações anteriores, esta não é uma modificação superficial, mas pode ser uma característica capaz de justificar o aumento da hidrofiliidade e consequentemente da capacidade de absorção dos banhos de tingimento. Estes resultados estão de acordo com os propostos por Yip et. al., 2004, em que o aumento da dosagem de tratamento plasmático com oxigénio contribui para o aumento do grau de cristalinidade e diminuição da temperatura de transição vítrea. O gráfico 7 mostra o varrimento realizado a 20°C/min para as amostras com e sem tratamento plasmático.

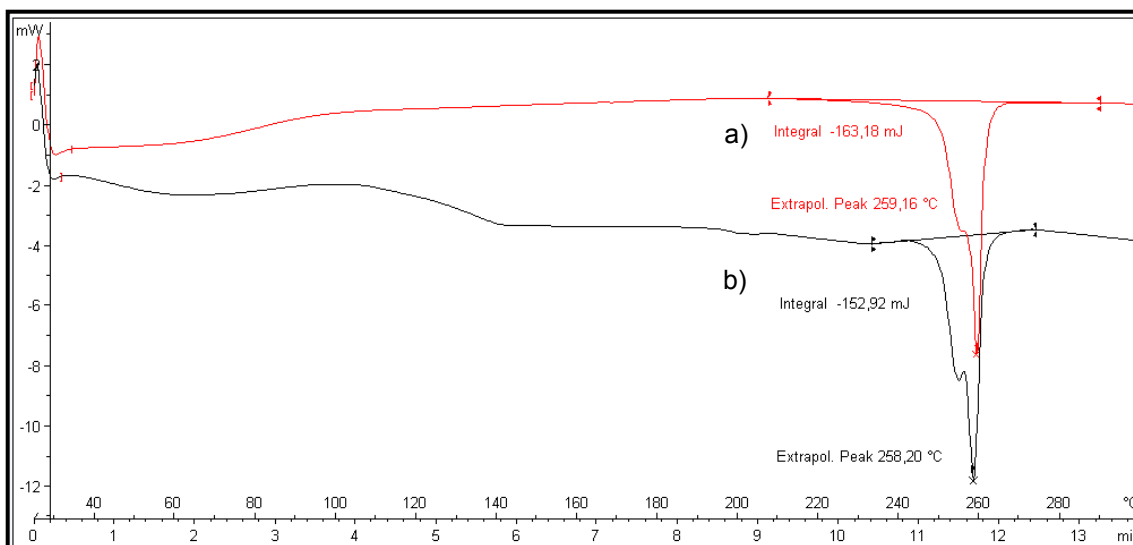


Gráfico 7 - DSC do tecido de poliamida com tratamento (a) e sem tratamento plasmático (b)

4.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Pela análise do gráfico 8 pode-se verificar que houve um aumento de intensidade principalmente nos picos (a, b, c, e). Cada um destes picos são representados por um grupo químico como pode ser observado na tabela 9.

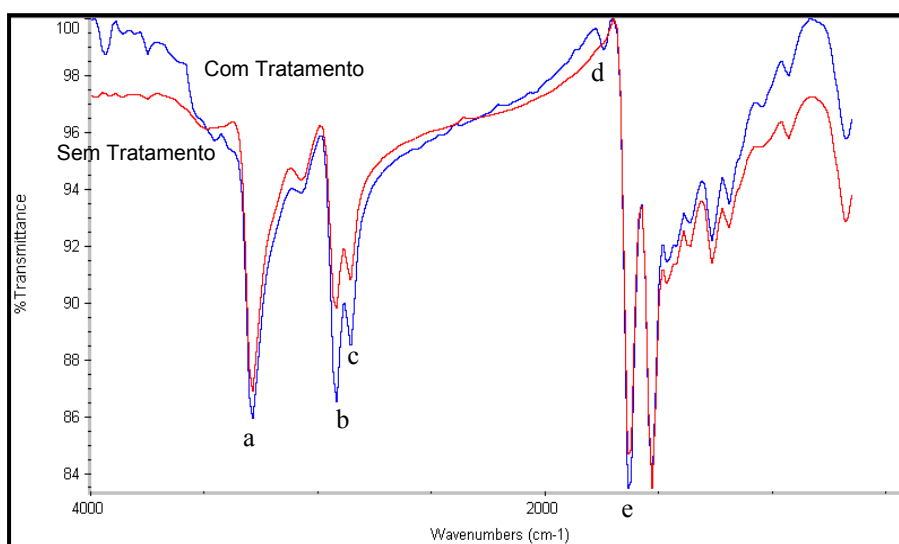


Gráfico 8 - Refletância total atenuada do espectro de infravermelho do tecido de poliamida sem tratamento e com tratamento plasmático.

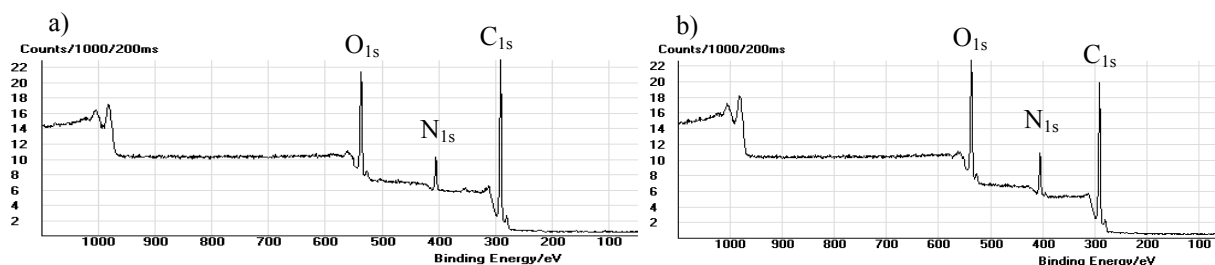
Tabela 9 – Dados de FTIR obtidos nas amostras antes e após tratamento plasmático.

Pico	Banda de absorção (cm ⁻¹)	Tipo de vibração responsável pela banda nesta região (Socrates, 1998)
A	3294.2	N–H ou OH
B	2926.9	– CH ₂ –
C	2855.3	C–H
D	1740	C=O
E	1628	NO

A comparação entre o espectro do tecido com tratamento e sem tratamento mostra, além de um aumento da intensidade dos picos contendo átomos de oxigénio e azoto, o aparecimento de um novo pico na banda 1740 cm⁻¹ que provavelmente corresponde ao estiramento dos grupos carbonilos C=O (Huang & Wang, 2009), originado após tratamento plasmático, indicando que a a fibra foi quimicamente modificada.

4.4.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Raio-X

A análise de XPS mostra um aumento na percentagem dos átomos de oxigénio e de nitrogénio e consequentemente uma diminuição dos átomos de carbono (Gráfico 9), o que pode explicar o aumento de grupos polares na superfície do tecido após o tratamento plasmático e o aumento da hidrofiliidade.


Gráfico 9 - Análise de XPS com amostra de poliamida a) sem tratamento e b) com tratamento.

Os gráficos 10, 11 e 12 mostram separadamente e mais detalhadamente cada um dos picos analisados (C_{1s} , N_{1s} e O_{1s}). O gráfico 10 mostra a diminuição dos átomos de carbono, o gráfico 11 o aumento dos átomos de azoto e o gráfico 12 o aumento dos átomos de oxigénio após o tratamento.

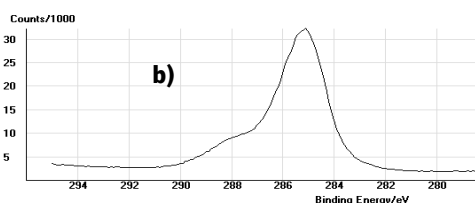
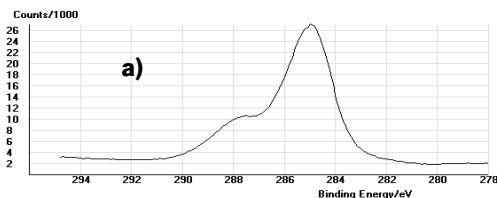


Gráfico 10 - Análise dos picos de carbono C_{1s} , a) amostra com tratamento e b) amostra sem tratamento

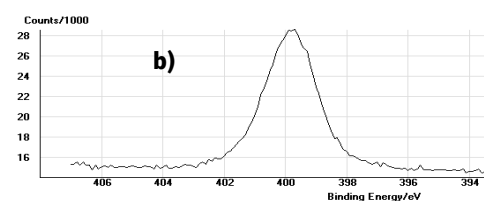
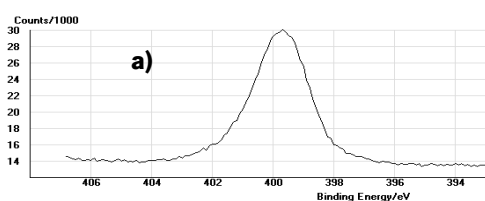


Gráfico 11 - Análise dos picos de carbono N_{1s} , a) amostra com tratamento e b) amostra sem tratamento

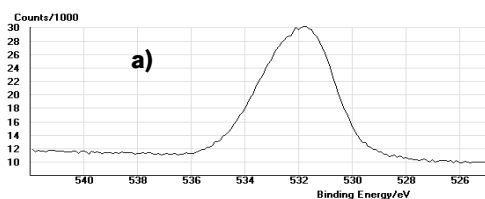


Gráfico 12 - Análise dos picos de carbono O_{1s} , a) amostra com tratamento e b) amostra sem tratamento.

Pela análise quantitativa de XPS na amostra após tratamento, pode-se verificar um aumento de At (%) de 2.08 e de 2.34 para os átomos de oxigénio e nitrogénio respectivamente, e conseqüentemente uma diminuição do At (%) dos átomos de carbono. Vale ressaltar ainda que após o tratamento plasmático a razão entre os átomos O_{1s}/C_{1s} e N_{1s}/C_{1s} aumentam de 0.24 para 0.28 e 0.10 para 0.14. Esta mudança pode ser explicada devido à incorporação de átomos de oxigénio e azoto do ar na superfície da fibra de poliamida durante o tratamento plasmático.

Tabela 10 – Composição elementar (%) e razão atômica para as amostras tratadas e não tratadas.

Amostra	At %			Razão Atômica	
	C	O	N	N/C	O/C
PA sem tratamento	74.67	17.75	7.58	0.10	0.24
PA com tratamento	70.25	19.83	9.92	0.14	0.28

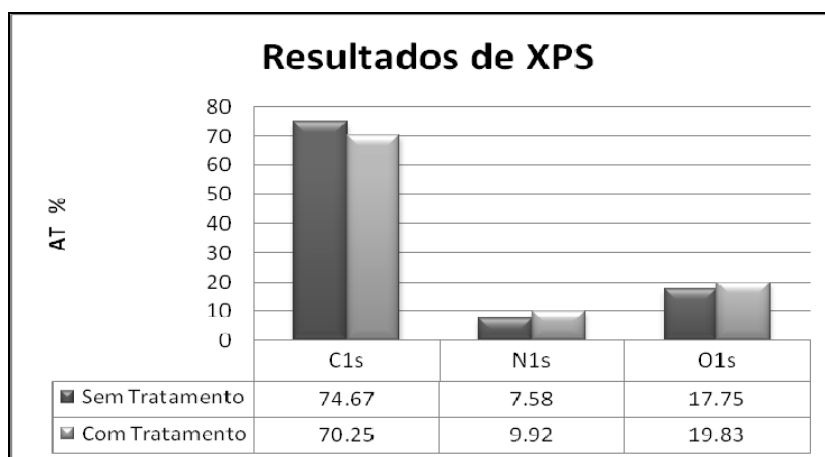


Gráfico 13 - Resultados da análise de XPS do tecido de poliamida com e sem tratamento plasmático.

4.4.6 Microscopia Electrónica de Varrimento

A microscopia electrónica de varrimento dos tecidos de poliamida sem tratamento e tratado com descarga plasmática DBD são mostrados na figura 21.

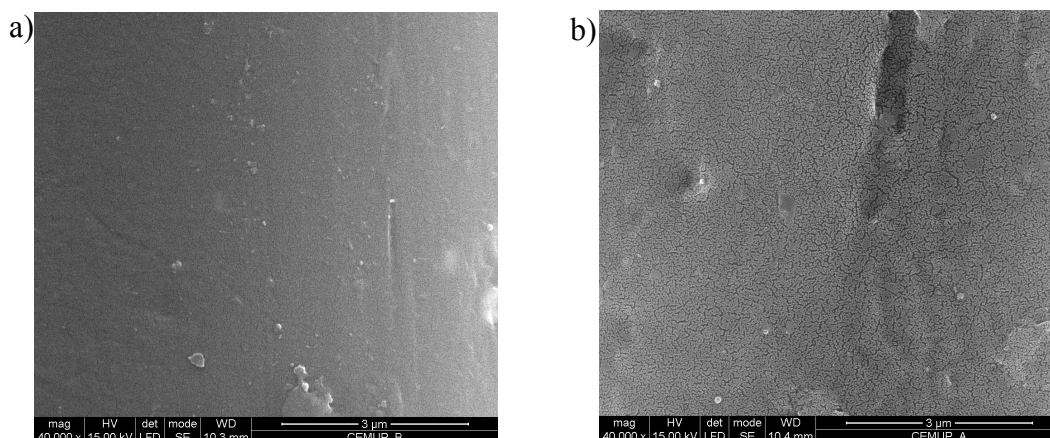


Figura 21 - Resultados da análise de SEM do tecido de poliamida a) sem tratamento e b) com tratamento plasmático.

Pelas imagens pode-se verificar que houve uma diferença significativa na microestrutura do substrato em estudo quando comparadas amostras com e sem tratamento. A interacção plasma com o substrato criou mais rugosidade na amostra de poliamida.

4.4.7 Microscopia de Força Atómica

Pode-se verificar através da figura 22 que houve uma modificação na morfologia superficial do substrato em estudo após o tratamento plasmático. O aumento de rugosidade pode ser verificado e comprovado através das imagens obtidas por Microscopia de Força Atómica.

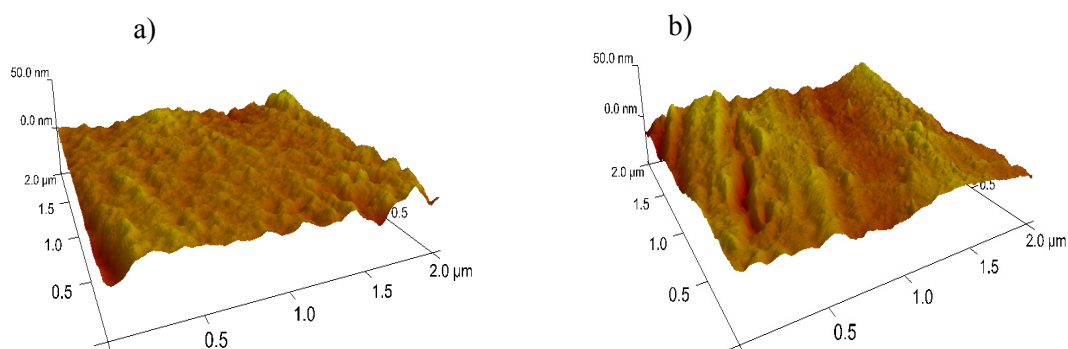


Figura 22 - Resultados da análise de AFM do tecido de poliamida a) sem tratamento e b) com tratamento plasmático.

A análise quantitativa da rugosidade também pode ser explorada através desta análise de superfície. A tabela 11 mostra os resultados obtidos na análise de AFM para as amostras com e sem tratamento plasmático.

Tabela 11 – Dados de AFM obtidos antes e após tratamento plasmático.

Amostra	Rq(nm)	Ra(nm)	Rmax(nm)
Sem tratamento	5.25	4.33	25.5
Com tratamento	5.44	4.50	43.7

Pelos valores obtidos observa-se um aumento significativo da rugosidade da amostra com tratamento.

4.5 Comportamento Tintorial

4.5.1 Corante Reactivo para Algodão

Os gráficos 14, 15 e 16 mostram os resultados dos tingimentos com corantes reactivos para o algodão em poliamida 6.6 com e sem tratamento plasmático. A modificação superficial da fibra de poliamida depois do tratamento permite obter cores mais intensas para todos os corantes testados.

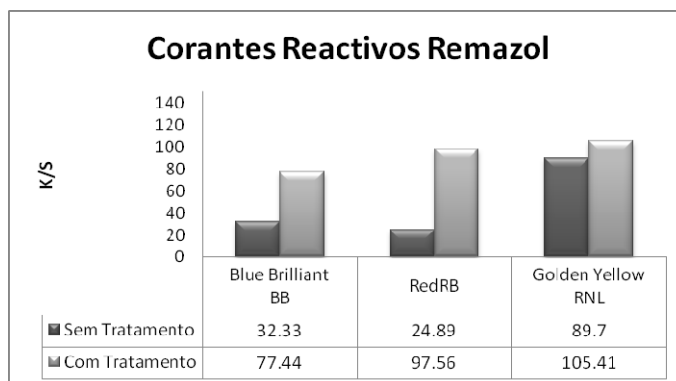


Gráfico 14 – Valores de K/S corantes reactivos Remazol antes e após tratamento plasmático.

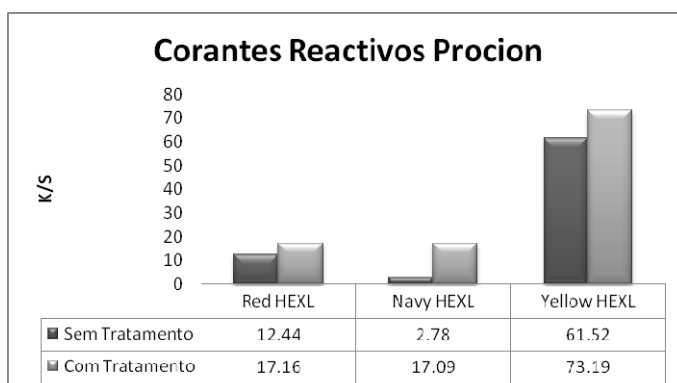


Gráfico 15 – Valores de K/S dos corantes reactivos Procion antes e após tratamento plasmático.

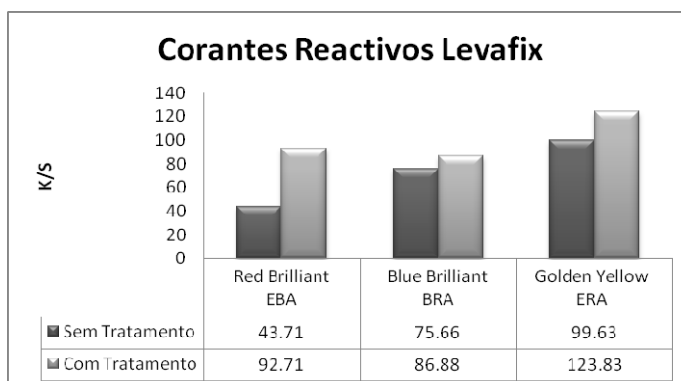
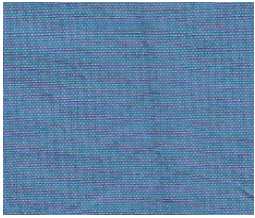
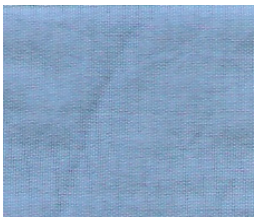
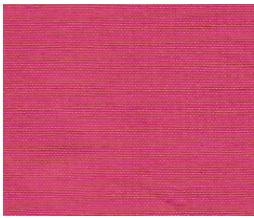
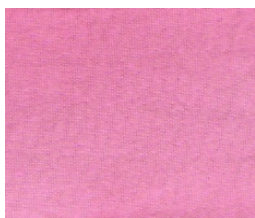

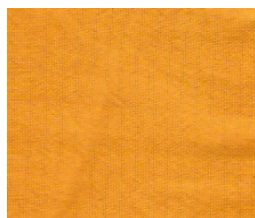
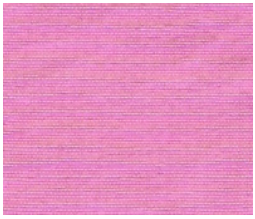
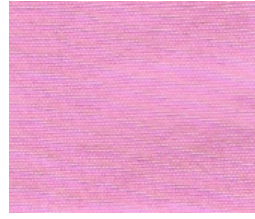
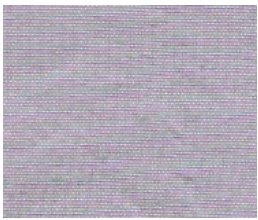


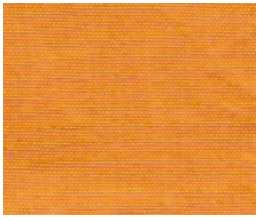
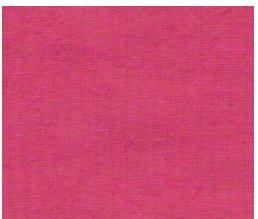
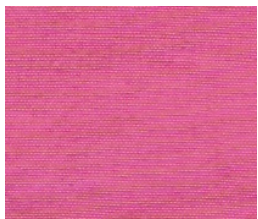
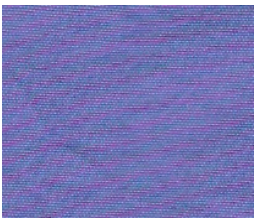
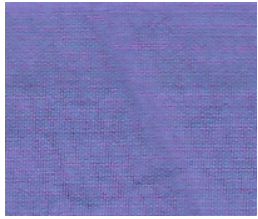

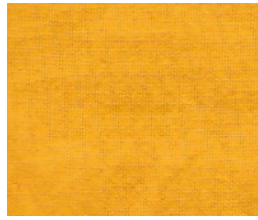


Gráfico 16 – Valores de K/S dos corantes reactivos Levafix antes e após tratamento plasmático.

Os resultados da tabela 12 mostram que para o tingimento com corantes reactivos para o algodão, os valores de K/S do tecido de poliamida com tratamento são consideravelmente maiores do que para o tecido sem tratamento. Isto pode ser verificado pela intensidade da cor das amostras e pela razão (K/S amostra tratada/ K/S amostra não tratada).

Tabela 12 - Amostras tingidas com corantes reactivos para algodão com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento / K/S amostra sem tratamento)

Remazol Brilliant Blue BB com tratamento	Remazol Brilliant Blue BB sem tratamento	Razão K/S
		2.4
Remazol Red RB com tratamento	Remazol Red RB sem tratamento	Razão K/S
		3.9
Remazol Golden Yellow com tratamento	Remazol Golden Yellow sem tratamento	Razão K/S
		1.2
Procion Red H-EXL - com Tratamento	Procion Red H-EXL - sem Tratamento	Razão K/S
		1.4

<i>Procion Blue H-EXL - com Tratamento</i>	<i>Procion Blue H-EXL - sem Tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		<i>6.1</i>
<i>Procion Yellow H-EXL - com Tratamento</i>	<i>Procion Yellow H-EXL - sem Tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		<i>1.2</i>
<i>Levafix Red Brilliant – com Tratamento</i>	<i>Levafix Red Brilliant – sem Tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		<i>2.1</i>
<i>Levafix Blue E-BRA – com Tratamento</i>	<i>Levafix Blue E-BRA – sem Tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		<i>1.1</i>
<i>Levafix Golden Yellow– com Tratamento</i>	<i>Levafix Golden Yellow– sem Tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		<i>1.2</i>

O gráfico 17 mostra os resultados de esgotamento em poliamida paracdois corantes reactivos (Remazol Red RB e Levafix Red Brilliant BRA) normalmente usados para algodão. Observa-se que é possível obter um óptimo índice de esgotamento do banho de tingimento quando o tratamento plasmático é aplicado.

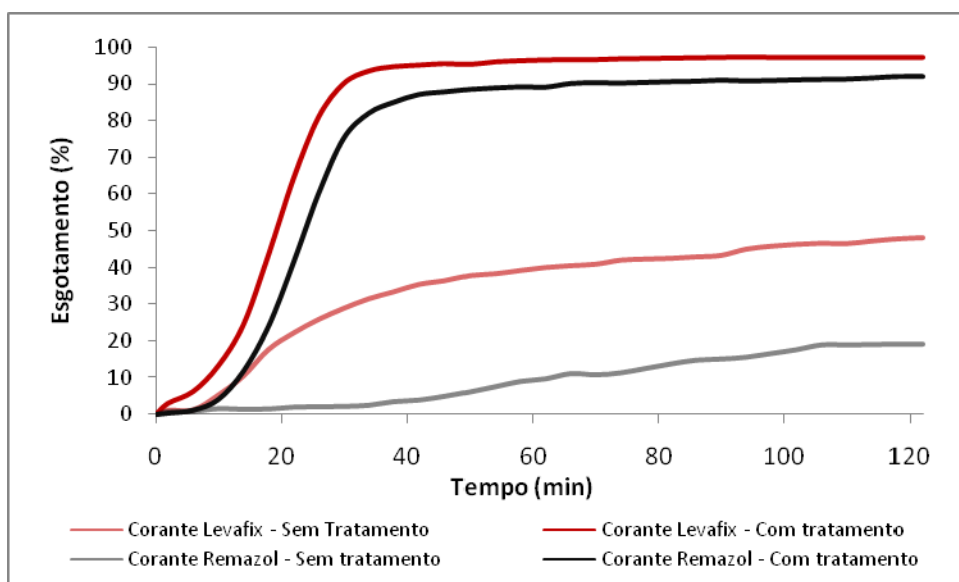


Gráfico 17 Esgotamento do corante reactivo para o algodão Levafix Red RB e Remazol Red BRA na poliamida 6.6 sem tratamento e após tratamento plasmático.

Para a amostra tingida com corante Levafix Red o esgotamento sobe de 48.1% (amostra sem tratamento) para 97.2% (amostra tratada).

Para o corante Remazol Red o esgotamento passa de 19% para 92% após o tratamento DBD.

4.5.2 Corante Reactivo para Lã

O gráfico 18 mostra os resultados de tingimento com corantes reactivos para lã no tecido de poliamida em estudo com e sem tratamento plasmático. Assim como ocorreu no corante reactivo para o algodão o tratamento plasmático influenciou positivamente a obtenção de um maior rendimento colorístico no processo de tingimento.

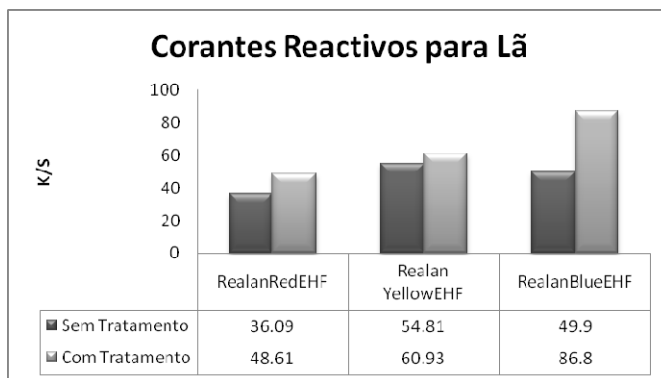








Gráfico 18 – Valores de K/S para corantes reactivos para lã sem tratamento e após o tratamento DBD.

Na tabela 13 pode-se observar as diferenças obtidas no tingimento com corantes reactivos para lã antes e após o tratamento plasmático. A maior força colorística obtida pelas amostras com tratamento pode ser verificada pela razão (K/S amostra tratada / K/S amostra não tratada).

Tabela 13 - Amostras tingidas com corantes reactivos para lã com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S Amostra com tratamento / K/S Amostra sem tratamento)

Realan Red EHF – com Trat.	Realan Red EHF – sem Trat.	Razão K/S
		1.3
Realan Yellow EHF – com Trat.	Realan Yellow EHF – sem Trat.	Razão K/S
		1.1
Realan Blue EHF – com trat.	Realan Blue EHF – sem trat.	Razão K/S
		1.7

O gráfico 19 mostra os resultados de esgotamento no tecido de poliamida quando se usa o corante Realan Blue EHF.

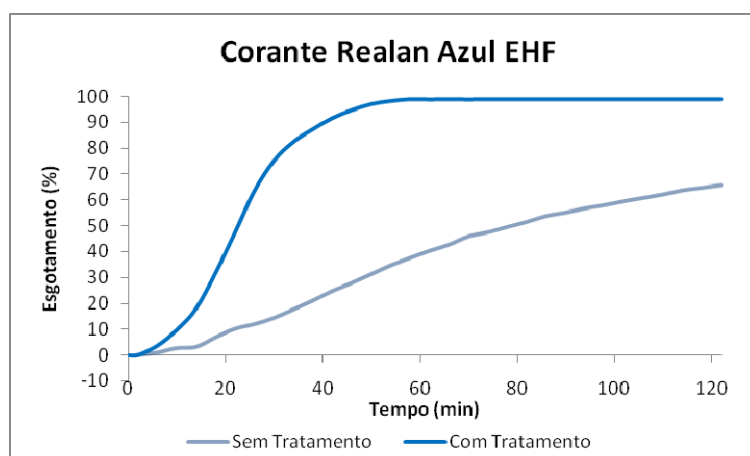


Gráfico 19 - Valores de esgotamento do corante reactivo para lã na poliamida 6.6 (amostra com e sem tratamento).

Para esta classe de corante é possível obter uma óptima curva de esgotamento (99%), quando o tratamento plasmático é aplicado. Pode-se verificar ainda que após 60 minutos de processo o banho encontra-se esgotado, o que não acontece mesmo depois de 120 minutos com a amostra sem tratamento.

4.5.3 Corantes Directos

Perante os excelentes resultados obtidos com os corantes reactivos optou-se por estudar também os corantes directos quando aplicados a poliamida, por se tratar de uma outra origem de corantes aniónicos. O gráfico 20 mostra os resultados obtidos neste estudo.

Assim como nos tingimentos com corantes reactivos esta classe de corante apresentou resultados muito aliciantes. Na tabela 14 pode-se verificar as amostras de poliamida tingidas com corantes directos. A maior força colorística obtida pelas amostras com tratamento pode ser verificada pela razão (K/S amostra tratada / K/S amostra não tratada).

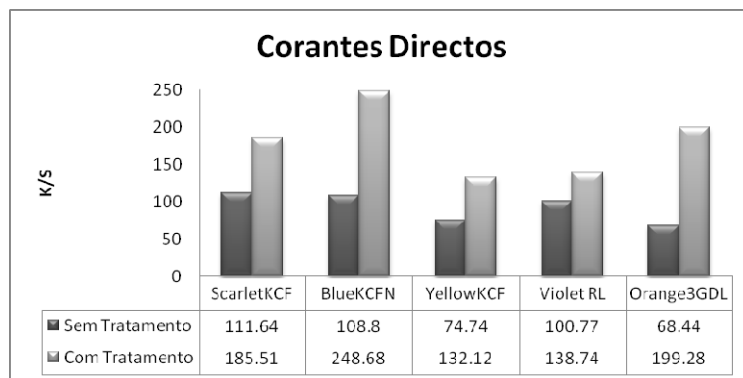


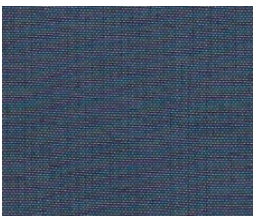


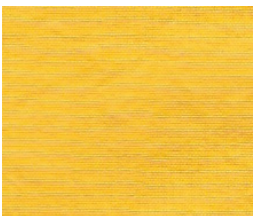
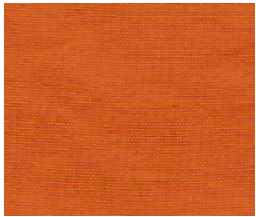
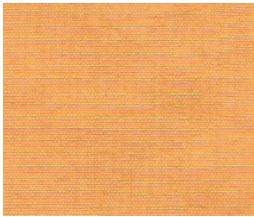

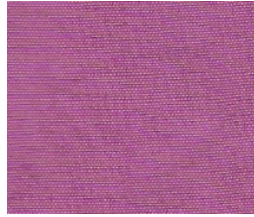


Gráfico 20 – Valores de K/S dos corantes directos sem tratamento e após tratamento DBD.

Tabela 14 - Amostras tingidas com corantes reactivos para lã com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S Amostra com tratamento / K/S Amostra sem tratamento)

<i>Sirius Scarlet KCF com Tratamento</i>	<i>Sirius Scarlet KCF sem Tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		1.7
<i>Sirius Blue KCFN com tratamento</i>	<i>Sirius Blue KCFN sem tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		2.3
<i>Sirius Yellow KCFN com tratamento</i>	<i>Sirius Yellow KCFN sem tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		1.8

<i>Sirius Orange 3GDL com Tratamento</i>	<i>Sirius Orange 3GDL sem Tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		2.9
<i>Sirius Violet RL com tratamento</i>	<i>Sirius Violet RL sem tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		1.4

O gráfico 21 mostra as diferenças obtidas no processo de esgotamento do banho de tingimento para três corantes directos Sirius (Orange 3GDL, Violet RL e Blue KCFN). Para esta classe de corante também é possível obter uma óptima curva de esgotamento com um quase completo esgotamento dos corantes, (97.9%, 98.8% e 99.2% respectivamente), quando o tratamento plasmático é aplicado.

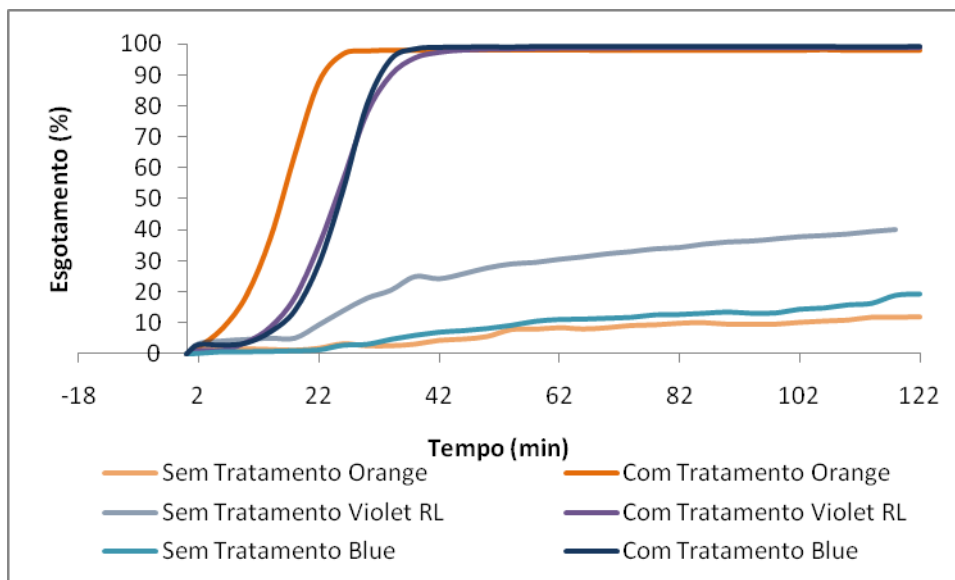


Gráfico 21 - Esgotamento dos corantes directos na poliamida 6.6 (amostras com e sem tratamentos).

4.5.4 Corantes Ácidos

O gráfico 22 mostra os resultados de tingimento com corantes ácidos no tecido de poliamida 6.6 com e sem tratamento plasmático. A modificação superficial da fibra de poliamida depois do tratamento permite obter cores mais intensas sem uso de quaisquer produtos auxiliares durante o tingimento com excepção do ácido acético.

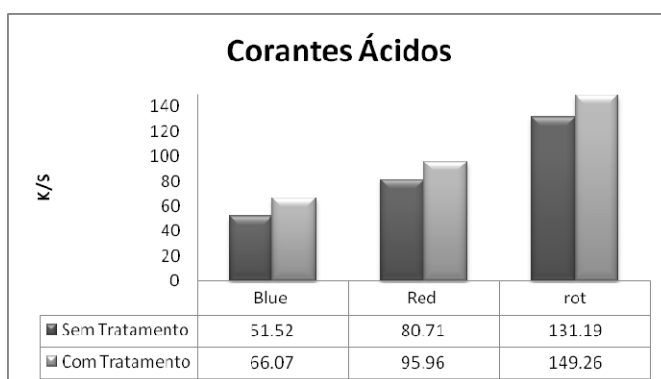


Gráfico 22 - Valores de K/S dos corantes ácidos antes e após tratamento DBD.

Na tabela 15 pode-se observar que no tingimento com corantes ácidos os valores de K/S nas amostras com tratamento plasmático, embora maiores, apresenta uma diferença menos acentuada com relação ao tecido sem tratamento, se comparado com as outras classes de corantes estudadas. A razão de K/S (K/S amostra tratada / K/S amostra não tratada) indica que a maior força colorística obtida pelas amostras com tratamento.

Tabela 15 - Amostras tingidas com corantes ácidos com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S Amostra com tratamento / K/S Amostra sem tratamento)

<i>Telon Blue M-GWL – Com Trat.</i>	<i>Telon Blue M-GWL – Sem Trat.</i>	<i>Razão K/S</i>
		1.3
<i>Telon Red A2FR– Com Trat.</i>	<i>Telon Red A2FR – Sem Trat.</i>	<i>Razão K/S</i>
		1.2

<i>Telon Rot M-6BW– Com Trat.</i>	<i>Telon Rot M-6BW – Sem Trat.</i>	<i>Razão K/S</i>
		1.1

Este resultado era esperado uma vez que a classe de corante ácido é normalmente utilizada para tingir a poliamida.

O gráfico 23 mostra os resultados de esgotamento no tecido de poliamida quando aplicado o corante Telon Blue M-GLW.

Através deste gráfico pode-se observar que o corante esgota rapidamente no tecido de poliamida tratado com plasma e após 24 minutos, 94% do banho já está esgotado. Apesar de ser um resultado bem interessante, este formato acarretará grandes riscos de manchamento no tecido. Abre-se então a possibilidade de se estudarem métodos para optimização do processo de tingimento, seja pelo uso de um gradiente de subida de temperatura menor ou mesmo um tingimento com temperatura inferior.

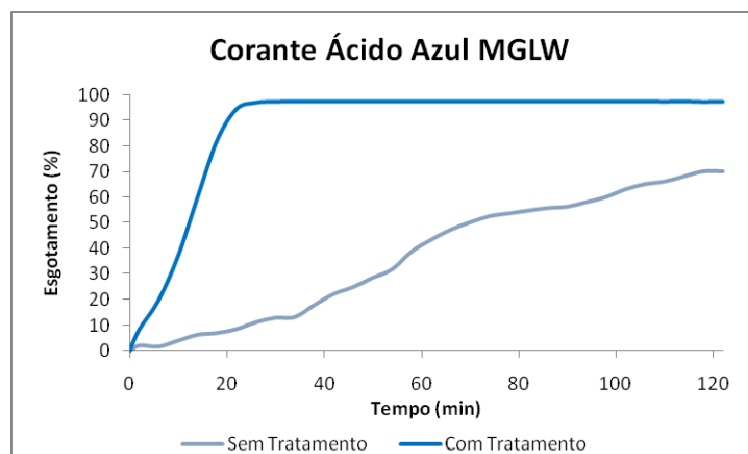


Gráfico 23 - Esgotamento do corante ácido na poliamida 6.6 (amostra com e sem tratamento).

4.5.5 Corantes Básicos

Até ao momento mostrou-se que o tratamento plasmático propiciou resultados positivos no tingimento da fibra de poliamida 6.6 quando corantes aniônicos são aplicados. Com o objectivo de

verificar na prática o tipo de carga obtida na amostra após o tratamento plasmático, estudou-se um outro tingimento com a classe de corante catiónica. Os resultados obtidos são mostrados no gráfico 24.

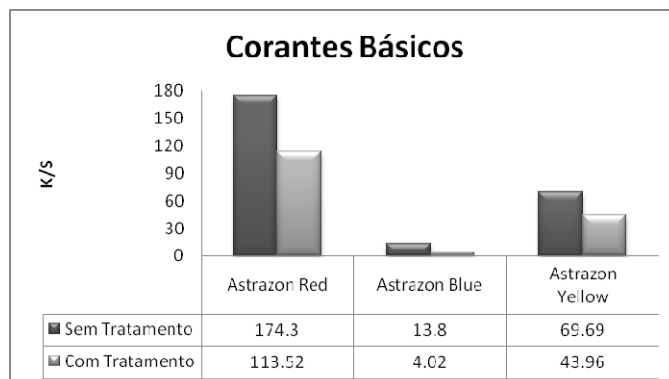


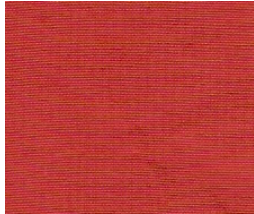





Gráfico 24 - Valores de K/S dos corantes básicos antes e após tratamento DBD.

Ao contrário dos resultados obtidos com os corantes aniónicos onde os tecidos tratados obtiveram maior esgotamento e consequentemente maior força colorística, os corantes catiónicos estudados mostraram que o tratamento plasmático não traz benefícios para o tingimento da poliamida quando se usa esta classe. A tabela 16 mostra a razão de K/S entre o tecido tratado e o tecido não tratado, bem como as amostras tingidas. Vale a pena ressaltar que a solidez à lavagem das amostras tingidas com corantes básicos foram muito baixas, uma simples lavagem realizada após o tingimento à temperatura ambiente foi suficiente para que o corante se desmontasse da fibra em grande quantidade. Portanto esta classe de corante não é indicada para o tingimento da poliamida mesmo com o tratamento plasmático. Entretanto, este estudo serviu para indicar o aumento das cargas positivas na superfície do tecido de poliamida após o tratamento, o que impossibilitou que o corante com carácter catiónico esgotasse do banho para o tecido. A tabela 16 mostra a razão de K/S das amostras com e sem tratamento plasmático.

Tabela 16 - Amostras tingidas com corantes básicos com e sem tratamento plasmático e razão de K/S (K/S amostra com tratamento / K/S amostra sem tratamento)

<i>Astrazon Blue – com tratamento</i>	<i>Astrazon Blue – sem tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		0.6
<i>Astrazon Red – com tratamento</i>	<i>Astrazon Red – sem tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		0.7
<i>Astrazon Yellow – com tratamento</i>	<i>Astrazon Yellow – sem tratamento</i>	<i>Razão K/S</i>
		0.3

4.6 Estudo dos Parâmetros: Temperatura, pH e Concentração no Tingimento

A seguir serão apresentados os resultados obtidos no tingimento do tecido da poliamida, com e sem tratamento DBD, utilizando diferentes parâmetros: pH \pm (3,0 – 4,0 – 5,0 – 6,0 – 7,0 – 8,0 – 10,0), temperatura (50°C; 60°C; 70°C; 80°C; 90°C e 100°C), concentração de corante sobre o peso do material (0.1 %; 0.5 %; 1.0% ; 2.0 % e 5.0 %).

4.6.1 Estudo da força colorística com diferentes temperaturas

Os gráficos 25, 26, 27, 28 e 29 mostram a influência da temperatura no tingimento da poliamida com cinco diferentes corantes, nomeadamente: Reactivo Levafix Brilliant Red E-BA, Remazol Red RB, Directo Sirius Orange 3GDL, Ácido Telon Blue M-GLW e Reactivo Realan Blue EHF. Em todos os gráficos são feitas comparações entre as amostras com e sem tratamento plasmático.

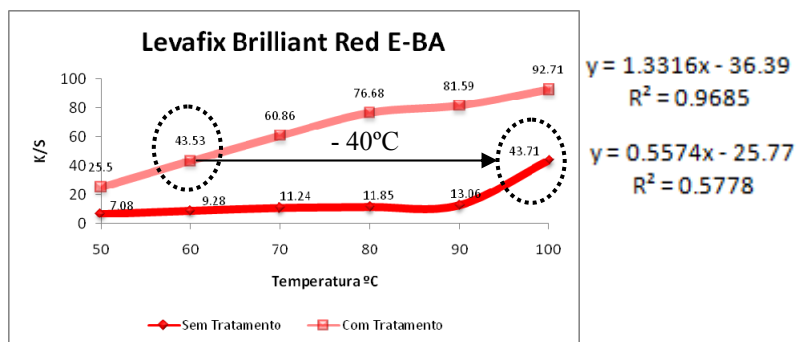


Gráfico 25 – Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Reactivo.

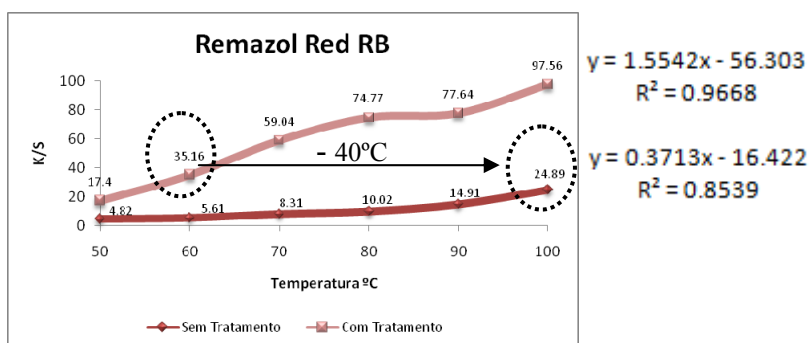


Gráfico 26 – Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Reactivo.

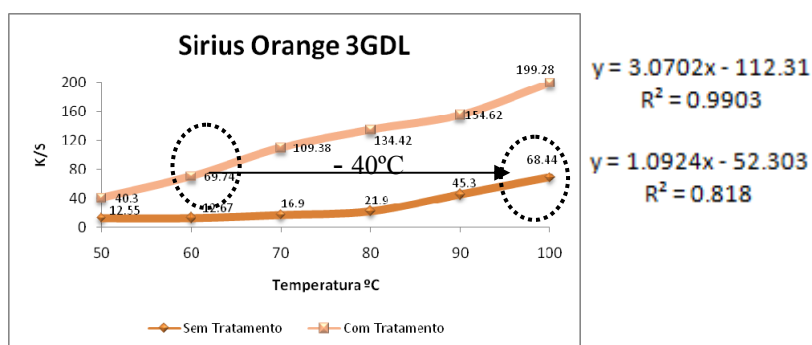


Gráfico 27 - Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Directo.

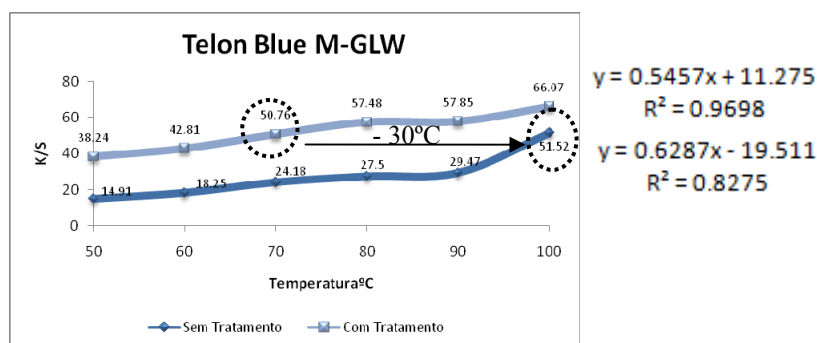


Gráfico 28 - Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Ácido.

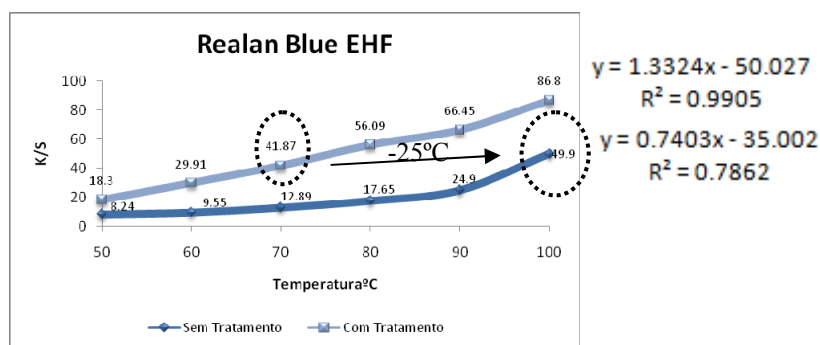


Gráfico 29 – Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Reactivo p/lã.




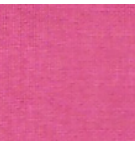


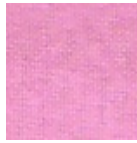




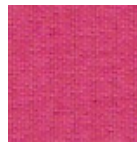

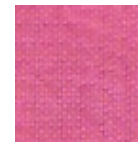
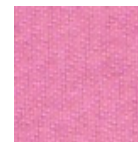
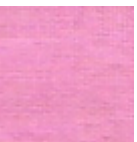
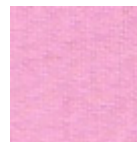
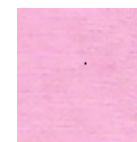
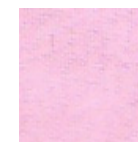
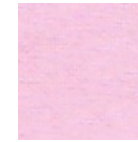
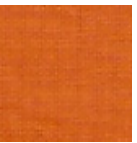
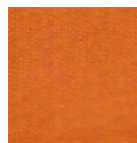
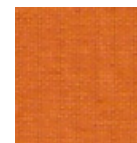
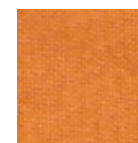
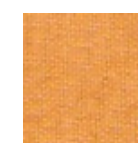

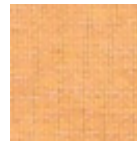

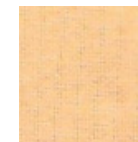
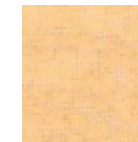
Pelos resultados obtidos e em concordância com o que escreveu Perkins, à medida que se aumenta a temperatura de tingimento aumenta-se os valores de K/S nas amostras de poliamida em estudo. Contudo, é evidente que o mecanismo de absorção do corante é bastante influenciado pelo tratamento plasmático. De facto, um comportamento linear de K/S com a temperatura está muito mais presente quando a fibra é tratada com plasma (conforme equações dos gráficos), demonstrando que a transição estrutural não é a principal força responsável pela penetração do corante na poliamida. Entretanto, é bastante claro que a fibra sem tratamento é altamente dependente da temperatura para se conseguir maiores valores de força colorística K/S. Observa-se que a mudança estrutural pode acontecer na temperatura em torno de 90°C, temperatura que ocorre um aumento considerável no valor de K/S, conforme gráficos 25 a 29.

Em todos os tingimentos realizados foram obtidos resultados notavelmente melhores quando o tratamento plasmático foi aplicado. A redução em nível energético pode ser considerável no processo de tingimento (25% a 40%), uma vez que se consegue chegar ao mesmo valor de K/S a temperaturas muito mais baixas.

Vale ressaltar ainda que em relação à cinética de tingimento dois aspectos são desejáveis para a indústria de acabamento têxtil: o primeiro será alcançar a maior velocidade possível para o tingimento, sem diminuição da qualidade do produto final. O segundo aspecto é atingir ou pelo menos aproximar-se do estado de equilíbrio, pois desta forma, evita-se desperdício de corante e consequentemente diminui-se a carga de efluentes a ser tratada. Diante destes resultados surgiu a possibilidade de optimização do processo de tingimento a partir do tratamento plasmático de dupla barreira dielétrica.

Na tabela 17 pode-se verificar nas amostras tingidas as diferenças significativas obtidas no tingimento a diferentes temperaturas.

Tabela 17 - Amostras tingidas com corantes aniónicos com diferentes temperaturas e variação da razão de K/S (K/S Amostra com tratamento / K/S Amostra sem tratamento)

<i>Levafix Red F3B</i>	<i>90°C</i>	<i>80°C</i>	<i>70°C</i>	<i>60°C</i>	<i>50°C</i>
<i>Razão K/S</i>	<i>6.2</i>	<i>6.5</i>	<i>5.4</i>	<i>4.7</i>	<i>3.6</i>
<i>Com Tratamento</i>					
<i>Sem Tratamento</i>					
<i>Remazol Red RB</i>	<i>90°C</i>	<i>80°C</i>	<i>70°C</i>	<i>60°C</i>	<i>50°C</i>
<i>Razão K/S</i>	<i>5.2</i>	<i>7.5</i>	<i>7.1</i>	<i>6.3</i>	<i>3.6</i>
<i>Com Tratamento</i>					
<i>Sem Tratamento</i>					
<i>Sirius Orange</i>	<i>90°C</i>	<i>80°C</i>	<i>70°C</i>	<i>60°C</i>	<i>50°C</i>
<i>Razão K/S</i>	<i>3.4</i>	<i>6.1</i>	<i>6.5</i>	<i>5.5</i>	<i>3.2</i>
<i>Com Tratamento</i>					
<i>Sem tratamento</i>					

<i>Telon Blue</i>	<i>90°C</i>	<i>80°C</i>	<i>70°C</i>	<i>60°C</i>	<i>50°C</i>
<i>Razão K/S</i>	<i>1.3</i>	<i>2.1</i>	<i>2.1</i>	<i>2.3</i>	<i>2.6</i>
<i>Com Tratamento</i>					
<i>Sem tratamento</i>					
<i>Realan Blue</i>	<i>90°C</i>	<i>80°C</i>	<i>70°C</i>	<i>60°C</i>	<i>50°C</i>
<i>Razão K/S</i>	<i>2.7</i>	<i>3.2</i>	<i>3.2</i>	<i>3.1</i>	<i>2.2</i>
<i>Com Tratamento</i>					
<i>Sem Tratamento</i>					

4.6.2 Estudo da força colorística (K/S) com diferentes concentrações

Os gráficos 30, 31, 32, 33 e 34 mostram o tingimento realizado com diferentes concentrações para cinco corantes aniónicos, nomeadamente: Reactivo Levafix Brilliant Red E-BA, Remazol Red RB, Directo Sirius Orange 3GDL, Ácido Telon Blue M-GLW e Reactivo Realan Blue EHF. Em todos os gráficos são feitas comparações entre as amostras com e sem tratamento plasmático.

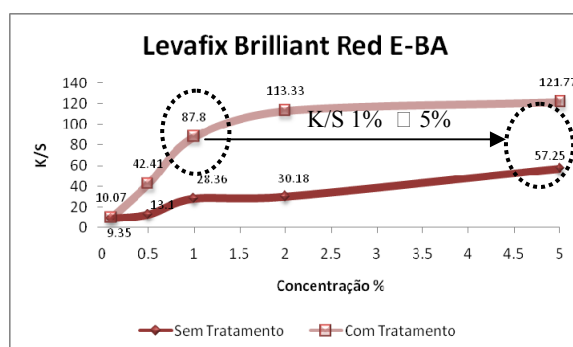


Gráfico 30 - Comparação de K/S com diferentes concentrações do corante Reactivo Levafix.

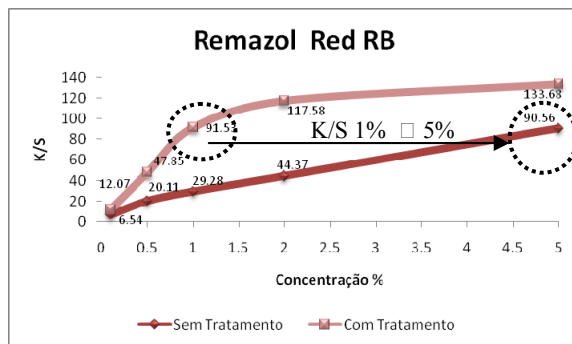


Gráfico 31 - Comparação de K/S com diferentes concentrações do corante Reactivo Remazol.

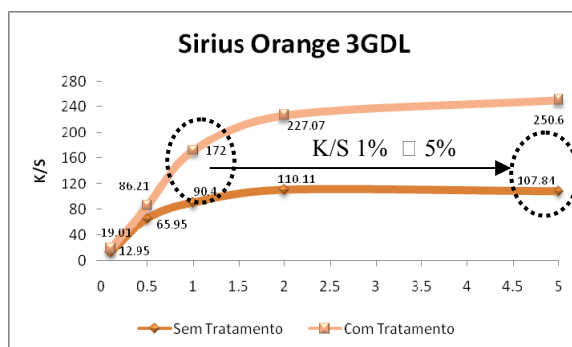


Gráfico 32 - Comparação de K/S com diferentes concentrações do corante Directo.

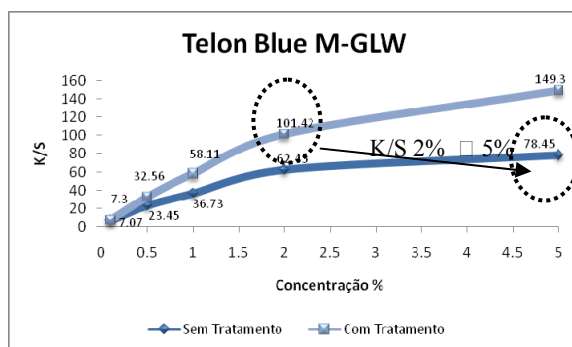


Gráfico 33 - Comparação de K/S com diferentes concentrações do corante Ácido.

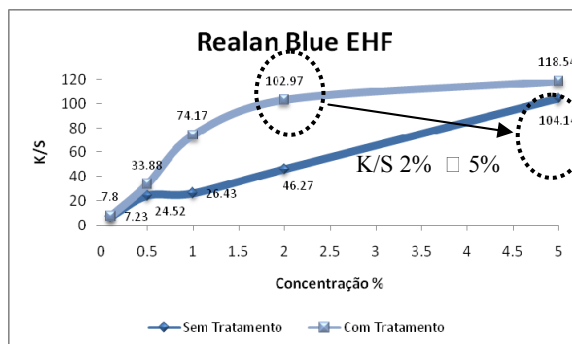


Gráfico 34 - Comparação de K/S com diferentes temperaturas de tingimento – Reactivo p/ lã.

Pelos resultados pode-se observar que todos os corantes exibem um crescimento considerável de K/S com o aumento da concentração, isto porque com o aumento das moléculas de corante em solução estas tendem a agregar-se e aumenta-se o potencial químico na superfície do tecido. Todos os gráficos mostram que quando a concentração do corante aumenta, a absorção também aumenta para ambos os tecidos (tratado e não tratado), com valores muito mais elevados em todos os pontos quando o tratamento plasmático é aplicado. Desta forma, cores mais escuras no tecido de poliamida 6.6 podem ser obtidas quando o tratamento plasmático é aplicado, factor imprescindível pois segundo Perkins, 1996, dificilmente se conseguem obter cores escuras na poliamida, pois esta possui poucos grupos terminais, e rapidamente estes se encontram saturados. Em todos os gráficos pode-se verificar que o tecido de poliamida esgota totalmente o banho de tingimento com a concentração de corante de 0.1%, tanto para o tecido tratado quanto para o tecido sem tratamento. Isto ocorre pois a quantidade de grupos aminos no tecido é suficiente para esgotar todo o corante do banho nesta concentração. Entretanto, a partir da concentração de 0.5% as diferenças de K/S entre os tecidos começam a aparecer, tornando-se bem evidentes nas concentrações de 1% e 2%. Neste caso só o tecido com tratamento possui ainda grupos suficientes para esgotar totalmente o banho, o que não acontece com o tecido sem tratamento, o qual se encontra totalmente saturado não possuindo sítios para que o corante seja absorvido. A diferença em força colorística entre 2% e 5% já não se torna tão evidente quando comparados os tecidos nas mesmas condições, pois mesmo aumentando-se em 2,5 vezes a concentração do corante o aumento de K/S é pequeno, o que mostra a saturação da fibra.

Estes resultados são bastante motivadores pois é possível com o tratamento plasmático conseguir cores com tonalidades mais intensas utilizando-se menor quantidade de corantes.

4.6.3 Estudo da força colorística (K/S) com diferentes valores de pH

O pH do banho de tingimento é um factor de suma importância no processo de tingimento de fibras que possuem grupos polares em sua estrutura molecular como é o caso da poliamida 6.6 (Bae, et al., 2006). Como pode ser verificado nos gráficos 35 a 39, o pH pode ser um parâmetro que se mal aplicado ocasionará perdas significativas no rendimento colorístico.

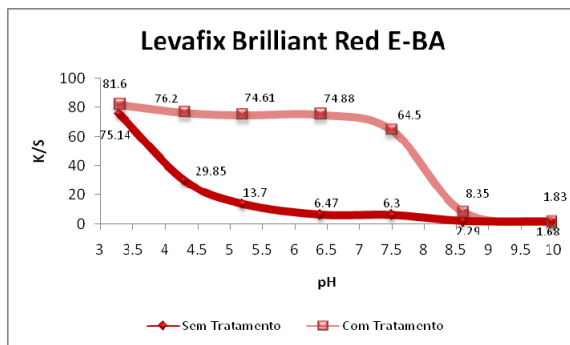


Gráfico 35 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Levafix Red E-BA.

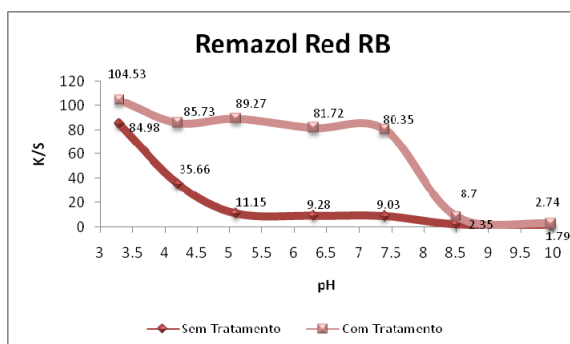


Gráfico 36 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Remazol Red RB.

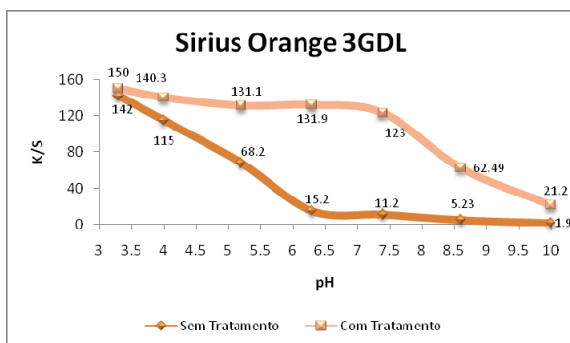


Gráfico 37 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Sirius Orange 3GDL.

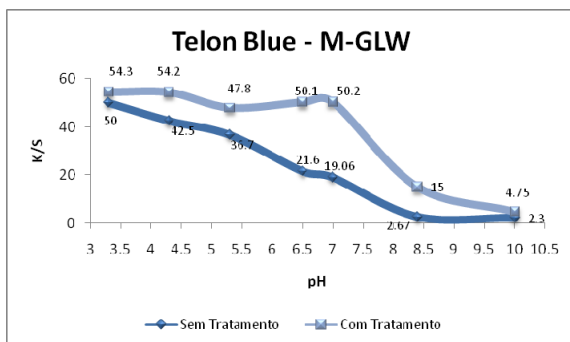


Gráfico 38 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Telon Blue M-GLW.

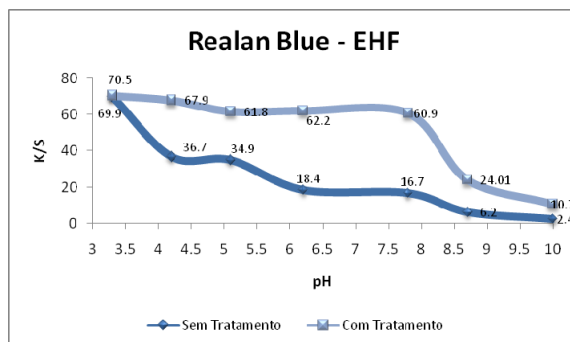


Gráfico 39 - Comparação de K/S com diferentes valores de pH – Remazol Red RB.

Em condições ácidas a fibra de poliamida fica carregada positivamente (NH_3^+) e atrai fortemente grupos negativos dos corantes aniônicos. Como pode ser observado a $\text{pH}=3$ todo o banho de corante é esgotado em ambas as amostras. Entretanto neste pH fortemente ácido pode ocorrer a degradação da fibra de poliamida. À medida que se aumenta o pH no banho os valores de K/S sofrem uma grande diminuição nas amostras sem tratamento o que não ocorre com as tratadas com descarga plasmática. Pode-se observar uma espécie de “efeito tampão” em todos os corantes estudados, propiciando uma característica muito importante em caso de variações deste parâmetro (pH) durante o processo de tingimento. Entretanto em meio básico mesmo o tecido com tratamento plasmático sofre uma grande diminuição na força colorística como verificado a $\text{pH}= 8.5$. Já com o $\text{pH} =10$ praticamente não ocorre esgotamento do banho de tingimento.

4.7 Estudo Preliminar da Uniformidade

Para se averiguar a uniformidade do tecido de poliamida, foram feitas três partidas de tingimentos com 5 amostras cada para os corantes Levafix Brilliant Red EBA e Sirius Orange 3GDL. A avaliação destes resultados torna possível a expressão de uniformidade em termos quantitativos.

As médias dos valores de diferença de cor ΔE^*_{uni} das amostras correspondentes são fornecidas na tabela 18.

Tabela 18 – Resultados da uniformidade de três partidas DE*uni para duas classes de corantes

Corante	Amostras	Partida 1	Partida 2	Partida 3
Reactivo Levafix Red EBA	1	0.33	0.26	0.30
	2	0.43	0.33	0.22
	3	0.43	0.22	0.3
	4	0.48	0.29	0.28
	5	0.45	0.36	0.32
	Média	0.42	0.29	0.28
	Desvio Padrão	0.06	0.06	0.04
Directo Sirius Orange 3GDL	1	0.54	0.30	0.34
	2	0.33	0.48	0.54
	3	0.57	0.50	0.56
	4	0.49	0.41	0.46
	5	0.51	0.55	0.60
	Média	0.49	0.45	0.50
	Desvio Padrão	0.09	0.10	0.10

De acordo com os resultados obtidos verifica-se que nos tingimentos realizados uma boa uniformidade foi atingida (valores médios de Delta E entre 0.30 e 0.50). Estes resultados garantem a confiabilidade no processo em escala laboral. Os resultados individuais se encontram em anexo 1.

4.8 Estudo Preliminar da Repetitividade

Para averiguação da repetitividade das amostras, foram utilizados os mesmos tecidos usados para a uniformidade.

A avaliação destes resultados torna possível a expressão de repetitividade em termos quantitativos. Os valores de diferença de cor ΔE^*_{rpt} correspondentes são fornecidos na tabela 19.

Tabela 19 – Resultados da repetitividade de três partidas ΔE^*_{rpt} para duas classes de corantes

Corante	Comparações	Partida 1	Partida 2	Partida 3
Reactivo Red Levafix EBA	Média x Amostra 1	0.29	0.32	0.18
	Média x Amostra 2	0.39	0.06	0.15
	Média x Amostra 3	0.78	0.10	0.61
	Média x Amostra 4	0.14	0.48	0.83
	Média x Amostra 5	0.21	0.12	0.21
	Média Delta E	0.36	0.21	0.39
Directo Sirius Orange 3GDL	Média x Amostra 1	0.33	1.01	0.25
	Média x Amostra 2	0.38	0.57	0.25
	Média x Amostra 3	0.50	0.08	1.07
	Média x Amostra 4	0.75	0.63	0.15
	Média x Amostra 5	0.69	0.70	0.63
	Média Delta E	0.53	0.62	0.56

Os resultados revelam que foram obtidos melhores valores de repetitividade para as amostras tingidas com corante Reactivo Levafix EBA, cujos valores médios não ultrapassaram 0,4 (delta E). As partidas realizadas com corantes directos tiveram valores médios entre 0,5 e 0,62 (delta E). Em anexo 2 são mostradas tabelas mais detalhadas, com os valores das coordenadas colorimétricas de cada partida.

4.9 Estudo do decaimento do tratamento plasmático

No gráfico 40 observam-se os resultados das coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* , C e h° de amostras de poliamida 6.6 tratadas com plasma e tingidas no mesmo dia e após 1, 2, 6 e 30 dias respectivamente.

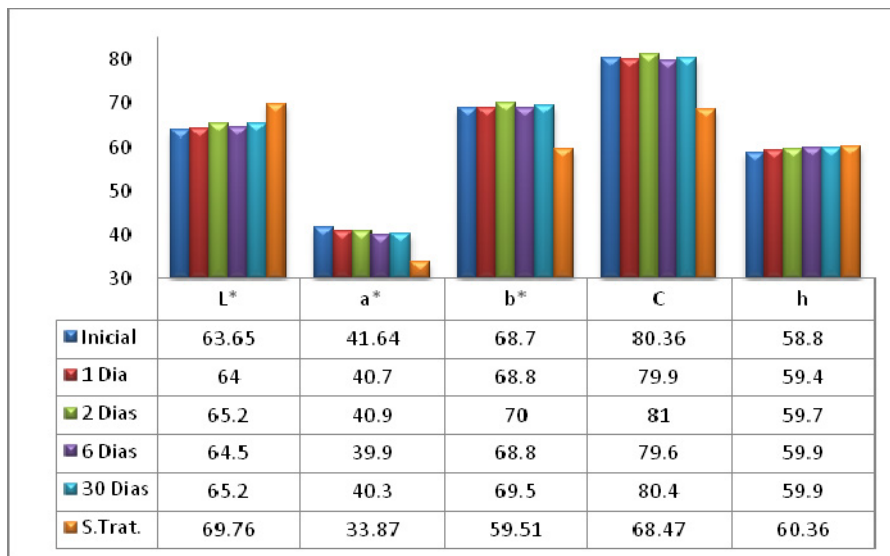


Gráfico 40 – Variação das coordenadas colorimétricas das amostras, com o tempo após tratamento

Pelos resultados verifica-se que as variações obtidas nas coordenadas colorimétricas após o tingimento em diferentes dias apesar de pequenas são significativas. Vale ressaltar que os valores das coordenadas (L^* , a^* , b^* , C, h) permanecem com valores próximos ao da amostra tingida no mesmo dia do tratamento e com valores bem distintos da amostra sem tratamento. O que mostra que nestas condições o tratamento plasmático se conserva quase totalmente ao longo do tempo.

O gráfico 41 mostra os valores de K/S para cada uma das amostras estudadas. A força colorística das amostras vem sofrendo um decaimento ao longo do tempo, a diferença entre a amostra tingida no dia do tratamento e após trinta dias de tratamento é em torno de 10%. Entretanto vale ressaltar que mesmo ao fim de trinta dias a amostra com tratamento mantém uma elevada diferença de K/S em relação à amostra sem tratamento o que indica ainda a existência das modificações físico químicas no tecido de poliamida 6.6.

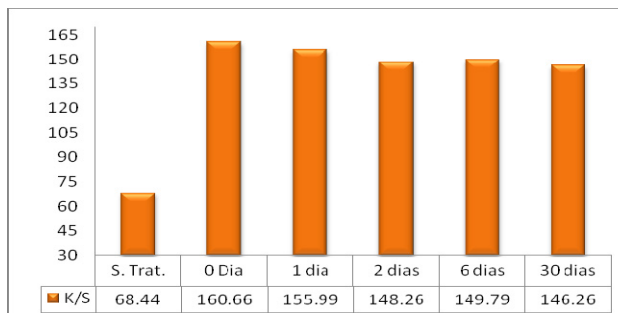


Gráfico 41 – Valores de K/S das amostras sem tratamento e com tratamento com o tempo decorrido após a descarga.

4.10 Solidez à lavagem e solidez à fricção

A fim de verificar se o corante se encontrava realmente fixado à fibra de poliamida, foram realizados os testes de solidez à fricção e à lavagem. O teste de solidez à fricção (seco e húmido) mostrou excelentes resultados de nível 5 na escala de cinzentos, sem qualquer espécie de manchamento no tecido testemunho tanto nas amostras com tratamento como nas amostras sem tratamento. Isto demonstra que o tratamento plasmático não prejudicou a solidez à fricção do corante no tecido, o que é muito importante, considerando que houve uma melhoria significativa nos valores da intensidade da cor com mais corante presente na fibra.

Na solidez à lavagem a tabela 20 mostra os excelentes resultados obtidos com os corantes ácidos, reactivos para o algodão e para lã e directos realizados à 40°C.

Tabela 20 – Resultados de solidez a lavagem norma ISO 105 C06 – N° A1S - Solidez do tingimento as lavagens domésticas e Industriais

Corante	Amostra	AC	CO	PA	PES	PAC	WO	Alteração da cor
Procion Yellow	CT	4/5	4	5	5	5	4/5	4/5
	ST	5	4/5	5	5	5	5	4/5
Remazol Blue Navy	CT	5	5	5	5	5	5	5
	ST	5	5	5	5	5	5	4/5
Levafix Red EBA	CT	4/5	4/5	4/5	5	5	5	4
	ST	4/5	4	4/5	5	5	5	4/5
Sirius Orange 3GDL	CT	5	4/5	5	5	5	5	4/5
	ST	5	4	5	5	5	5	3/4
Sirius Blue KCFN	CT	5	4/5	5	5	5	5	5
	ST	5	4/5	5	5	5	5	4/5
Sirius Violet RL	CT	5	5	5	5	5	5	4/5
	ST	5	5	5	5	5	5	4/5
Lanasol Azul 3G	CT	5	4/5	5	5	5	5	4
	ST	5	5	5	5	5	5	4

Devido aos óptimos resultados inicialmente obtidos utilizando-se da norma ISO 105 C06 – N° A1S (40°C), foi realizado novo teste desta vez com a norma ISO 105 C06 – N° C1S (60°C). Os resultados se encontram na tabela 21.

Tabela 21 – Resultados de solidez a lavagem norma ISO 105 C06 – N° C1S - Solidez do tingimento as lavagens domésticas e Industriais

Corante	Amostra	AC	CO	PA	PES	PAC	WO	Alteração da cor
Procion Yellow	CT	5	4/5	5	5	5	5	4/5
	ST	5	4/5	5	5	5	5	4/5
Remazol Blue Navy	CT	5	4/5	5	5	5	4/5	4
	ST	5	4/5	5	5	5	4	4
Levafix Red EBA	CT	4/5	3/4	5	5	5	5	4
	ST	4	3/4	5	5	5	5	4
Sirius Orange 3GDL	CT	4/5	2	5	5	5	5	3
	ST	4/5	2	5	5	5	4/5	3/4
Sirius Blue KCFN	CT	4/5	4/5	3/4	4/5	5	4/5	4/5
	ST	4/5	4/5	2/3	4/5	5	5	4/5
Sirius Violet RL	CT	4/5	4/5	5	5	5	5	4/5
	ST	4	4/5	5	5	5	5	4
Lanasol Azul 3G	CT	5	4/5	5	5	5	5	4

A tabela 21 mostra resultados muito promissores, principalmente para os corantes reactivos onde os valores de alteração de cor estiveram sempre entre 4 e 4/5. Esta classe de corante apresentou também excelentes resultados nos testes de manchamento no tecido multifibra.

Para os corantes directos obteve-se também óptimos resultados, principalmente para os corantes Sirius Blue e Sirius Violet, entretanto para Sirius Orange 3GDL a alteração de cor ficou em 3 para a amostra sem tratamento e 3/4 para a amostra tratada, vale ressaltar que o manchamento do tecido de algodão do multifibras foi bastante alto, indicando o valor 2 para as amostras em estudo para este corante. O teste de solidez à lavagem mostrou resultados aliciantes mesmo sendo

realizado à temperatura de 60°C, temperatura essa já muito próxima da temperatura de transição vítrea da poliamida 6.6 e que normalmente não é utilizada para esta fibra.

4.11 Solidez à luz – Degradação da cor (QUV)

Como se observa na tabela 22, à medida que se aumenta o tempo de irradiação do substrato durante o teste de solidez à luz, a diferença de cor com relação à amostra padrão também sofre um aumento, tanto para o tecido com tratamento como para o sem tratamento. A degradação analisada varia consideravelmente entre os corantes em estudo, sendo que o maior valor de diferença de cor após 48h foi obtido para o corante Remazol Red. Os corantes Sirius Violet RL, Realan Blue e Ácido Blue foram os que tiveram os melhores resultados, mesmo após 48h de irradiação contínua, obtendo-se uma pequena variação de cor com relação à amostra padrão. Os valores das coordenadas colorimétricas para cada uma das amostras em estudo encontram-se em anexo 3.

Tabela 22 – Resultados da degradação da cor (Delta E) ao longo do tempo de irradiação.

Corante	Amostra	2h	4h	8h	12h	24h	48h
Levafix Red E-BA	CT	0.9	1.5	1.9	2.8	4.3	5.9
	ST	0.5	0.8	1.5	2.2	3.8	5.3
Remazol Red RB	CT	3.5	4.6	9.0	11.6	13.4	19.8
	ST	3.0	3.4	6.4	8.1	13.2	16.3
Sirius Orange 3GDL	CT	2.3	2.8	4.3	5.4	5.9	6.4
	ST	1.1	1.7	3.5	4.3	5.5	6.2
Sirius Blue	CT	1.0	1.2	2.4	3.5	5.4	6.4
	ST	0.4	1.4	2.7	3.9	5.8	6.9
Sirius Violet	CT	1.1	0.9	0.3	0.4	1.1	1.5
	ST	1.0	0.4	1.2	0.7	1.2	1.5
Realan Blue	CT	1.1	1.3	1.6	2.0	2.4	2.7
	ST	0.7	0.5	1.0	1.5	1.9	2.3
Ácido Blue MGWL	CT	0.5	0.7	0.9	0.7	0.9	1.0
	ST	0.8	0.6	0.7	0.9	1.0	1.2

Os Gráficos 42 a) e b) mostram a degradação da cor ao longo do tempo para as amostras com e sem tratamento plasmático. Pelas curvas obtidas não se observa uma diferença significativa na degradação da cor dos tecidos com e sem tratamento, pois o formato dos gráficos é praticamente idêntico. A maior força colorística obtida quando o tratamento plasmático é aplicado não traz

nenhum prejuízo ao substrato com relação à propriedade de solidez à luz, conforme se pode verificar pela semelhança dos gráficos 42 a), amostra com tratamento e 42 b), amostra sem tratamento.

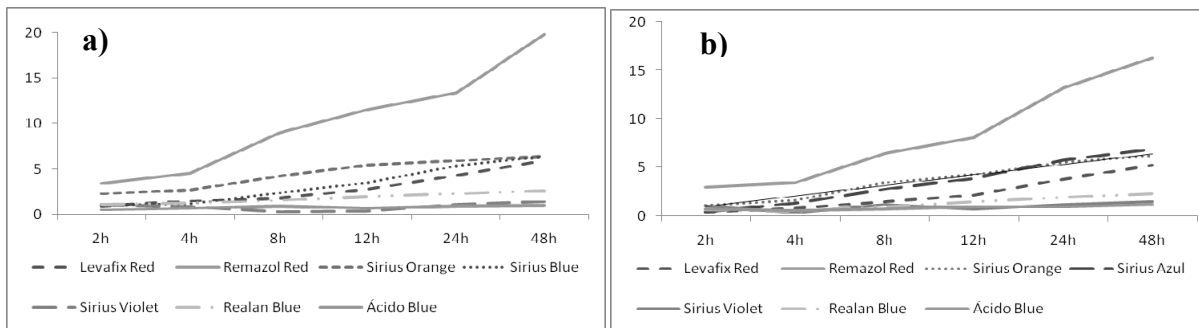


Gráfico 42 – Degradação da cor ao longo do tempo (ΔE) amostra com a) e b) sem tratamento plasmático.

4.12 Microscopia de Fluorescência

As figuras 23 e 24 mostram os resultados obtidos na análise de microscopia de fluorescência para os corantes reactivos para algodão (Levafix Red - EBA) e para o corante directo (Sirius Orange 3GDL) respectivamente.

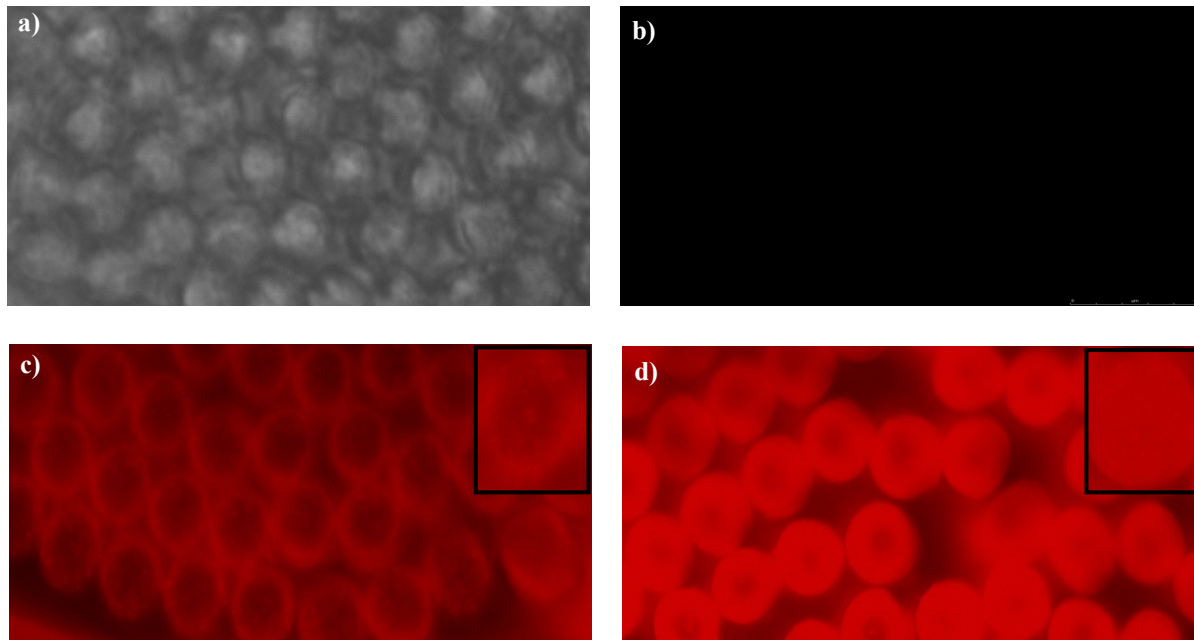


Figura 23 - Resultados de Microscopia de Fluorescência – Corante Levafix Red EBA a) poliamida controlo em campos claro b) poliamida controlo campo de fluorescência c) poliamida sem tratamento tingida e d) poliamida com tratamento tingida.

Pode-se verificar pelos resultados apresentados que o corante reactivo para o algodão (Levafix Red E-BA) se encontra distribuído apenas na periferia na amostra sem tratamento (em formato de anel), entretanto na amostra tratada o corante se distribui uniformemente pelo interior da fibra.

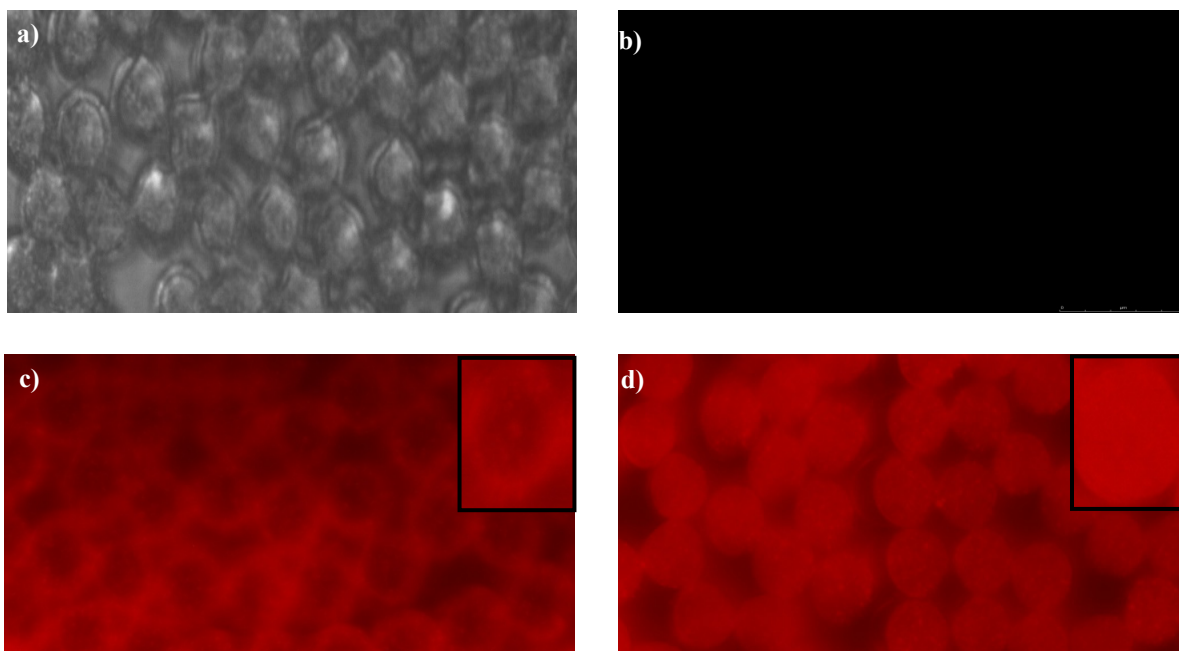


Figura 24 - Resultados de Microscopia de Fluorescência – Corante Sirius Directo Orange 3GDL a) poliamida controlo em campos claro b) poliamida controlo campo de fluorescência c) poliamida sem tratamento tingida e d) poliamida com tratamento tingida.

O tingimento realizado com o corante directo apresentou resultados similares aos obtidos com o corante reactivo. Na fibra com tratamento o corante se encontra uniformemente distribuído pelo interior da fibra, o que não ocorre no tingimento da fibra de poliamida sem tratamento.

Estes resultados são bastante promissores uma vez que a modificação plasmática faz com que o corante não fique apenas à superfície do tecido e sim penetre por todo o interior da fibra, o que já era esperado devido aos bons resultados de solidez obtidos.

4.13 Optimização do Processo

A optimização do processo de tingimento para a poliamida 6.6 foi conduzida de acordo com o procedimento esquematizado no gráfico 43. Utilizaram-se as premissas directamente resultantes dos estudos desenvolvidos, nomeadamente em relação à possibilidade de reduzir tempos e temperaturas de tingimento. Foram utilizados para este estudo quatro corantes, nomeadamente,

Reactivo Levafix Brilliant Red E-BA, Remazol Red RB, Directo Sirius Orange 3GDL e Ácido Telon Blue M-GLW. A concentração utilizada foi de 1% sobre o peso do material, e o pH utilizado foi de 4.5- 5.0.

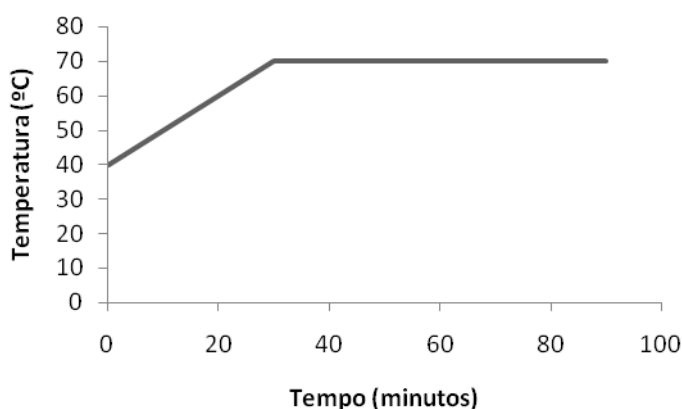


Gráfico 43 – Gráfico do processo para a optimização do tingimento da poliamida 6.6.

Os valores máximos de esgotamento para as amostras com tratamento, sem tratamento (processo tradicional 100°C) e com tratamento processo optimizado são mostrados na tabela 23. O gráfico 44 mostra as curvas de esgotamento para o processo optimizado para quatro corantes em estudo.

Tabela 23 – Comparação do esgotamento máximo dos processos de tingimento.

Corantes	Esgotamento %		
	Sem tratamento (convencional)	Com Tratamento (convencional)	Com Tratamento Optimizado
Directo Orange 3GDL	11.7	97.9	97.4
Ácido Telon MGIW	70.0	97.4	94.8
Remazol Red RB	18.9	92.0	88.2
Levafix Red EBA	48.1	97.2	93.1

O processo de optimização utilizado, no qual se reduziu a temperatura em 30°C e o tempo de tingimento em 25%, além da redução de energia, trouxe consigo óptimos resultados de esgotamento do banho de tingimento para todos os corantes estudados neste processo. A redução do esgotamento, se comparado com o processo convencional (100°C e 120 minutos), foi de 0.5% para o corante directo Sirius 3GDL, 2.7% para o corante ácido Telon MGLW, 4.1% para o Levafix Red EBA e 4.2% para o corante Levafix Red EBA. A diminuição do gradiente de subida para 1°C/min foi o

principal responsável para que a montagem dos corantes ocorresse de uma forma mais suave conforme se pode observar no gráfico 44.

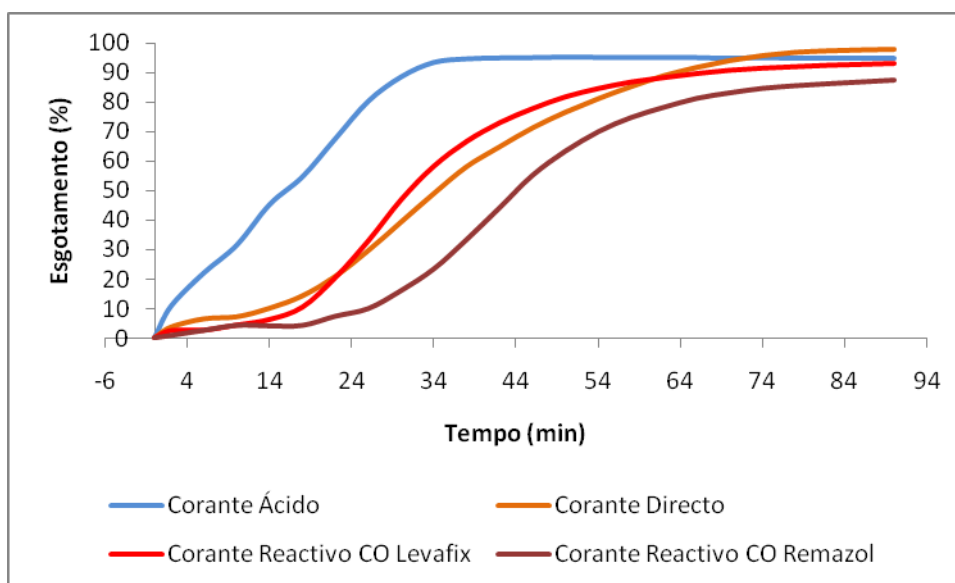


Gráfico 44 – Esgotamento dos vários corantes nos processos otimizados.

Os gráficos 45 a), b) c) e d) mostram o esgotamento do processo de tingimento otimizado (70°C) e do processo convencional realizado à 98°C em amostras de poliamida com tratamento plasmático.

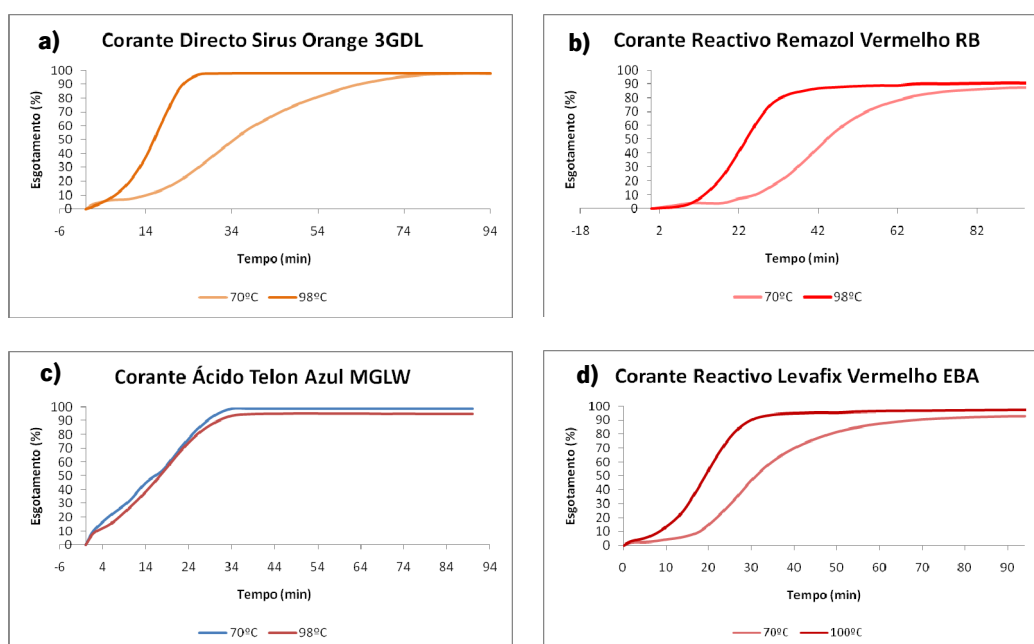


Gráfico 45 – Comparação dos gráficos de esgotamento dos processos de tingimento 70°C e 98°C dos corantes: a) Directo Sirius, b) Reactivo Remazol c) Ácido Telon e d) Reactivo Levafix.

Pelos gráficos obtidos pode-se verificar uma curva de esgotamento muito mais suave para o processo optimizado (70°C com gradiente de 1°C/min) do que para o processo realizado a 100°C. Apesar de se obter um esgotamento um pouco inferior para todos os corantes estudados, através deste novo processo é possível um tingimento a temperaturas inferiores e com menores riscos de manchamentos. A tabela 24 mostra os resultados de solidez à lavagem para as amostras tingidas pelo processo optimizado.

Tabela 24 – Resultados de solidez à lavagem norma ISO 105 C06 – N° A1S - Solidez do tingimento as lavagens domésticas e Industriais

Corante	Amostra	AC	CO	PA	PES	PAC	WO	Alteração da cor
Directo Orange 3GDL	C.T	5	4	5	5	5	4	4
Ácido Telon MGIW	C.T	5	4/5	5	5	5	4/5	4/5
Remazol Red RB	C.T	5	4/5	5	5	5	5	5
Realan	C.T	5	5	5	5	5	5	4/5
Levafix Red EBA	C.T	5	4/5	5	5	5	5	4

Estes resultados mostram que a optimização do processo realizada a temperatura mais baixa e com um tempo de tingimento inferior não prejudicou de maneira alguma a solidez à lavagem dos corantes em estudo.

Foram obtidos ainda resultados excelentes para a propriedade de solidez à fricção tanto a seco quanto a húmido. Todos os resultados foram classificados com cinco na escala de cinzentos.

5 Conclusão

Uma dosagem relativamente baixa, em torno de 2400 W.min/m², é suficiente para aumentar consideravelmente a molhabilidade da fibra de poliamida 6.6, promovendo uma maior e mais rápida absorção do banho de tingimento.

O tratamento plasmático pode ser usado para modificar a superfície da fibra de poliamida 6.6, promovendo um aumento da rugosidade (verificado nas avaliações de SEM e AFM) e também ocasiona modificações a nível químico (análise de FTIR e XPS). Estes resultados reflectem directamente sobre a capacidade de tingimento da fibra, fornecendo mais grupos terminais para ligações com os corantes aniónicos. Os excelentes resultados de solidez à lavagem e à fricção mostram que ocorre uma ligação forte entre o corante e a fibra de poliamida.

A aplicação de corantes reactivos para lã e algodão, directos e ácidos no tecido de poliamida tratado com descarga plasmática DBD mostram melhorias significativas e o esgotamento total do banho de tingimento é facilmente alcançado num período de tempo inferior ao usual.

Após aplicação do tratamento plasmático foi possível verificar que a temperatura do processo de tingimento pode ser reduzida consideravelmente, o efeito sentido após alterações bruscas no pH durante o tingimento é muito inferior ("efeito tampão") e ainda é possível atingir cores mais escuras sem que ocorra a saturação total da fibra.

Desta forma um processo mais económico e ambientalmente correcto pode ser conseguido quando a descarga plasmática DBD é usada como pré tratamento.

Além disso com esta nova tecnologia abrem-se novos horizontes para se tingir a poliamida 6.6 com classes de corantes não convencionais obtendo-se diferentes tonalidades, cores mais intensas sólidas, o que indica uma excelente oportunidade para acrescentar valor a novos produtos têxteis.

De acordo com os resultados obtidos a tecnologia plasmática DBD torna-se uma técnica emergente que pode e deve ser estudada com mais profundidade para poder ser aplicada no tingimento da poliamida industrialmente.



6 Trabalhos Futuros

De acordo com os resultados obtidos nos tingimentos da poliamida 6.6, que foi pré tratada com descarga plasmática DBD, torna-se premente a continuidade deste estudo, para o qual sugere-se os seguintes trabalhos:

- Estudo da cinética do processo de tingimento da poliamida 6.6 (adsorção, difusão, isotermas) após a modificação com a descarga plasmática de dupla barreira dielétrica, de forma a conseguir explicar o mecanismo que ocorre durante este processo.
- Estudo da aplicação da descarga plasmática em misturas de poliamida com fibras naturais como a lã e o algodão, com a finalidade de se proceder a tingimentos em simultâneo.
- Estudo das propriedades electrocinéticas, determinação do potencial Zeta, Ponto Isoelectrónico, Ponto de carga zero, e quantidade de carga na superfície do tecido de poliamida 6.6.
- Estudo mais detalhado com a técnica de XPS – para constatação dos grupos químicos formados na estrutura do tecido de poliamida.
- Estudo do tingimento da poliamida após modificação plasmática à escala industrial, para verificar a uniformidade e reprodutibilidade deste processo.



7 Referências Bibliográficas

- Aala A. A., Maleknia, L., Talebian A. and Shahvazian, M. 2008; *Effect of Corona Discharge on Surface of Leather*, 4th International Textile, Clothing & Design Conference – Magic World of Textiles, October 05th to 08th Dubrovnik, Croatia.
- Allen, E. H., Goldfinger, G. 1972, *The Color of Absorbing Scattering Substrates*, The Color of Fabrics. Journal Applied Polymer Science, v. 16, p. 2973-2982.
- Bae, J. S., Park, J.H., Koh, J. and Kim, S.D. 2006, *Dyeing and fastness properties of a reactive disperse dye on Pet, Nylon, Silk and N/P fabrics*, Fibers and Polymers, Vol.7, No.2, 174-179
- Becker, H. 1920, *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern* 1, 76.
- Becker H. 1923, *Wiss. Veröff. Siemens-Konzern* 3, 243.
- Berns, R. S. 2000, *Billmeyer and Saltzman's Principles of color technology*, 3rd ed. English (New York, USA: John Wiley & Sons).
- Borcia, G., Anderson, C. A., Brown, N.M.D. 2006, *Surface Coating Technology* 12, 335.
- Brito, H.G. 2004, *Estudo da Ozonização de Azo-Corantes Utilizados na Indústria Têxtil*, Dissertação de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Burkinshaw, S. M. 1995, *Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing*, Chapman & hall, 1st Edition.
- Canal, C., Freddy, G., Molina, R., Erra, P., Ricard, A. 2007, *Role of the active Species of Plasmas Involved in the modification of textile materials*, Plasma Processes and Polymers, vol. 4, 445-454.
- Carbona, G. V. 1983, "*Futuro de los Colorantes Reactivos sobre Celulósicas*", Colombia Textil, Medellín, v. 6, n. 70, p. 31-33.
- Carneiro, N., Souto, A.P., Marimba, C.A., Tena, B., Ferreira H., Magalhães, V. 2001, *Dyeability of CORONA treated Fabric*, Journal of Society of Dyers and Colouristics, Vol.117, 298.
- Carneiro, N. 2008, *Apontamentos Teóricos de Radiações nos Acabamentos Têxteis*; Mestrado em Química Têxtil; Universidade do Minho; 2008.
- Carneiro, N.; Souto, A. P.; Nogueira, C.; Madureira, A., Krebs, C., Cooper, S. 2005, Half Bleaching of Cotton Materials using Corona discharge; *Jornal of Natural fibres*; volume 2, n^o 4; page 53-65.
- Casimiro, M. H., Leal, J. P., Gil, H., Castro, C. A. N. 2000, *Análise Calorimétrica aplicada a Polímeros Biológicos*, Parte I: Fundamentos Teóricos pag (29 – 34).
- Chan, C.M 1994, *Polymer Surface Modification and Characterization*. Munich Hanser/Gardner Publications INC., p.285.
- Christie, R. M, Color Chemistry; Royal Society of Chemistry, *Reactive Dyes for textile fibres*, Chapter 8 page 145.
- Cláudia, C., Guaratini, I., Valnice, M., V., Zanoni, B. 2000, *Revisão Corantes Têxteis*, Química Nova, 23.
- Coleman P.B. 1993, *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis* CRC Press, London.

- Comyn, J. 1997, *Adhesion Science*. Cambridge, U.K.: The Royal Society of Chemistry, 149p.
- Guillen, G. 1987, *Fibras de Poliamida*, Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa, 28 - 95.
- Hautefeuille P., Chappuis J. 1881, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)* 92, 80.
- Judd, D. B; Wyszecski, G 1975, *Color in Business, Science and Industry*. 3. Ed. New York, page. 256.
- Kakmaz, M., Puzenat, E., Guillard, C., Herrmann, J.M. 2004, *Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen*, Applied Catalysis B: Environmental, v.51, pp.183-194.
- Lewin, M., Pearce, E.M. *International Fiber Science and Technology*, Marcel Dekker Inc. New York, 71-160.
- Liao, S.K., Ho, Y.C., Chang, P.S. 2000, *Dyeing of nylon 66 with a disperse-reactive dye using supercritical carbon dioxide as the transport medium*, Coloration Technology, Vol. 116, Number 12, pp. 403-407(5).
- Manich, A. M., Maíllo, J., Cayuela, D., Carilla, J., Ussman, M. e Gacén, J. 2008, Effect of the air-jet and the false-twist texturing processes on the termomechanical behavior of polyamide 6.6 yarns, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 93, 3, 921–926.
- Manley T. C. 1943, *Trans. Electrochem. Soc.* 84, 83.
- Marimba, A., Carneiro, N., Souto, A. P.1998, *Tratamento plasma e Corona sobre materiais têxteis*, Nova Têxtil n° 47, pag. 44.
- Mark, H. F. 1992, *Man Made Fibers*, Interscience Publisher, 2nd Vol., New York.
- Marmur, A. 1996, *Equilibrium Contact Angles: Theory and Measurement. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 116, p. 55-61
- Mirabela, F. M. 1985, *International reflection spectroscopy*, Applied Spectroscopy, v. 21, p. 45 – 178.
- Miranda, T. M. 2001, *Modificação do poli(álcool de vinilo) via fotoquímica*. Dissertação de doutoramento, Escola de Engenharia, Universidade do Minho.
- Minolta, 1993, *Precise Color Communication: Color Control from Perception to Instrumentation*. Osaka: Minolta Manual Técnico.
- Minolta, 1998, *Precise color communication - color control from perception to instrumentation*. Japan: Minolta Co., Ltd., page 59.
- Morent, R., Geyter, N., Verschuren, J., Clerck, K., Kiekens, P., Leys, C. 2007, *Non-thermal plasma treatment of textiles*, Ghent University – Faculty of Engineering – Department of Applied Physics – Research Unit Plasma Technology (RUPT) – Received 18 October 2007; accepted in revised form 13 December 2007;
- Morent, R., Geyter, N., Leys, C., Gengembre, L., Payen, E. 2007, *Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure*, Surface and Coating Technology, vol. 201, Issue 18, Pag. 7847-7854.
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bombem K. D. 1992, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, edited by J. Chastain, Perkin Elmer Co.

- Huang, N., Wang, J. 2009, *A TGA-FTIR study on the effect of CaCO₃ on the thermal degradation of EBA copolymer*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 84, Issue 2, March, Pag. 124-130.
- Nie, H. Y., Walzak, M. J., McIntyre, N. S., El Sherik, A. M. 1997, *Application of Lateral Force Imaging to Enhance Topographic Features of Polypropylene film and Photo-cured*, Polymer, v.38, n.14, p.3581-3589.
- Nunn, D. M. 1979, *Dyeing of Synthetic - Polymer and Acetate Fibers*, Dyers, Company Publications Trust, West Yorkshire.
- Ohring, M. 1991, *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press USA.
- Oktem, T., Seventek, N., Ayhan, H., Piskin, E. 2000, *Modification of Polyester and Polyamide Fabrics by Different in Situ Plasma Polymerization Methods*, Turk J Chem. 24 pp. 275 – 285.
- Otto, M., P. 1929, *Bull. Soc. Franc. . Electr.* 9, 129.
- Pappas, D., Bujanda, A., Derek Demaree, J., Hirvonen, J.K., Kosik W., Jensen, R., McKnight, S. 2006, *Surface modification of polyamide fibers and films using atmospheric plasmas Surface and Coating technology*. Vol. 201 Pag. 4384-4388.
- Patent: PCT/PT/04/000008- May (2004), Continuous and semi-continuous treatment of textile materials integrating Corona discharge.
- Polak, L., S., Lebedev, Y. A. 1998, *Plasma Chemistry*, Publicado na ciência Internacional de Cambridge; Maio 1998; Páginas 89 – 160; IBSN 1-898326-22-3.
- Poletti G., Orsini F., Raffaele-Addamo, A., Riccardi C., Selli E. 2003, *Cold plasma treatment of PET fabrics: AFM surface morphology characterization*, Applied Surface Science 219 (311-316).
- Rakowski, W. 1997, *Plasma treatment of wool today. Part 1 – Fibre properties, spinning and shrinkproofing*, JSDC Volume 113.
- Rakowski, W 1989, *Plasma Modification of Wool Under Industrial Conditions*, Melliand Textilberichte, vol. 70, pp. 780-785.
- Reimschuessel, H.K. 1989, *Polyamide Fibers* In: Handbook of Fiber Chemistry.
- Rocha Gomes, J. I. N. 2007, *Tingimento e Ultimação I-Curso* Química da Qualidade - Universidade do Minho - Mestrado de Química Têxtil.
- Roth, J. R. 1995, *Industrial Plasma Engineering – Principles*, Volume 1; Publicado no Instituto de Física de Bristol e Filadélfia, ISBN 0-75030318-2.
- Rosa, J. M. 2003, *Determinação da Cinética de um tingimento de Poliamida: um exemplo de como tomar acções preventivas*, Revista Química Têxtil”; n° 72.
- Rost, F. 1995, *Fluorescence microscopy (Volume II)*. Sidney: Cambridge University Press
- Ruchser, T. 2004, Poliamida fibra versátil e utilizada para diversas aplicações, Química Têxtil n° 74, pag 60 -62.
- Sabbatini, L., Zambonin, P., G. 1993, Surface Characterization of Advanced Polymers VCH, Weinheim, pag. 6.

- Samoilovich, V. G., Gibalov, V., Kozlov, K., V. 1997, *Physical Chemistry of the Barrier Discharge* (J. P. F. Conrads and F. Leipold, eds.), DVS-Verlag, Düsseldorf (Original Russian version: Moscow State University, 1989).
- Sanches, J. C. 2004, *As aplicações do plasma nos processos têxteis de tingimento e acabamento 1ª parte - Fibras naturais*, Química Têxtil - n.º 77/dez.04
- Shishoo, R 2007, *Plasma technologies for textiles*, Woodhead Publishing Limited in association with The Textile Institute, Cambridge.
- Silva, C. M. P. 2002, *Tratamento Alcalino e Enzimático de Fibras Sintéticas*, Dissertação de mestrado; Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho.
- Silva Sá, P. M. O. 2002, *Tingimento da Poliamida 6 e 6.6 com Corantes Reactivo*, Departamento de Engenharia Têxtil Universidade do Minho
- Socrates, G. 1998, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Willey & Sons Ltd, paginas. 9-11.
- Soleimani, A.G., Taylor, J.A. 2006, *Dyeing of nylon with reactive dyes: The effect of changes in dye structure on the dyeing of nylon with reactive dyes*, *Dyes and Pigments*, Vol. 68, Issues 2-3, Pag. 109 - 117.
- Souto, A. P., Carneiro, N., Knott, J. 1996, *Influence du Traitement CORONA dans la Cuticule du Cotton*, 17º Congress IFATCC, Vienne, Austria.
- Sparavigna, A., *Plasma Treatment advantages for textile*, Dipartimento di Fisica, politecnico di Torino Corso Duca Abruzzi 24, Torino, Italy
- Stegmaier, T., Dinkelmann, A., Von Arnim, V., Rau, A. 2007, *Plasma Technology for textile. CAP 5: Corona and dielectric barrier discharge plasma treatment of textile for technical applications* CRC Press LLC.
- Stevens M.P. 1999, *Polymer Chemistry – An Introduction*. Oxford University Press, New York, 263-264.
- Ulrich, K. 2003, *Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, N.º. 1.
- Vladimir A. B., Victor, M. E. 1994, *Differential Scanning Calorimetry of Polymers* Physicas, Chemistry, Analysis, Technology, Ellis horwood Limited, pag.1 – 4.
- Vonesch C., Aguet F., Vonesch J.-L. & Unser M. 2006, *The Colored Revolution of Bioimaging*. IEEE Signal Processing Magazine. 23 (3): 20-31.
- Yip, J., Chan, K., Sin, K., Lau, K. 2004, *Comprehensive study of polymer fiber surface modifications Part 2: low temperatura oxygen-plasma treatment*, Polymer International vol. 53: 634-639.
- Yip, J., Chan, K, Sin, KM, Lau, KS 2002a, *Study of physic-chemical surface treatments on dyeing properties of polyamides. Part 1: Effect of tetrafluoromethane low temperature plasma* in Coloration Technology, Vol. 118, Number 1, pp. 26-30(5).
- Yip, J., Chan, K., Sin, K.M., Lau, K.S. 2002b *Study of physic-chemical surface treatments on dyeing properties of polyamides. Part 2: "Effect of UV excimer laser irradiation"* Coloration Technology .Vol. 118, Number 1, pp. 31-34).

Wakida, T., Cho, S., Choi, S., Tokino, S., and Lee, M., 1998, *Effect of Low Temperature Plasma Treatment on Color of Wool and Nylon 6 Fabrics Dyed with Natural Dyes*, *Textile Res. J.* 68(11), 848-853.

Warburg E. and Leitha G. 1909, *Ann. Physik* (4) 28, 313.

Warburg E. 1904, *Ann. Physik* (4) 13, 464.

Warburg E. 1925, *Z. Tech. Phys.* 6, 625.

Wilfred Ingamells 1993, *Color for textiles, A user's handbook* 1993, Society of Dyers and Colorists.

Zanoni, M.V.B., Carneiro, P., 2001, *Corantes têxteis e meio-ambiente*, *Ciência Hoje*, v.29, n.174, pp. 61-64.



8 Anexos

Anexo 1- Cálculo da Uniformidade – Amostras Individuais

Corante Reactivo Levafix Red EBA

AMOSTRA 1 - LOTE 1

AMOSTRA 1	L *	a*	b*	CieLab
AM101P1	52.6	60.3	-1.47	0.18
AM102P1	52.4	60.43	-1.48	0.23
AM103P1	52.65	60.39	-1.65	0.08
AM104P1	52.57	60.29	-1.64	0.09
AM105P1	52.43	60.85	-1.49	0.51
AM106P1	52.17	60.56	-1.41	0.49
AM107P1	53.03	60.08	-2.05	0.69
AM108P1	52.72	60.15	-1.82	0.34
Média	52.57	60.38	-1.63	0.33

AMOSTRA 2 - LOTE 1

AMOSTRA 2	L *	a*	b*	CieLab
AM201P1	52.96	60.06	-2.02	0.56
AM202P1	52.96	60.05	-2.03	0.57
AM203P1	52.47	60.06	-1.71	0.27
AM204P1	52.84	60.18	-1.84	0.33
AM205P1	52.05	60.6	-1.14	0.81
AM206P1	52.59	60.36	-1.69	0.06
AM207P1	52.66	60.31	-1.6	0.10
AM208P1	52.16	60.78	-1.36	0.71
Média	52.59	60.30	-1.67	0.43

AMOSTRA 3 - LOTE 1

AMOSTRA 3	L *	a*	b*	CieLab
AM301P1	52.62	60.98	-1.53	0.69
AM302P1	52.38	60.92	-1.38	0.46
AM303P1	51.9	61.8	-1.1	0.65
AM304P1	51.73	61.45	-0.74	0.61
AM305P1	52.16	60.84	-1.33	0.39
AM306P1	51.87	61.13	-0.99	0.27
AM307P1	51.97	61.31	-1.04	0.20
AM308P1	52	61.03	-1.15	0.17
Média	52.08	61.18	-1.16	0.43

AMOSTRA 4 - LOTE 1

AMOSTRA 4	L *	a*	b*	CieLab
AM401P1	53.46	60.65	-1.35	0.84
AM402P1	52.64	60.57	-1.6	0.19
AM403P1	52.14	60.97	-1.12	0.67
AM404P1	52.7	60.6	-1.69	0.24
AM405P1	51.99	61.1	-0.95	0.92
AM406P1	52.63	60.77	-1.5	0.05
AM407P1	52.59	60.8	-1.59	0.14
AM408P1	52.94	60.29	-2.1	0.81
Média	52.64	60.72	-1.49	0.48

AMOSTRA 5 - LOTE 1

AMOSTRA 5	L *	a*	b*	CieLab
AM101P1	52.07	61.23	-1.81	0.90
AM102P1	52.6	60.8	-1.25	0.40
AM103P1	53.34	60.07	-2.08	0.97
AM104P1	52.74	60.55	-1.55	0.10
AM105P1	52.41	60.71	-1.24	0.47
AM106P1	52.94	60.4	-1.65	0.33
AM107P1	52.67	60.72	-1.45	0.18
AM108P1	52.88	60.58	-1.77	0.25
Média	52.71	60.63	-1.60	0.45

AMOSTRA 1 - LOTE 2

AMOSTRA 1	L *	a*	b*	CieLab
AM101P2	52.76	60.16	-1.47	0.11
AM102P2	52.61	60.36	-1.39	0.20
AM103P2	52.86	60.2	-1.48	0.16
AM104P2	52.36	60.52	-1.16	0.57
AM105P2	52.95	60.1	-1.8	0.39
AM106P2	52.6	60.33	-1.46	0.15
AM107P2	52.82	60.16	-1.71	0.23
AM108P2	52.71	60.11	-1.71	0.23
Média	52.71	60.24	-1.52	0.26

AMOSTRA 2 - LOTE 2

AMOSTRA 2	L *	a*	b*	CieLab
AM201P2	52.9	60.21	-1.64	0.15
AM202P2	53.38	59.88	-2.12	0.65
AM203P2	52.66	60.21	-1.54	0.34
AM204P2	52.43	60.44	-1.42	0.66
AM205P2	53.01	60.08	-1.92	0.19
AM206P2	52.75	60.19	-1.67	0.19
AM207P2	53.03	60.07	-2	0.27
AM208P2	53.02	59.98	-1.87	0.22
Média	52.90	60.13	-1.77	0.33

AMOSTRA 3 - LOTE 2

AMOSTRA 3	L *	a*	b*	CieLab
AM301P2	52.93	60.1	-1.75	0.11
AM302P2	53.14	59.98	-1.85	0.36
AM303P2	52.84	60.2	-1.58	0.12
AM304P2	52.98	60.28	-1.64	0.15
AM305P2	53.07	60.12	-1.79	0.22
AM306P2	52.39	60.35	-1.44	0.58
AM307P2	52.88	60.29	-1.71	0.11
AM308P2	52.85	60.12	-1.75	0.09
Média	52.89	60.18	-1.69	0.22

AMOSTRA 4 - LOTE 2

AMOSTRA 4	L *	a*	b*	CieLab
AM401P2	53.12	59.85	-1.84	0.15
AM402P2	53.14	59.74	-1.58	0.33
AM403P2	52.88	60.05	-1.74	0.45
AM404P2	53.27	59.93	-1.94	0.25
AM405P2	53.17	59.22	-2.17	0.57
AM406P2	53.12	59.81	-1.94	0.10
AM407P2	53.08	59.59	-1.93	0.14
AM408P2	53.32	59.57	-2.12	0.32
Média	53.14	59.72	-1.91	0.29

AMOSTRA 5 - LOTE 2

AMOSTRA 5	L *	a*	b*	CieLab
AM101P2	52.85	60.41	-1.58	0.32
AM102P2	52.72	60.43	-1.71	0.29
AM103P2	52.78	59.91	-1.71	0.27
AM104P2	52.8	59.93	-1.86	0.25
AM105P2	52.41	60.66	-1.39	0.75
AM106P2	52.95	60.17	-1.96	0.23
AM107P2	53.16	59.76	-2.18	0.67
AM108P2	52.84	60.08	-1.85	0.12
Média	52.81	60.17	-1.78	0.36

AMOSTRA 1 - LOTE 3

AMOSTRA 1	L *	a*	b*	CieLab
AM101P3	52.02	61.29	-1.57	0.34
AM102P3	52.02	61.04	-0.96	0.39
AM103P3	52.25	61.39	-1.53	0.31
AM104P3	52.36	61.11	-1.74	0.54
AM105P3	52.09	61.38	-0.97	0.33
AM106P3	52.21	61.29	-1.15	0.13
AM107P3	52.19	61.29	-1.16	0.12
AM108P3	52.08	61.24	-1.03	0.25
Média	52.15	61.25	-1.26	0.30

AMOSTRA 2 - LOTE 3

AMOSTRA 2	L *	a*	b*	CieLab
AM201P3	52.17	61.26	-1.08	0.11
AM202P3	52.16	61.13	-1.03	0.17
AM203P3	52.07	61.38	-1.09	0.22
AM204P3	52.08	61.28	-1.06	0.17
AM205P3	52.18	61.38	-1.23	0.18
AM206P3	52.1	61.14	-1.13	0.11
AM207P3	52.08	61.14	-1.15	0.12
AM208P3	52.54	60.92	-1.66	0.67
Média	52.17	61.20	-1.18	0.22

AMOSTRA 3 - LOTE 3

AMOSTRA 3	L *	a*	b*	CieLab
AM301P3	51.62	62.01	-1.11	0.59
AM302P3	51.9	61.64	-0.9	0.25
AM303P3	52.23	61.72	-0.99	0.14
AM304P3	52.42	61.52	-1.36	0.48
AM305P3	52.33	61.63	-1.1	0.24
AM306P3	52.31	61.64	-1.12	0.23
AM307P3	52.13	61.6	-1	0.09
AM308P3	51.89	61.7	-0.72	0.38
Média	52.10	61.68	-1.04	0.30

AMOSTRA 4 - LOTE 3

AMOSTRA 4	L *	a*	b*	CieLab
AM401P3	53.06	60.27	-1.87	0.50
AM402P3	52.99	60.28	-1.94	0.50
AM403P3	52.7	60.69	-1.55	0.15
AM404P3	52.68	60.61	-1.75	0.17
AM405P3	52.5	60.7	-1.41	0.35
AM406P3	52.72	60.65	-1.42	0.21
AM407P3	52.69	60.66	-1.41	0.22
AM408P3	52.66	60.59	-1.45	0.18
Média	52.75	60.56	-1.60	0.28

AMOSTRA 5 - LOTE 3

AMOSTRA 5	L *	a*	b*	CieLab
AM101P3	52.04	61.25	-0.86	0.43
AM102P3	52.51	60.68	-1.41	0.50
AM103P3	51.84	61.35	-0.87	0.60
AM104P3	52.46	61.03	-1.03	0.23
AM105P3	52.41	61.04	-1.05	0.18
AM106P3	52.33	60.73	-1.25	0.30
AM107P3	52.24	60.86	-1.17	0.13
AM108P3	52.19	60.87	-1.21	0.16
Média	52.25	60.98	-1.11	0.32

Corante Directo Sirius Orange 3GDL

AMOSTRA 1 - LOTE 1

AMOSTRA 1	L *	a*	b*	CieLab
AM101P1	65.07	41.43	70.74	0.38
AM102P1	65.08	41.41	70.71	0.39
AM103P1	65.08	41.4	70.81	0.44
AM104P1	65.4	41.01	70.16	0.99
AM105P1	64.42	42.24	70.62	0.69
AM106P1	64.43	42.23	70.58	0.67
AM107P1	64.43	42.22	70.56	0.66
AM108P1	64.94	41.76	70.57	0.10
Média	64.86	41.71	70.59	0.54

AMOSTRA 2 - LOTE 1

AMOSTRA 2	L *	a*	b*	CieLab
AM201P1	64.43	41.62	70.34	0.35
AM202P1	64.64	41.55	69.75	0.31
AM203P1	64.66	41.56	70.41	0.35
AM204P1	64.83	41.42	70.33	0.35
AM205P1	64.55	41.51	69.65	0.42
AM206P1	64.79	41.24	69.9	0.37
AM207P1	64.72	41.5	70.05	0.10
AM208P1	64.37	41.79	70.06	0.37
Média	64.62	41.52	70.06	0.33

AMOSTRA 3 - LOTE 1

AMOSTRA 3	L *	a*	b*	CieLab
AM301P1	64.31	42.35	70.54	0.78
AM302P1	64.74	41.61	70.4	0.41
AM303P1	64.75	41.61	70.36	0.45
AM304P1	64.67	41.85	71.17	0.41
AM305P1	64.27	41.4	71.2	0.66
AM306P1	65.21	41.47	70.93	0.60
AM307P1	64.99	41.13	70.93	0.67
AM308P1	64.46	42.25	70.77	0.58
Média	64.68	41.71	70.79	0.57

AMOSTRA 4 - LOTE 1

AMOSTRA 4	L *	a*	b*	CieLab
AM401P1	65.59	40.92	70.99	0.38
AM402P1	65.25	41.17	71.28	0.58
AM403P1	65.72	40.62	71.13	0.70
AM404P1	65.36	40.94	70.54	0.21
AM405P1	65.55	40.64	70.33	0.60
AM406P1	64.87	41.38	70.62	0.59
AM407P1	65.2	41.63	70.29	0.74
AM408P1	65.27	41.1	70.6	0.16
Média	65.35	41.05	70.72	0.49

AMOSTRA 5 - LOTE 1

AMOSTRA 5	L *	a*	b*	CieLab
AM101P1	65.2	40.68	69.77	0.87
AM102P1	64.45	41.42	69.43	0.36
AM103P1	64.86	41.08	69.89	0.38
AM104P1	65.1	40.96	70.17	0.75
AM105P1	64.47	41.77	69.7	0.46
AM106P1	64.32	41.54	69.53	0.42
AM107P1	64.42	41.61	69.74	0.35
AM108P1	64.31	41.67	69.55	0.50
Média	64.64	41.34	69.72	0.51

AMOSTRA 1 - LOTE 2

AMOSTRA 1	L *	a*	b*	CieLab
AM101P2	64.83	40.92	69.08	0.20
AM102P2	64.93	41.01	69.43	0.18
AM103P2	65.11	40.72	69.17	0.36
AM104P2	65.06	40.8	69	0.28
AM105P2	64.86	40.9	69.14	0.15
AM106P2	64.35	41.4	69.34	0.68
AM107P2	65.08	40.83	69.43	0.30
AM108P2	64.73	41.13	69.43	0.27
Média	64.87	40.96	69.27	0.30

AMOSTRA 2 - LOTE 2

AMOSTRA 2	L *	a*	b*	CieLab
AM201P2	64.93	41.42	70.29	0.47
AM202P2	64.52	41.7	70.22	0.22
AM203P2	64.05	42.17	69.99	0.77
AM204P2	64.4	41.86	70.21	0.34
AM205P2	65.01	41.19	69.8	0.67
AM206P2	64.54	41.67	70.15	0.16
AM207P2	65.14	41.92	69.34	0.88
AM208P2	64.67	41.72	70.34	0.30
Média	64.66	41.71	70.04	0.48

AMOSTRA 3 - LOTE 2

AMOSTRA 3	L *	a*	b*	CieLab
AM301P2	64.38	41.81	69.26	0.47
AM302P2	64.29	41.79	69.72	0.50
AM303P2	64.42	41.8	69.57	0.38
AM304P2	64.36	41.72	69.55	0.36
AM305P2	65.14	40.96	69.31	0.76
AM306P2	64.48	41.61	69.88	0.42
AM307P2	64.73	41.27	69.3	0.31
AM308P2	65.15	40.88	69.44	0.80
Média	64.62	41.48	69.50	0.50

AMOSTRA 4 - LOTE 2

AMOSTRA 4	L *	a*	b*	CieLab
AM401P2	65.04	40.78	70.27	0.64
AM402P2	65.19	40.72	69.56	0.16
AM403P2	64.53	41.22	70.12	0.85
AM404P2	65.14	40.69	69.64	0.11
AM405P2	65.02	40.67	69.12	0.52
AM406P2	64.92	40.72	69.64	0.15
AM407P2	65.14	40.63	69.55	0.18
AM408P2	65.48	40.71	69.14	0.65
Média	65.06	40.77	69.63	0.41

AMOSTRA 5 - LOTE 2

AMOSTRA 5	L *	a*	b*	CieLab
AM101P2	63.74	42.29	69.24	0.83
AM102P2	64.07	42.28	70.21	0.59
AM103P2	63.85	42.24	69.81	0.51
AM104P2	64.32	41.87	70.25	0.48
AM105P2	64.36	41.71	69.52	0.36
AM106P2	64.91	41.91	70.14	0.75
AM107P2	64.39	41.67	69.51	0.40
AM108P2	64.42	41.49	69.54	0.53
Média	64.26	41.93	69.78	0.55

AMOSTRA 1 - LOTE 3

AMOSTRA 1	L *	a*	b*	CieLab
AM101P3	65.14	41.4	70.74	0.31
AM102P3	64.87	41.59	70.57	0.08
AM103P3	64.62	41.93	70.59	0.46
AM104P3	64.54	41.8	70.14	0.66
AM105P3	64.83	41.56	70.67	0.07
AM106P3	65.22	41.26	70.69	0.45
AM107P3	64.84	41.65	70.96	0.34
AM108P3	65.1	41.31	70.75	0.34
Média	64.90	41.56	70.64	0.34

AMOSTRA 2 - LOTE 3

AMOSTRA 2	L *	a*	b*	CieLab
AM201P3	65.24	40.37	69.96	0.57
AM202P3	65.09	40.38	69.57	0.73
AM203P3	64.93	41.06	70.39	0.35
AM204P3	65.08	40.78	70.18	0.13
AM205P3	64.23	41.05	69.9	0.84
AM206P3	65.39	40.59	70.19	0.47
AM207P3	65.11	41.52	70.69	0.88
AM208P3	65.06	41.18	70.03	0.33
Média	65.02	40.87	70.11	0.54

AMOSTRA 3 - LOTE 3

AMOSTRA 3	L *	a*	b*	CieLab
AM301P3	65.2	41.57	70.3	0.73
AM302P3	64.81	41.22	71.14	0.73
AM303P3	64.85	41.27	70.68	0.54
AM304P3	64.33	41.95	71.19	0.61
AM305P3	64.46	41.74	70.59	0.17
AM306P3	64.25	42.32	70.1	0.89
AM307P3	64.59	41.78	70.46	0.22
AM308P3	64.32	42.11	70.99	0.55
Média	64.60	41.75	70.68	0.56

AMOSTRA 4 - LOTE 3

AMOSTRA 4	L *	a*	b*	CieLab
AM401P3	64.1	42.54	70.74	0.56
AM402P3	64.61	42.15	70.74	0.40
AM403P3	63.91	42.72	70.84	0.77
AM404P3	64.03	41.85	71.55	0.66
AM405P3	64.45	41.96	71.2	0.27
AM406P3	64.41	42.16	71.04	0.12
AM407P3	64.5	41.67	70.97	0.46
AM408P3	64.5	41.67	70.94	0.46
Média	64.31	42.09	71.00	0.46

AMOSTRA 5 - LOTE 3

AMOSTRA 5	L *	a*	b*	CieLab
AM101P3	64.34	41.89	71.02	0.47
AM102P3	64.28	42.97	71.13	1.04
AM103P3	64.53	42.58	70.98	0.68
AM104P3	64.76	42.01	72.02	0.68
AM105P3	64.77	41.52	71.3	0.52
AM106P3	64.5	42.05	71.47	0.20
AM107P3	64.91	41.61	71.6	0.55
AM108P3	65.11	41.54	71.26	0.67
Média	64.65	42.02	71.35	0.60

Anexo 2- Cálculo da Repetitividade – Amostras Individuais

Cálculo Repetitividade – Reactivo Levafix EBA					
Coordenadas		L	a	B	DELTA E
Partida 1	Amostra 1	52.57	60.38	-1.63	0.29
	Amostra 2	52.59	60.30	-1.67	0.39
	Amostra 3	52.08	61.18	-1.16	0.78
	Amostra 4	52.64	60.72	-1.49	0.14
	Amostra 5	52.71	60.63	-1.60	0.21
	Média	52.52	60.64	-1.51	0.36
Partida 2	Amostra 1	52.71	60.24	-1.52	0.32
	Amostra 2	52.90	60.13	-1.77	0.06
	Amostra 3	52.89	60.18	-1.69	0.10
	Amostra 4	53.14	59.72	-1.91	0.48
	Amostra 5	52.81	60.17	-1.78	0.12
	Média	52.89	60.09	-1.73	0.21
Partida 3	Amostra 1	52.15	61.25	-1.26	0.18
	Amostra 2	52.17	61.20	-1.18	0.15
	Amostra 3	52.10	61.68	-1.04	0.61
	Amostra 4	52.75	60.56	-1.60	0.83
	Amostra 5	52.25	60.98	-1.11	0.21
	Média	52.29	61.13	-1.24	0.39
Cálculo Repetitividade – Directo Sirius Orange 3GDL					
Coordenadas		L	a	B	DELTA E
Partida 1	Amostra 1	64.86	41.71	70.59	0.33
	Amostra 2	64.62	41.52	70.06	0.38
	Amostra 3	64.68	41.71	70.79	0.50
	Amostra 4	65.35	41.05	70.72	0.75
	Amostra 5	64.64	41.34	69.72	0.69
	Média	64.83	41.47	70.38	0.53
Partida 2	Amostra 1	64.87	40.96	69.97	1.01
	Amostra 2	64.66	41.71	70.04	0.57
	Amostra 3	64.60	41.75	70.68	0.08
	Amostra 4	64.31	42.09	71.00	0.63
	Amostra 5	64.65	42.02	71.35	0.80
	Média	64.62	41.71	70.61	0.62
Partida 3	Amostra 1	64.90	41.56	70.64	0.25
	Amostra 2	65.02	40.87	70.11	1.07
	Amostra 3	64.60	41.75	70.68	0.15
	Amostra 4	64.31	42.09	71.00	0.63
	Amostra 5	64.65	42.02	71.35	0.70
	Média	64.70	41.66	70.76	0.56

Anexo 3- Cálculo da Diferença de Cor após teste de degradação da cor (Q.U.V)

Estudo da solidez à Luz				
Corantes Levafix Red EBA - Com Tratamento				
Amostra	L	a	b	DE
Padrão	52.69	58.75	-2.45	0
2h	52.05	58.36	-1.88	0.94
4h	53.4	57.48	-2.94	1.54
8h	53.15	56.96	-2.66	1.86
12h	53.87	56.27	-2.87	2.78
24h	53.57	54.59	-3.25	4.33
48h	56.75	54.69	-3.96	5.94

Estudo da solidez à Luz				
Corantes Levafix Red EBA - Sem Tratamento				
Amostra	L	A	B	DE
Padrão	60.49	49.97	-5.82	0
2h	60.44	49.52	-5.71	0.47
4h	60.81	49.19	-5.79	0.84
8h	60.61	48.47	-5.61	1.52
12h	61.28	47.97	-5.59	2.16
24h	61.58	46.29	-5.85	3.84
48h	62.58	45.15	-5.49	5.26

Estudo da solidez à Luz				
Corantes Orange3GDL - Com Tratamento				
Amostra	L	a	b	DE
Padrão	64.92	38.72	66.39	0
2h	64.05	39.44	64.35	2.33
4h	63.33	39.5	64.28	2.75
8h	62.49	39.38	62.96	4.26
12h	62.05	39.22	61.85	5.39
24h	62.55	38.97	60.97	5.92
48h	61.88	39.25	60.82	6.37

Estudo da solidez à Luz				
Corantes Orange3GDL - Sem Tratamento				
Amostra	L	A	B	DE
Padrão	75.72	24.95	50.05	0
2h	75.38	24.3	49.18	1.14
4h	74.76	24.75	48.67	1.69
8h	74.43	24.63	46.85	3.47
12h	74.09	24.72	46.1	4.28
24h	73.97	24.74	44.84	5.50
48h	74.22	24.61	44.05	6.19

Estudo da solidez à Luz				
Corantes Directo Blue - Com Tratamento				
Amostra	L	a	b	DE
Padrão	32.99	-2.62	-24.92	0
2h	32.33	-2.14	-24.34	1.00
4h	33.41	-1.68	-24.35	1.18
8h	33.33	-0.34	-24.28	2.39
12h	32.78	0.57	-23.44	3.52
24h	33.83	2.11	-22.46	5.40
48h	33.75	2.52	-21.13	6.43

Estudo da solidez à Luz				
Corantes Directo Blue - Sem Tratamento				
Amostra	L	A	B	DE
Padrão	52.64	-6.2	-23.97	0
2h	52.32	-5.98	-23.82	0.42
4h	52.17	-5.02	-23.51	1.35
8h	52.5	-3.73	-22.81	2.73
12h	52.55	-2.61	-22.44	3.90
24h	53.55	-1.18	-21.26	5.78
48h	54.06	-0.69	-20.1	6.88

Estudo da solidez à Luz				
Corantes Directo Violet RL- Com Tratamento				
Amostra	L	A	b	DE
Padrão	35.62	35.09	-27.55	0
2h	35.81	33.96	-27.48	1.15
4h	35.88	34.29	-27.19	0.91
8h	35.64	34.77	-27.52	0.32
12h	35.8	34.8	-27.28	0.44
24h	36.24	34.17	-27.39	1.12
48h	36.42	36.2	-27.02	1.47

Estudo da solidez à Luz				
Corantes Directo Violet RL - Sem Tratamento				
Amostra	L	a	b	DE
Padrão	47.65	31.21	-26.09	0
2h	47.65	30.2	-25.88	1.03
4h	47.45	30.96	-25.92	0.36
8h	47.63	30.21	-25.37	1.23
12h	48.2	31.22	-25.59	0.74
24h	48.36	30.29	-25.68	1.23
48h	48.98	31.64	-25.5	1.52

Estudo da solidez à Luz				
Corante Realan Blue EHF - Com Tratamento				
Amostra	L	A	b	DE
Padrão	46.97	-1.95	-33.91	0
2h	47.04	-0.87	-34.07	1.09
4h	47.87	-1.11	-33.6	1.27
8h	47.79	-0.76	-33.28	1.58
12h	48.43	-0.9	-33.04	2.00
24h	48.37	-1.16	-32.19	2.35
48h	47.17	-1.39	-31.32	2.66

Estudo da solidez à Luz				
Corante Realan Blue EHF - Sem Tratamento				
Amostra	L	A	b	DE
Padrão	53.83	-0.35	-35.59	0
2h	54.08	-0.2	-34.96	0.69
4h	53.99	0.01	-35.24	0.53
8h	54.33	0	-34.84	0.97
12h	54.73	-0.12	-34.45	1.47
24h	55.01	-0.1	-34.08	1.93
48h	55.18	-0.31	-33.7	2.32

Estudo da solidez à Luz				
Corante Ácido Blue MGLW - Com Tratamento				
Amostra	L	a	b	DE
Padrão	58.39	-10.71	-44.17	0
2h	58.1	-10.76	-43.71	0.55
4h	58.47	-10.95	-43.54	0.68
8h	58.36	-10.74	-43.26	0.91
12h	58.43	-10.84	-43.49	0.69
24h	58.35	-10.61	-43.24	0.94
48h	58.33	-10.71	-43.17	1.00

Estudo da solidez à Luz				
Corante Ácido Blue MGLW- Sem Tratamento				
Amostra	L	A	b	DE
Padrão	65.66	-11.28	-36.47	0
2h	65.42	-11.37	-35.75	0.76
4h	65.46	-11.33	-35.91	0.60
8h	65.48	-11.27	-35.75	0.74
12h	65.77	-11.34	-35.53	0.95
24h	65.83	-11.18	-35.54	0.95
48h	65.81	-11.93	-35.48	1.19

Estudo da solidez à Luz				
Corante Remazol Red RB- Com Tratamento				
Amostra	L	a	b	DE
Padrão	48.71	57.1	-4.73	0
2h	49.93	53.92	-4.08	3.47
4h	50.63	52.89	-4.78	4.63
8h	52.83	49.13	-4.55	8.97
12h	53.9	46.77	-4.74	11.56
24h	58.85	48.32	-4.98	13.42
48h	62.94	43.31	-4.55	19.82

Estudo da solidez à Luz				
Corante Remazol Red RB - Sem Tratamento				
Amostra	L	a	b	DE
Padrão	61.54	44.09	-9.8	0
2h	62.29	41.33	-8.94	2.99
4h	62.4	40.85	-9.08	3.43
8h	63.71	38.18	-8.43	6.44
12h	64.98	36.99	-8.09	8.07
24h	66.88	32.15	-7.92	13.21
48h	68.72	29.61	-7.54	16.32